



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OPERACIÓN DE UNA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN PARA EL TRATAMIENTO
INTEGRAL DE AGUA DE MANANTIAL EN EL VALLE DE TULA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
DANIEL SÁNCHEZ SEGURA

DIRECTOR DE TESIS
DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHAVEZ MEJÍA



Cd. Universitaria, D. F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente:	Mtra. María Rafaela Gutiérrez Lara
Vocal:	Dr. Néstor Noé López Castillo
Secretario:	Dra. Alma Concepción Chávez Mejía
1er Suplente:	Dr. Martín Rivera Toledo
2° Suplente:	Dra. Marisela Bernal González

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Bioprocesos, Instituto de Ingeniería,
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesora de tesis

Dra. Alma Concepción Chávez Mejía

Supervisor técnico

Dr. Francisco José Torner Morales

Sustentante

Daniel Sánchez Segura

Agradecimientos

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*. Fue un honor ser su estudiante.

A los profesores de la *Facultad de Química*, por la excelente formación que recibí de cada uno de ellos.

Al *Instituto de Ingeniería*, por permitirme hacer uso de sus recursos e instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis colegas del *Grupo de Tratamiento y Reúso*, ya que este proyecto no podría haberse llevado a cabo sin su esfuerzo y colaboración. Quisiera hacer una mención especial para el Dr. Francisco José Torner Morales, la Dra. Alma Concepción Chávez Mejía, el Dr. Juan Carlos Durán Álvarez, el Q. Abraham Chávez Velasco y el Ing. Q. Carlos Isaac Barrios Alvarado, cada uno de ellos hizo contribuciones imprescindibles a esta tesis.

A la excelente cirujana *Diana Gabriela Gómez Delgadillo*, por ser mi amiga, amante y consejera en los tiempos más difíciles.

A la empresa *Expeditors International de México*, por darme la oportunidad de trabajar antes de recibir mi título profesional.

Al *Instituto de Ciencia y Tecnología (ICyT) del Distrito Federal* (hoy *Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal*) por permitir integrarme al proyecto Reúso del agua de manantial de Cerro Colorado (Valle de Tula) para la recarga del acuífero del Valle de México con convenio ICYTDF/63/2010 y ICYTDF/113/2012 y así contar con su excelente apoyo y recursos.

Índice

Resumen	11
1 INTRODUCCIÓN.....	12
2 MARCO TEÓRICO	16
2.1 Los contaminantes emergentes	16
2.2 Principios de la nanofiltración.....	19
2.3 La nanofiltración como operación unitaria, estado del arte	23
2.4 Normatividad aplicable a disposición de efluentes de rechazo: El marco nacional e internacional	26
2.5 Manejo de efluentes de rechazo	27
2.6 La fotodegradación de compuestos orgánicos en agua.....	30
3 JUSTIFICACIÓN.....	32
4 OBJETIVOS.....	33
5 METODOLOGÍA.....	34
5.1 Parámetros fisicoquímicos convencionales.....	34
5.2 Instalación del sistema de nanofiltración para condiciones controladas. .	34
5.3 Instalación del sistema en campo para pruebas en condiciones reales...	35
5.4 Determinación de flux crítico	38
5.5 Determinación de la dosis de reactivos para ablandamiento	39
5.6 Pruebas de fotodegradación	40
5.7 Medición de concentración de contaminantes emergentes.....	42
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1 Pruebas de desempeño de la membrana con agua destilada	45
6.2 Ensayo del procedimiento de flux crítico usando agua destilada	47
6.3 Pruebas de pretratamiento del agua de Cerro Colorado.....	50
6.4 Determinación de flux crítico en la planta piloto del manantial.....	59
6.5 Evaluación del desempeño de la planta piloto: Producción y parámetros fisicoquímicos	62
6.6 Evaluación del desempeño de la planta piloto: Retención de contaminantes emergentes.....	77

6.7 Pruebas de fotodegradación de contaminantes emergentes en el efluente de rechazo	86
7 CONCLUSIONES	97
7.1 Propuesta de manejo y destino final del efluente de rechazo	98
8 REFERENCIAS	99
APÉNDICES.....	109
Apéndice A. Estándares de recuperación e internos	109
Apéndice B. Composición de estándares de fracción ácida y fenólica	110
Apéndice C. Desarrollo del modelo de cálculo de radiación suministrada y absorbida.....	111
Apéndice D. Desarrollo del modelo de cálculo de degradación de los contaminantes emergentes.....	114
Apéndice E. Hoja de datos de las lámparas ultravioleta	116
Apéndice F. Gráficas de resultados de la fotodegradación para cada compuesto de interés.....	117

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros de caracterización fisicoquímica y sus métodos de determinación.....	34
Tabla 2. Dosis de reactivos utilizadas para evaluar la remoción de calcio del agua de manantial.....	40
Tabla 3. Descripción sintetizada de los experimentos de fotodegradación realizados	42
Tabla 4. Registro de la relación entre la presión de operación, los flujos de rechazo, permeado y alimentación y el flux de permeado	45
Tabla 5. Registro del desarrollo de la prueba para la determinación del flux crítico con agua destilada	48
Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos para la evaluación del pretratamiento de remoción de dureza.....	51
Tabla 7. Cálculo del LSI y RI para las diferentes dosis de reactivos.	56
Tabla 8. Resultados de la prueba para la determinación del flux crítico con agua del manantial en la planta piloto de membranas.....	59
Tabla 9. Flux promedio observado en cada periodo de presión operativa	61
Tabla 10. Evolución del flujo de alimentación, permeado y rechazo a lo largo del tiempo de operación para la membrana NF-270 a una presión de 1172 kPa.	63
Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos de calidad del agua de todas las corrientes de proceso a lo largo de 5 muestreos en la operación de la planta piloto NF-270....	67
Tabla 12. Concentración (ng/L) de contaminantes emergentes en las corrientes de proceso de la planta piloto durante el tiempo de operación.	78
Tabla 13. Retención de los diferentes contaminantes emergentes presentes en el manantial de Cerro Colorado por el sistema de tratamiento	80
Tabla 14. Valores de acumulación calculados para cada compuesto detectado en las corrientes de proceso del sistema piloto de membranas en Cerro Colorado...	84
Tabla 15. Comparación entre el flujo másico de alimentación al sistema y su acumulación	84
Tabla 16. Cálculo de la radiación suministrada y absorbida	86

Tabla 17. Efecto de la fotodegradación en los parámetros fisicoquímicos de la corriente de rechazo fortificada	87
Tabla 18. Variación en la concentración de la fracción ácida de contaminantes emergentes tras la exposición a diferentes dosis de radiación de 1180 THz	90
Tabla 19. Variación en la concentración de la fracción fenólica de contaminantes emergentes tras la exposición a diferentes dosis de radiación de 1180 THz.....	91
Tabla 20. Degradación porcentual calculada con diferentes dosis de radiación de 1180 THz para la fracción ácida.....	92
Tabla 21. Degradación porcentual calculada con diferentes dosis de radiación de 1180 THz para la fracción fenólica.	92
Tabla 22. Estándares de recuperación.....	109
Tabla 23. Estándares internos para fracción ácida	109
Tabla 24. Estándares internos para la fracción fenólica y de ésteres de ftalato..	109
Tabla 25. Reactivos de composición del estándar de fracción ácida	110
Tabla 26. Reactivos de composición del estándar de fracción fenólica	110

Índice de figuras

Figura 1. Localización del manantial de Cerro Colorado.....	13
Figura 2. Vista aérea y paisaje del manantial.....	14
Figura 3. Membrana de nanofiltración Hidranautics ESPA3-4040 de dimensiones y morfología similares a la Dowtech NF270 utilizada en este estudio.....	23
Figura 4. Diagrama de flujo de proceso del módulo de membranas y una fotografía del sistema una vez instalado en el laboratorio.....	35
Figura 5. DFP de la planta piloto.....	36
Figura 6. Instalación exitosa de la planta piloto, primer flujo de permeado.....	37
Figura 7. Planta piloto en operación. Abajo a la izquierda se observa la bomba que realizaba la toma de agua del manantial.....	37
Figura 8. Gráfica donde se muestra cómo se debe manipular la presión de operación a lo largo del tiempo experimental y el efecto que debe observarse en el flux.	38
Figura 9. Comparación entre un perfil de flux en función de la presión operativa sin flux crítico (derecha) y con flux crítico evidenciado (izquierda).	39
Figura 10. Esquema del fotorreactor utilizado.....	41
Figura 11. Fotografías del fotorreactor.....	41
Figura 12. Filtrado por cartuchos Oasis.....	43
Figura 13. Flux de permeado en función de la presión de operación.....	46
Figura 14. Flujos de las Corrientes de proceso del módulo a distintas presiones de operación.....	47
Figura 15. Evolución del sistema a lo largo del tiempo de operación sin observación de flux crítico.....	49
Figura 16. Relación entre el flux de permeado y la presión de operación cuando no existe flux crítico.....	50
Figura 17. Efecto de la dosis de CaI y NaCO_3 en la dureza total (valor inicial: 751 $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$).....	52
Figura 18. Efecto de la dosis de reactivos en la remoción de dureza total.....	52
Figura 19. Efecto de la dosis de reactivos en el pH final tras la remoción de dureza.....	53

Figura 20. Efectividad del ablandamiento a diferentes pH y dosis de carbonato de sodio.....	54
Figura 21. Índice de saturación de Langelier (LSI) calculado para cada dosis de reactivos.....	57
Figura 22. Índice de Ryzner (RI) calculado para cada dosis de reactivos.....	57
Figura 23. Comportamiento del flux de permeado y la presión a lo largo del tiempo de operación para la determinación del flux crítico en la planta piloto.	60
Figura 24. Relación entre la evolución de la presión de operación (AP= alta presión, BP= baja presión) y el flux de permeado.....	61
Figura 25. Flujos de las diferentes corrientes de proceso de la planta piloto correspondientes a diferentes presiones operativas.	62
Figura 26. Evolución del flujo de alimentación, permeado y rechazo a lo largo del tiempo de operación de la planta piloto NF-270 a 1172 kPa.....	65
Figura 27. Evolución del flux de permeado a lo largo del tiempo de operación con una presión de 1172 kPa.	66
Figura 28. Principales indicadores de contaminación en el agua de manantial de Cerro Colorado.....	68
Figura 29. Dureza de las corrientes de proceso en el sistema piloto de membranas instalado en el manantial de Cerro Colorado.	70
Figura 30. Demanda Química de Oxígeno [DQO] de las corrientes de proceso de la planta piloto.....	71
Figura 31. Concentración de Carbono Orgánico Total [COT] de las corrientes de proceso de la planta piloto.....	72
Figura 32. Fotografía de los rotámetros de la planta piloto tras más de 500 horas de operación.....	74
Figura 33. Hidrofobicidad de los analitos y su retención en la planta piloto.	81
Figura 34. Efecto del TRH en la radiación absorbida y la absorbancia de entrada y salida del fotorreactor.....	88
Figura 35. Expresión gráfica de la media del intervalo de degradación (ymed) como función de la desviación estándar cuando la concentración promedio inicial y final son iguales.	94

Figura 36. Degradación de los contaminantes emergentes con 79.13 kJ/L. 95

Figura 37. Descripción gráfica simplificada del método de cálculo de la degradación.
..... 114

Resumen

Este trabajo presenta la experiencia práctica de implementar y operar una planta piloto de nanofiltración para potabilizar agua de manantial con alto contenido orgánico y dureza en el Valle del Mezquital, Hidalgo, analizando el efecto de la radiación de 1180 THz para mitigar la concentración de contaminantes emergentes orgánicos en el efluente de rechazo.

Tras la instalación del sistema en campo se operó por más de 600 horas con una presión de 1172 kPa en la descarga del rechazo de la membrana, monitoreando todas las corrientes de proceso en términos de su flujo volumétrico, parámetros fisicoquímicos y concentración de contaminantes emergentes. Se observó que a la presión operativa seleccionada el flux disminuye a razón de $4.75 (10^{-7}) \text{ m} / \text{s}^2$, y que debido a esto, la partición de flujo permeado/alimentación decae de 64% a 46% tras 650 horas.

La membrana probada (Dowtech NF270) demostró tener una elevada tasa de retención para el carbono orgánico total, la dureza y la mayoría de las especies de contaminantes emergentes orgánicos. Para el tratamiento de la corriente de rechazo, se observó que la radiación de 1180 THz puede reducir en más de 80% la concentración de la mayoría de contaminantes emergentes orgánicos y mineralizar el 4% del carbono orgánico total al suministrar 79.14 kJ/L de radiación.

Se concluye que la membrana NF270 es una opción viable como operación unitaria en un proceso hipotético de potabilización del agua de manantial, y que las condiciones de operación seleccionadas para la experimentación son sostenibles para el sistema. El uso de la radiación de 1180 THz, si bien puede mitigar la concentración de especies orgánicas en el rechazo, no es una alternativa viable ya que la demanda energética del proceso y la morfología del equipo necesaria para llevarlo a cabo implicarían muy elevados costos de operación y construcción. Se propone, para futuras investigaciones en el tema, el uso de fotocatalizadores o probar la radiación de 1180 THz en la corriente de alimentación a la membrana.

1 INTRODUCCIÓN

El agua se convierte cada día en un recurso más escaso en todo el mundo. La sobrepoblación, contaminación y deforestación, todos problemas surgidos de nuestra falta de visión y respeto al medio ambiente, han ido reduciendo nuestras fuentes de agua potable. La Organización de las Naciones Unidas (ONU) publicó el 3 de mayo de 2011 que la población mundial superará los 7 mil millones de personas ese mismo año (Naciones Unidas, 2011); todas y cada una demandando un justo acceso al agua. Por ello, se debe buscar soluciones a los actuales problemas regionales de suministro, alternativas que permitan cubrir la demanda presente y futura con la calidad necesaria para consumo de todos. Esto conduce inmediatamente a la complejísima problemática de encontrar fuentes de agua que puedan ser seguras y sustentables.

En México, la mayor demanda de agua procede de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México [ZMCM]; una región cuyo abastecimiento ha estado plagado de problemas desde la fundación de su población, al grado de llegar ser la región hidrológico-administrativa con menor disponibilidad de agua renovable media en el país (3.513 Mm³/año). De continuar con la misma tendencia de consumo e infraestructura, se espera que el agua renovable media *per capita* se reduzca de 163 (2010) a 148 m³/(hab·año) en el año 2030 (Comisión Nacional del Agua [CONAGUA], 2011a). Ante este escenario, se ha hecho una fuerte inversión en proyectos de ingeniería que en conjunto provean 315.36 Mm³/año de agua al actual sistema de suministro del Valle de México, como la construcción de plantas potabilizadoras en Presa Guadalupe y Vaso Zumpango, la ampliación de la Planta Madín, y el desarrollo de potabilizadoras en fuentes alternas (CONAGUA, 2011b). Entre estas últimas, destaca la extracción del manantial de Cerro Colorado en el Valle de Mezquital, Hidalgo (Figuras 1 y 2). Este manantial se formó incidentalmente por la infiltración de agua residual usada para riego durante las prácticas agrícolas (Chávez *et al.*, 2011). El agua del manantial extraída, es tratada únicamente con

cloración para cumplir con la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994) y se distribuye localmente para consumo humano.

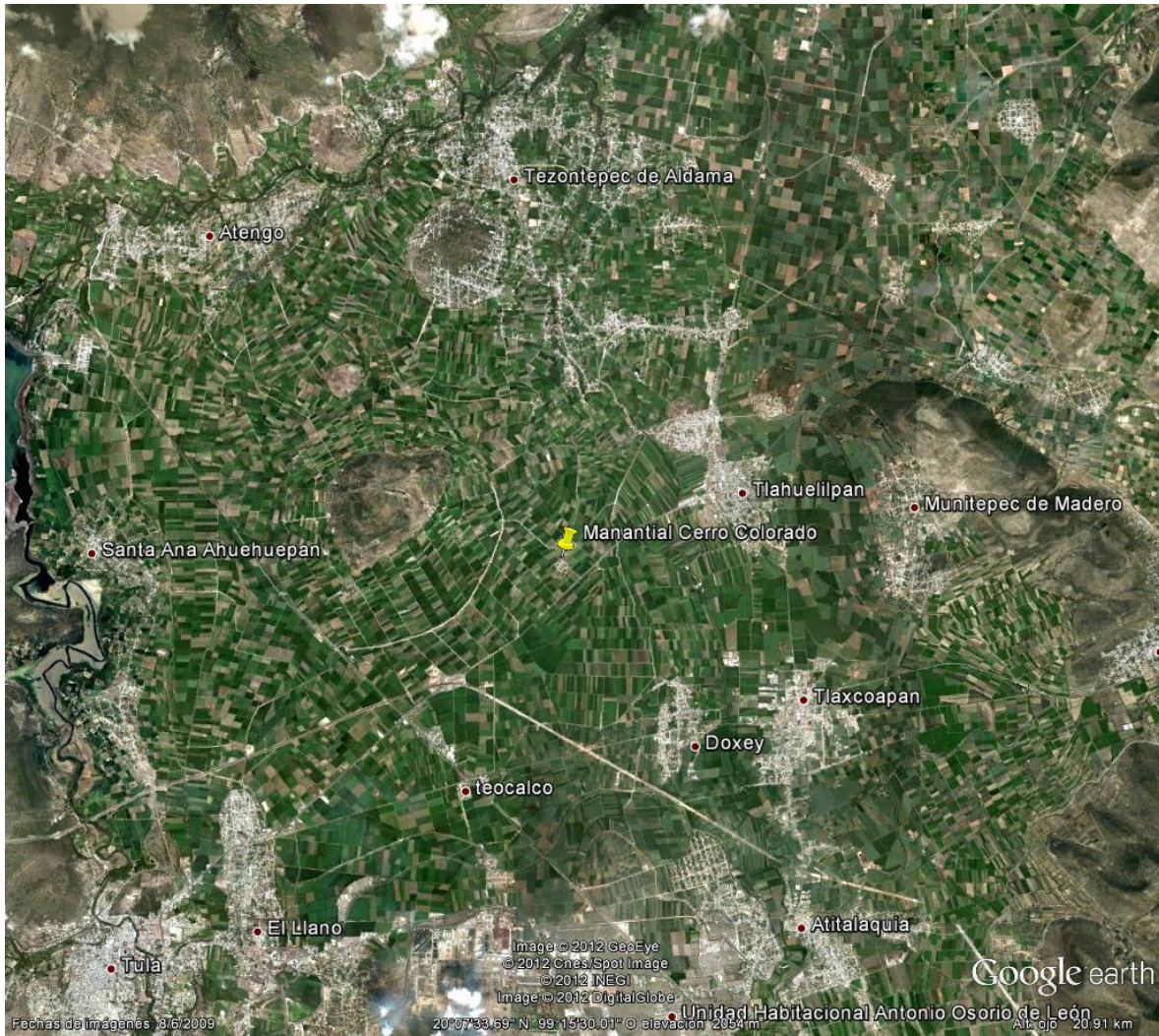


Figura 1. Localización del manantial de Cerro Colorado.



Figura 2. Vista aérea y paisaje del manantial.

Sin embargo, diversos estudios (Gibson *et al.*, 2007; Siemens *et al.*, 2008 y Chávez *et al.*, 2011) demuestran la presencia de contaminantes no contemplados en la norma, denominados *contaminantes emergentes* o *microcontaminantes orgánicos*. Estos contaminantes pueden ser removidos mediante un proceso de nanofiltración con membranas (Bolong *et al.*, 2009; Acero *et al.*, 2010), pero cualquier operación de filtración produce al menos dos efluentes: el filtrado y el rechazo. Es evidente que el filtrado será el agua que se reinyectarán al acuífero de la ZMCM, pero el destino del efluente de rechazo constituye un nuevo problema, ya que éste tiene una concentración de contaminantes y salinidad mucho mayor que la corriente inicial. Poco se ha mencionado en la literatura sobre el manejo adecuado de tales rechazos, que en casos prácticos se sabe puede llegar a ser hasta del 35% de la alimentación (Radjenovich *et al.*, 2008).

Investigaciones previas (Dimou *et al.*, 2004; Weishaar *et al.*, 2003), una de ellas realizada en el Instituto de Ingeniería y tratando específicamente sobre la situación del Valle de Mezquital (González, 2011), han demostrado la factibilidad de descomponer químicamente a los contaminantes emergentes mediante la radiación con luz UV, particularmente con el espectro cercano a la frecuencia 1180 THz. Dicha frecuencia es comúnmente utilizada en equipos de procesamiento de agua industriales y domésticos, principalmente como bactericida. Debido a su

antigüedad, eficacia y extensión de uso, los equipos para brindar este tipo de tratamiento a cualquier caudal están disponibles comercialmente.

Se investigará el potencial de utilizar radiación con luz de 1180 THz como tratamiento al efluente de rechazo con la finalidad de reducir al mínimo posible la concentración de contaminantes emergentes orgánicos. La fotodegradación, como también se conoce a este proceso, no reducirá el COT del efluente de manera considerable, sino que actuará descomponiendo las especies orgánicas complejas en moléculas de menor peso molecular que, se espera, serán más propensas a la biodegradación. El presente proyecto tiene como objetivo principal evaluar el uso de la radiación con luz de 1180 THz como método para el tratamiento del rechazo de una planta piloto de nanofiltración y proponer una solución viable, en sentido técnico y económico, al problema de su disposición.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Los contaminantes emergentes

En los últimos años ocurrió un auge de preocupación por la presencia de especies químicas antropogénicas en fuentes de agua potable a nivel mundial, entre los que figuran fármacos, pesticidas, herbicidas y tensoactivos. A estas especies se les denominó *contaminantes emergentes* o *microcontaminantes* al no existir una legislación que los regule. Puede decirse que existen dos grandes problemas alrededor de estos contaminantes, el primero es que, al no estar propiamente normados, los métodos de tratamiento y potabilización convencionales no los contemplan en sus procesos de eliminación, y dado que en general son compuestos orgánicos altamente estables (persistentes) presentan resistencia a la degradación biológica y química, por lo que permanecen en el agua por demasiado tiempo, llegando a océanos (Porte *et al.*, 2006), cuerpos superficiales (Radjenovich *et al.*, 2008) y acuíferos (Gibson *et al.*, 2007).

La segunda y principal problemática es que muchos de ellos están identificados como agentes de alta toxicidad para los seres vivos (Eljarrat y Barcelo, 2003) y como disruptores endócrinos (Kümmerer, 2011; Snyder *et al.*, 2007). En la *Enciclopedia internacional de salud pública* (Daughton, 2008) se ha reconocido que la exposición a trazas residuales de fármacos en agua, uno de los más frecuentes tipos de contaminantes emergentes, es un riesgo a la salud humana.

La exposición a trazas residuales de fármacos en el ambiente es uno de los más grandes desafíos a los que se enfrentan actualmente la toxicología humana y ambiental. Hay muchas preguntas pero pocas respuestas. [...] Un aspecto no contemplado al priorizar la evaluación de riesgo de los fármacos es la importancia toxicológica de los fármacos que aislados no tienen toxicidad inherente, pero que pueden potenciar la toxicidad de otros agentes. Estas sustancias indirectamente tóxicas incluyen inhibidores del transporte activo, transportadores múltiples de fármacos, moduladores o disruptores del P450 y la respuesta

al estrés celular, o inmunosupresores que producen mayores tasas de infección. (Daughton, 2008: p.90)

Actualmente, debido a su reciente descubrimiento, no se cuenta con una definición concreta, estricta y unánime en la comunidad científica de qué es un contaminante emergente, pero se tiene consenso en su existencia y algunas de sus características.

Los contaminantes emergentes del agua pueden ser generalmente definidos como cualquier químico o microorganismo que no es comúnmente monitoreado en el agua pero cuyas incidencias documentales se han incrementado recientemente y puede causar efectos adversos conocidos o sospechados en la ecología o salud humana. (Xagorarakis y Kuo, 2008, p.545)

Kümmerer (2011) ha propuesto una lista donde se cataloga a grandes rasgos los contaminantes emergentes químicos identificados a la fecha.

Sulfonatos de arilo

Retardantes de flama

Compuestos organobromados

Organofosfatos

Pesticidas

Disruptores endócrinos

Anticorrosivos

Aditivos de gasolina

Surfactantes perfluorados

Productos de cuidado personal

Fragancias y aromatizantes

Desinfectantes

Filtros UV

Fármacos (subdivididos en ingredientes activos, drogas ilícitas y metabolitos)

Nanopartículas sintéticas

Edulcorantes artificiales

A los que se suman los microorganismos propuestos por Xagorarakí y Kuo (2008):

Microorganismos en el agua

Protozoarios: *Microsporidium* (*Enterocytozoon* y *Septata*)

Bacterias: *Helicobacter pylori*, *E. coli* O157:H7

Virus: *Adenovirus*, *Calicivirus*, *Coxsackievirus*, *Echovirus*

Bacterias productoras de toxinas

Cianobacterias (algas verdeazules)

Bacterias con crecimiento en sistemas de distribución

Mycobacterium avium, *Legionella pneumophila*, *Aeromonas hydrophila*,

Pseudomonas aeruginosa

Microorganismos de origen animal infecciosos para los humanos

Protozoarios: *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*

Bacterias: *Salmonella* (excepto *S. typhi*), *Campylobacter*, *E. coli*, *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia enterocolitica*, *Vibrio cholerae*, *Leptospira*

Virus: Hepatitis E virus, *Calicivirus* tipo-Norwalk (algunos tipos), Rotavirus A (algunos tipos), *Adenovirus* (algunos tipos)

Microorganismos resistentes a antibióticos

Cualquier organismo que genere genes de resistencia a antibióticos

Los problemas asociados a su definición e identificación son pequeños en comparación con a los que conlleva su eliminación en corrientes de agua, ya sea para potabilización o en tratamiento de desechos. Múltiples estudios se han realizado con diversas técnicas que son muy prometedoras, tal como adsorción (generalmente en carbón activado) (Rossner *et al.*, 2009; Bolong *et al.*, 2009, Yu *et al.*, 2008), procesos de oxidación avanzada (POA) (Miranda-García *et al.*, 2010, Klammerth *et al.*, 2009 y 2011) y operaciones de filtración con membranas, especialmente nanofiltración y ósmosis inversa (Acero *et al.*, 2010; Bolong *et al.*, 2009; Radjenovich *et al.*, 2008, Kosutic y Kunst, 2002). Todos ellos plantean opciones, con riesgos particulares, para la reducción de contaminantes orgánicos en corrientes de agua.

2.2 Principios de la nanofiltración

La nanofiltración es una operación unitaria creada para la retención de solutos en un medio líquido mediante el flujo selectivo de especies químicas a través de un medio sólido denominado “membrana”. El flujo selectivo es básicamente un caso de transporte de masa de 4 etapas en serie (Prudich *et al.*, 2008):

- a) Transporte sobre la capa de polarización de la membrana
- b) Partición entre la capa de polarización y la fase de membrana
- c) Transporte a través de la membrana
- d) Partición entre la membrana y el permeado

Se han identificado dos mecanismos que determinan la transferencia de masa a través de la membrana: El efecto “rejilla”¹ y el efecto Donnan (Bowen y Mohammad, 1998). Aún hay mucha discusión sobre la naturaleza del efecto “rejilla”, ya que no se ha esclarecido si se trata de un impedimento estérico causado por las dimensiones del soluto respecto a las del poro de la membrana (como ocurre en la ultrafiltración) o a las diferencias en sus difusividades en un medio sólido no poroso (explicado por la Ley de Stokes-Einstein) (Van der Bruggen y Vandecasteele, 2003). Sin embargo, independiente a esta discusión, se sabe por evidencia experimental que los solutos sin carga eléctrica de mayor tamaño molecular serán menos permeables por las membranas, por lo que ambas teorías se fundamentan en dicho principio.

El efecto Donnan es una interacción de carga eléctrica entre la membrana y la matriz acuosa, es el causante de la separación de iones polivalentes, la existencia de una capa de polarización durante el transporte de masa y que se susciten excepciones al principio previamente mencionado, donde se observa que ciertas membranas pueden tener mejores retenciones específicas que aquellas con diámetros de poro menores (Kosutic y Kunst, 2002). En la mayoría de las membranas este fenómeno se debe a que en la superficie de las mismas existe un gran número de grupos ácidos carboxílicos, que en pH básico disocian en iones

¹ Traducido del inglés *sieving*

hidronio y carboxilato, dando como resultado una carga negativa superficial que repele a los aniones polivalentes (Nanda *et al.*, 2008).

Para la descripción y análisis de la nanofiltración desde un punto de vista operativo se contemplan tres corrientes de proceso, la de *alimentación*, la de *rechazo* y la de *permeado*. La corriente de *alimentación* (pudiéndose referir también como corriente de *entrada*) es aquella que provee el agua a procesar. Al fluir esta corriente en contacto con la superficie de la membrana, asumiendo existe una diferencia suficiente de presión entre ambos lados de la membrana, ocurre el fenómeno de transporte previamente descrito, lo que se traduce en un proceso de separación.

La corriente de *permeado* es aquella compuesta por la materia que atravesó la membrana y en potabilización y tratamiento de agua residual constituye el producto principal del proceso. El flujo volumétrico producido de dicha corriente por unidad de área de contacto de la membrana se define como el *flux de permeado*.² Dado que la concentración de especies iónicas y orgánicas en la corriente de permeado generalmente es menor que en la corriente de alimentación, la diferencia proporcional entre dichas concentraciones es referida como la *retención*.

La corriente de *rechazo* es la fracción de la corriente de alimentación que no atravesó la membrana. La concentración del material iónico y orgánico de la corriente de rechazo es mayor que la de la corriente de alimentación, siendo la diferencia entre ambas concentraciones directamente proporcional a la fracción de flujo que se convirtió en permeado.

En el diseño y operación de sistemas de membranas, una de las principales consideraciones para la selección de condiciones operativas es el fenómeno de *ensuciamiento* de la superficie de transporte. Este fenómeno se debe a la deposición (que puede ser termodinámicamente reversible o irreversible) de contaminantes orgánicos y especies iónicas incrustantes presentes en la alimentación, y su principal consecuencia es la disminución en el flux de permeado a lo largo del tiempo de operación; por lo que se requiere incrementar la presión de

² En este trabajo, la palabra *flux* debe ser interpretada como el flux de permeado a menos que se especifique otro tipo de transporte.

operación, generando un mayor consumo energético, para mantener el flux de permeado requerido (Espinasse *et al*, 2002; Bacchin *et al*, 2006; Van der Bruggen *et al*, 2008). La problemática surgida del ensuciamiento de la superficie de transporte suele ser solucionada con tres estrategias, que evidentemente pueden ser aplicadas en forma conjunta, el mantenimiento de limpieza periódica, el pretratamiento de la alimentación y la operación con flux sostenible.

- Limpieza periódica: Consiste en la interrupción de la operación de la membrana y su sometimiento al flujo de una solución que permita remover las sustancias que ensucian la superficie. Cuando el ensuciamiento es termodinámicamente reversible, es posible removerlo mediante arrastre físico (Phuntsho *et al.*, 2011), que consiste en el enjuague de la superficie con agua (Van der Bruggen *et al*, 2008). Cuando el ensuciamiento es termodinámicamente irreversible, es necesario el uso de tratamientos químicos con soluciones ácidas, alcalinas, saponificantes, quelantes entre otras, que permitan la remoción (Phuntsho *et al.*, 2011, Van der Bruggen *et al*, 2008).
- Pretratamiento de la alimentación: El ensuciamiento de la superficie de transporte en la potabilización suele deberse a dos grupos particulares de especies químicas, los iones incrustantes y la materia orgánica natural, por lo que su remoción de la corriente de proceso previo a su paso por la membrana reduce el ensuciamiento. Los iones incrustantes son aquellos provenientes de sales de calcio, pero también suelen considerarse los sulfatos y silicatos, que al incrementar su concentración debido a su retención en la superficie de transporte precipitan (Van der Bruggen *et al*, 2008). El procedimiento más común para reducir la concentración de calcio en la industria potabilizadora es el ablandamiento químico, y con ello se reduce la formación de incrustaciones en cualquier operación (Van der Bruggen *et al*, 2009). Respecto a las especies orgánicas, se puede optar por la adsorción, floculación (Van der Bruggen *et al*, 2008), y

diversos métodos de oxidación (Van Geluwe, 2011, Van der Bruggen *et al*, 2008) que han demostrado reducir la concentración de materia húmica, principal causante del ensuciamiento.

- Operación con flux sostenible: En las investigaciones de nanofiltración y ósmosis inversa, se ha observado que existe un flux máximo en el cual el ensuciamiento no se debe a deposiciones termodinámicamente irreversibles. Dicho flux se conoce como *flux crítico*, y es propio para cada matriz acuosa y membrana. Debido a la dificultad asociada a la descripción del transporte molecular y fenómenos de superficie, aún no existe un modelo predictivo efectivo para su estimación, lo que hace que para conocerlo sea necesario la experimentación. Cualquier flux menor al flux crítico es *sostenible*, ya que si se mantiene la presión de operación, no decaerá con el tiempo.

2.3 La nanofiltración como operación unitaria, estado del arte

Pese a la gran dificultad e incertidumbre asociada a la descripción y predicción del transporte molecular en la nanofiltración, innumerables estudios experimentales y experiencia práctica han permitido observar dos grandes aplicaciones de esta operación, ambas deducibles de los efectos moleculares mencionados previamente, la separación de compuestos orgánicos y la reducción de la salinidad, lo que la hace una excelente opción para el tratamiento de aguas residuales y la potabilización para suministro municipal. En la Figura 3 se muestran dos fotografías de un modelo de membrana de nanofiltración industrial.



Figura 3. Membrana de nanofiltración Hidranautics ESPA3-4040 de dimensiones y morfología similares a la Dowtech NF270 utilizada en este estudio.

El uso de membranas en aplicaciones a gran escala se puede identificar en la literatura desde la década de los 60, donde era referido como un proceso de desalinización y tratamiento para reúso de aguas residuales (Channabasappa, 1966). Las tecnologías de nanofiltración han ido evolucionando progresivamente, haciéndose cada vez más efectivas y versátiles, constituyendo eventualmente un nuevo tipo de operación unitaria en cadenas de proceso de múltiples sectores industriales (Van der Bruggen *et al.*, 2003; Prudich *et al.*, 2008). Actualmente su uso se ha enfocado más a la potabilización de aguas, ya que se ha observado que la nanofiltración puede reducir la concentración de múltiples especies químicas en el permeado como el carbono orgánico total, calcio y magnesio (Reiss *et al.*, 1999, Van der Bruggen y Vandecasteele, 2003), generando una corriente de agua segura

para consumo humano. Algunos casos prácticos y exitosos de nanofiltración aplicada a potabilización de aguas:

- Planta potabilizadora del Río Besós, España: Mediante una operación paralela de nanofiltración y ósmosis inversa, esta planta potabilizadora provee 720 m³/h a aproximadamente 50.000 habitantes. Gracias a estos procesos de purificación, se previene el consumo de múltiples fármacos identificados en el agua de alimentación. Se producen efluentes de rechazo del 27% para ósmosis inversa y 35% para nanofiltración (Radjenovich *et al.*, 2008).
- Planta de Mery-sur-Oise, Francia: Esta planta ha evolucionado desde su diseño inicial de 1911, cuando producía 20.000 m³/d mediante filtración con arenas hasta lo que es actualmente, la abastecedora de más de 800.000 parisinos, con una producción que se multiplicó hasta 140.000 m³/d en 2002. Se reporta que en la operación de nanofiltración hay un rechazo del 15%, el cual es “descargado a drenajes” (Cyna *et al.*, 2002).
- Planta Lebel-sur-Quévillon, Canadá: En el periodo 2006-2007 esta planta tuvo una producción de 2000 m³/d, abasteciendo a 3.140 personas. La cadena de proceso es básicamente una microfiltración con porosidad de 5μ seguida de una de 1μ, dos sistemas de membranas de nanofiltración en paralelo terminando con cloración y control de pH. Se producen rechazos del 30% de la alimentación, que son directamente desechados a un lago (Bonton *et al.*, 2012).

Paralelamente a estas operaciones industriales a gran escala, actualmente se desarrolla una dinámica labor de investigación en nanofiltración, experimentando nuevas aplicaciones y mejorando las funciones que ya se conocen. A continuación se mencionan algunas de las más modernas investigaciones del estado del arte en nanofiltración:

- Desarrollo de medidas para la retención de compuestos orgánicos de alto peso en corrientes de agua tales como pesticidas (Zhang *et al.*, 2004; Sarkar *et al.*, 2007), pigmentos textiles (Petrinić *et al.*, 2007; Gomes *et al.*, 2005) y

fármacos (Zazouli *et al.*, 2009; Radjenovich *et al.*, 2008), entre muchos otros. Muchas de las sustancias investigadas en dichos trabajos figuran en la lista de contaminantes emergentes propuesta por Klein Kümmerer (2011), por lo que estos estudios son la base para el desarrollo de medidas de eliminación y prevención de los contaminantes emergentes.

- Uso como operación que incrementa la eficiencia de procesos industriales en ámbitos distintos a la potabilización de aguas. Las operaciones con membranas, particularmente nanofiltración y ósmosis inversa, plantean la posibilidad de convertir efluentes acuosos en corrientes de agua adecuadas para proceso. En la industria alimenticia el uso de la nanofiltración ha permitido recuperar productos, como azúcares o sales, disueltos en agua que antes simplemente se desechaban, contribuyendo así a reducir el desperdicio de materias primas, el consumo de agua y el volumen de efluentes acuosos (Rice *et al.*, 2011, Negrão *et al.* 2011). En Taiwan se realizó, con resultados exitosos, una prueba con una planta de tratamiento piloto capaz de producir una corriente de agua con la calidad necesaria para su reúso en procesos industriales a partir de los efluentes de las mismas industrias a las que suministraría. Debido al enorme potencial demostrado por el estudio, se planteó la viabilidad de la construcción de una planta de 10.000 m³/d, que reduciría drásticamente la demanda de agua en el sector así como el volumen de desperdicios a tratar (Chen *et al.*, 2005).
- Investigación en el fenómeno de transporte de masa. Como previamente se mencionó, aún existen muchas incógnitas sobre cómo ocurre el flujo selectivo a través de una membrana de nanofiltración, lo que dificulta enormemente su estudio teórico, modelado, simulación y predicción. Gracias a los desarrollos en tecnologías de cómputo, modelos matemáticos extremadamente avanzados están poniendo los cimientos para constituir un modelo unificado del comportamiento de membranas. (Bowen *et al.*, 2000; Chaabane *et al.*, 2007; Kosutic y Kunst, 2002; Mohammad *et al.*, 2007)
- Prevención de riesgos y extensión de vida útil de la operación. Van der Bruggen *et al.* (2008) refiere las principales desventajas asociadas a una

operación industrial de nanofiltración, especificando el ensuciamiento y la reducción del tiempo de vida útil como dos de ellas. Es evidente que el mantenimiento y reemplazo de equipos son actividades costosas para las empresas y que por ende deben minimizarse en términos de frecuencia y duración, pero sin que ello afecte la calidad, producción o seguridad. Diversos estudios (Verliefde *et al.*, 2010; Nghiem *et al.*, 2009; Liikanen *et al.*, 2002) han analizado las consecuencias de ciertas condiciones de operación en el estado de las membranas, dando como resultado información sobre cómo obtener el máximo beneficio y duración de una membrana mediante la prevención del ensuciamiento y deterioro.

2.4 Normatividad aplicable a disposición de efluentes de rechazo: El marco nacional e internacional

Los efluentes de rechazo de nanofiltración generados durante la potabilización son básicamente, corrientes de solución acuosa con salinidad y contenido orgánico altos, por lo que se le pueden considerar como un *desecho industrial* al no tener una utilidad o valor aparente³. Debido a esto, un proceso que involucre el uso de nanofiltración para potabilización debe contemplar qué destino se dará a estos desechos, considerando la normatividad aplicable y la minimización de costos como criterios principales, sin embargo, debido al riesgo existente en la presencia de contaminantes emergentes en fuentes de agua potable y a la naturaleza no regulada de los mismos, en este trabajo se considerará la prevención de su propagación a cuerpos ambientales y redes de suministro mediante el tratamiento del efluente de rechazo.

En el caso de México, no se cuenta con una normatividad o recomendación oficial para la disposición específica de efluentes de rechazo, quedando estos contemplados en las normas oficiales mexicanas NOM-001-ECOL-1996, NOM-002-ECOL-1996, NOM-003-SEMARNAT-1997, que regulan respectivamente los límites

³ Nótese que se habla exclusivamente de los efluentes de rechazo de potabilización; en ciertas industrias, como la alimenticia, en estos efluentes se recuperan productos útiles para el proceso.

permisibles para la descargas de cualquier tipo en aguas nacionales, sistema de drenaje y alcantarillado, y en corrientes dirigidas a plantas de tratamiento públicas.

No se encontró a la fecha ninguna reglamentación específica a la disposición de efluentes de rechazo entre la documentación de la Agencia Nacional del Ambiente de Singapur [NEA]⁴ y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [EPA]⁵, siendo contemplados como cualquier otro tipo de descarga industrial. En el caso de los Estados Unidos, la normatividad expresada en el Acta de Agua Limpia define que cada estado o reservación india tendrá la obligación de definir los límites máximos permisibles para la descarga a sus redes de drenaje y cuerpos ambientales.

2.5 Manejo de efluentes de rechazo

A más de 40 años de uso de la nanofiltración para tratamiento de agua, el manejo de los efluentes de rechazo continúa siendo un tema poco documentado. En la literatura se puede encontrar que la gran mayoría de plantas de potabilización por medio de operaciones de membranas, 58% en Estados Unidos (Van der Bruggen *et al.*, 2003), descargan sus efluentes directamente a cuerpos de agua superficiales o subterráneos (Bonton *et al.*, 2012; Nederlof *et al.*, 2005; Radjenovich *et al.*, 2008; Van der Bruggen *et al.*, 2003). Asumiendo que la calidad del agua del efluente es aceptable para tal tipo de disposición permanece el problema del costo del transporte si no se cuenta con un cuerpo de agua en las inmediaciones de la planta de tratamiento, por lo que es necesario contemplar alternativas. Van der Bruggen *et al.* (2003) realiza un análisis generalizado de las diversas opciones de manejo del efluente, concluyendo que existen seis destinos posibles:

- a) **Reúso.** La alternativa más sustentable e ideal. Se requiere que la calidad del efluente permita que sea utilizado en operaciones industriales o agrícolas reduciendo el consumo de agua de las mismas. Se aplica comúnmente en

⁴ <http://app2.nea.gov.sg/index.aspx>

⁵ <http://www.epa.gov/>

aquellas industrias donde el concentrado contiene productos de relativa importancia, por lo que no se trata como desecho.

- b) **Tratamiento posterior para remoción de contaminantes.** Esta opción consiste en someter el efluente a un proceso posterior para reducir la concentración de contaminantes específicos. No es propiamente un destino ya que así no se dispone del efluente, pero permite ciertas alternativas de disposición a las que no se podría aspirar con la calidad original de la corriente de rechazo.
- c) **Incineración.** Es la alternativa más adecuada cuando en la corriente de residuos existe una concentración considerable de compuestos no volátiles y de relativa peligrosidad. Se requiere un tratamiento previo de secado y un gran consumo energético para garantizar la oxidación térmica de todas las especies. Al final el remanente se dispone como desecho industrial sólido de la forma más adecuada.
- d) **Descarga directa o indirecta a agua superficial.** La opción más socorrida en la industria de potabilización con membranas. Se requiere que el efluente de rechazo cumpla la normatividad pertinente para las descargas. Puede recurrirse a cualquier cuerpo de agua en el que se pueda diluir la corriente de descarga, ya sea un lago, suelo pantanoso, ríos, descargas de agua negra a cielo abierto o a litorales. Es evidente que, con esta opción, entre más cerca se encuentre el cuerpo receptor de la planta de potabilización, menor será el costo de manejo de efluentes.
- e) **Descarga directa o indirecta a agua subterránea.** Se recurre a esta opción cuando no existen cuerpos de agua superficiales en la cercanía de la planta pero sí acuíferos. Puede hacerse mediante un pozo de inyección (directa) o mediante la creación de un cuerpo superficial artificial en un suelo de alta permeabilidad (indirecta). Cada una de estas opciones conlleva su propia normatividad y riesgos. El uso del efluente de rechazo para riego puede ser considerado en algunas circunstancias como una forma de descarga indirecta.
- f) **Desecho a relleno sanitario.** Después de someter el efluente a una operación de secado total o casi total, se obtendrán sólidos o lodos, y si estos no son

peligrosos a la salud o al ambiente, pueden ser adecuadamente dispuestos en un relleno sanitario.

Estas propuestas podrían ser factibles para su uso en Cerro Colorado hasta un análisis más detallado. Cabe notarse que, a excepción de la laguna de evaporación, las propuestas implican descargas a suelo, acuíferos, sistemas de tratamiento municipal o equipos industriales, por lo que implican límites máximos permisibles de salinidad y contaminantes. Esto se traduce en la posible necesidad de un tratamiento previo a su disposición.

Existe muy poca literatura especializada al tratamiento del efluente de rechazo. Dentro de esta limitada experiencia documental, se encuentran reportes de experimentos para someter el efluente a tratamientos convencionales, en los que se aprecia que el ablandamiento con cal es una excelente opción para reducir la concentración de iones divalentes (Comstock *et al.*, 2011), que representan una fracción considerable de los principales contaminantes.

En lo referente a los contaminantes emergentes orgánicos, no se encontró durante la investigación en la literatura ningún artículo especializado en su tratamiento en efluentes de rechazo, lo que indica que la información respecto a este tema específico debe ser muy inaccesible y escasa. Entre todos los casos de aplicaciones exitosas de operaciones con membranas, tan sólo algunos autores que identifican la retención casi total de estas especies nocivas en nanofiltración y ósmosis inversa hacen alguna referencia al riesgo asociado al descargar los efluentes de rechazo a cuerpos de agua (Radjenovich *et al.*, 2008; Van der Bruggen *et al.*, 2008). Debido a ello, no se puede hablar de casos exitosos en el manejo *integral* de efluentes de rechazo, siendo éste un trabajo pionero en el tratamiento conjunto de la problemática de contaminantes emergentes y convencionales para el desarrollo de un sistema de manejo integral y sustentable de efluentes de rechazo de nanofiltración en potabilización de aguas.

2.6 La fotodegradación de compuestos orgánicos en agua

El uso de luz ultravioleta (UV) en procesamiento de agua es actualmente una operación muy recurrida tanto en sistemas domésticos como industriales gracias a su capacidad bactericida. Estos efectos se encuentran documentados en la literatura desde comienzos del siglo XX, siendo reportados por primera vez en el artículo de Barnard y Morgan (1903), quienes concluyeron su experimentación señalando que en el espectro ubicado entre los 226 y 329 nm la luz producía efectos bactericidas.

Desde entonces, las lámparas germinicidas de luz UV se han comercializado en diversas formas al acoplarse a sistemas para desinfección de agua. Si bien su finalidad es la eliminación de patógenos, se sabe que la luz UV puede producir la *fotólisis* o reacciones de degradación de moléculas orgánicas, (Dimou *et al.*, 2004; Gonzalez, 2011; Weishaar *et al.*, 2003), por lo que su uso en procesos de potabilización genera la oportunidad de degradar contaminantes orgánicos.

La fotólisis UV ha sido usada para eliminar compuestos aromáticos clorados y nitrados, fenoles, alifáticos halogenados, productos finales del procesamiento de metales, petróleo y del acero, así como otros desechos peligrosos presentes en el agua [...] Los resultados revisados mostraron que la radiación de 253.7nm puede ser útil para la degradación de compuestos aromáticos sustituidos. (Legrini *et al.*, 1993; pp. 673-674)

La literatura (Dimou *et al.*, 2004) recomienda el uso de una ecuación cinética de pseudo-primer orden⁶ para modelar la fotólisis de determinada especie orgánica en aguas naturales:

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

Y que en forma integrada y linealizada se expresa como:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

⁶ Se considera la cinética propuesta como pseudo-primer orden porque dentro del mismo artículo se menciona que la concentración de los iones nitrato, así como ciertas especies orgánicas, afectan la velocidad de reacción. Esto significa que en la ecuación dichas concentraciones deberían representarse como variables adicionales.

Donde C representa la concentración de la especie en cuestión, C_0 su concentración inicial, t es el tiempo de exposición a la luz y k es una constante de proporcionalidad con unidades de $[\text{tiempo}]^{-1}$.

Una de las consideraciones más importantes implicadas en el uso de la fotodegradación como operación es que la concentración de especies orgánicas específicas tiende a disminuir durante el tiempo de reacción, sin embargo, la concentración de carbono orgánico total no disminuye considerablemente. Lo que significa la formación de nuevas moléculas orgánicas, generalmente de menor peso molecular y toxicidad que los compuestos originales (Dimou *et al.*, 2004; Legrini *et al.*, 1993).

3 JUSTIFICACIÓN

El extraer agua del manantial de Cerro Colorado para cubrir una porción de la demanda de la ZMCM es una excelente opción. Sin embargo, la identificación de contaminantes emergentes orgánicos hace que el proceso de nanofiltración previo a su distribución sea imprescindible. La construcción de una planta piloto de potabilización que utilice nanofiltración como operación principal proveerá información crucial para el aprovechamiento del manantial, permitiendo conocer parámetros como el flux crítico, la relación entre la presión de operación y la fracción de permeado y la calidad del efluente de rechazo y el permeado a lo largo de las horas de operación. Además, conocer la composición y propiedades del efluente de rechazo de una planta como ésta proveerá experiencia necesaria para el manejo de este residuo, ya que se espera tenga una alta concentración de compuestos orgánicos recalcitrantes y dureza, lo que posiblemente se traduzca en una mezcla ambientalmente peligrosa.

Se debe mencionar el enorme potencial académico involucrado con el enfoque del proyecto. El manejo de efluentes de rechazo de nanofiltración es un tema poco documentado y en el que se requiere un mayor reporte de experiencia práctica en la literatura. Muchos autores (Acero *et al.*, 2010; Bolong *et al.*, 2009; Kosutic y Kunst, 2002; Radjenovich *et al.*, 2008; Van der Bruggen *et al.*, 2003) han concluido que es posible concentrar compuestos orgánicos recalcitrantes, muchos de ellos contaminantes emergentes según Kümmerer (2011), en el efluente de la nanofiltración, sin embargo, en la escasa literatura sobre manejo de efluentes no se ha encontrado ningún trabajo que contemple la eliminación de las dichas especies previa a la disposición final del efluente. Este sería una muy valiosa contribución en el reporte de la experiencia en prevención integral de la contaminación convencional y emergente en fuentes de agua potable.

4 OBJETIVOS

- a. Instalar y arrancar una planta piloto de nanofiltración en el manantial de Cerro Colorado.
- b. Proponer una dosis de reactivos para un proceso de ablandamiento químico precipitativo como tratamiento previo a la nanofiltración.
- c. Determinar el flux crítico de la membrana instalada en la planta piloto.
- d. Desarrollar una curva de operación para la planta que muestre la relación entre el flujo volumétrico de todas las corrientes de proceso como función de la presión en la descarga del rechazo.
- e. Observar el efecto del tiempo de operación sobre el flux de permeado.
- f. Evaluar el desempeño de la planta piloto en términos de los parámetros fisicoquímicos de las corrientes de proceso y la retención de contaminantes emergentes.
- g. Analizar el efecto del uso de fotodegradación con luz UV de 1180 THz (254 nm longitud de onda) para reducir la concentración de contaminantes emergentes del efluente de rechazo de nanofiltración.

5 METODOLOGÍA

5.1 Parámetros fisicoquímicos convencionales

Los parámetros fisicoquímicos seleccionados para la caracterización de las muestras, los métodos y equipos utilizados en su determinación se especifican en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de caracterización fisicoquímica y sus métodos de determinación.

Parámetro	Método	Equipo
Absorbancia UV254nm	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 5910 B	Espectrofotómetro HACH, DR 5000
Carbono Orgánico Total (COT) Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Water Analysis Handbook, HACH, Método 10129	Espectrofotómetro HACH, DR 5000
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2540 C	-
Conductividad	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2510 A	Potenciómetro HACH, sensION2
pH	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 4500-H+B	Potenciómetro HACH, sensION2
Dureza	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2340 C	-
Alcalinidad	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2320 B	

5.2 Instalación del sistema de nanofiltración para condiciones controladas.

La membrana NF270 de 37 m² de superficie de transporte se instaló en un sistema (referido en adelante como módulo NF) que agrupa bombas, microfiltración, y medición de pH y SDT, dentro de un armazón que facilitaba su transporte. La

configuración de dicho sistema y una fotografía se aprecian en la Figura 4. En el módulo NF también se instaló una membrana Dowtech NF90 (irrelevante para este proyecto) para su uso en futuras investigaciones. Estas pruebas con agua destilada se realizaron con recirculación de permeado y rechazo para reducir el desperdicio.

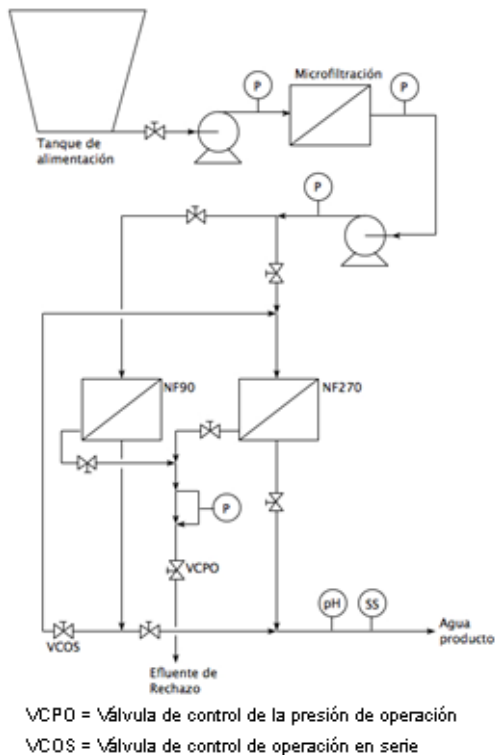


Figura 4. Diagrama de flujo de proceso del módulo de membranas y una fotografía del sistema una vez instalado en el laboratorio.

5.3 Instalación del sistema en campo para pruebas en condiciones reales

El módulo NF fue transportado e instalado en el manantial de Cerro Colorado; siendo necesaria la reconstrucción y ampliación de la instalación eléctrica local. El diseño del sistema previsto para esta fase consistió en dos etapas básicas: pretratamiento y módulo NF.

El módulo NF fue el mismo que en las pruebas en condiciones controladas; mientras que el pretratamiento consistió en microfiltración y ablandamiento. La microfiltración fue seleccionada para impedir el paso al sistema de restos de algas, insectos o partículas; y el ablandamiento para prevenir el daño catastrófico por incrustaciones en la superficie de transporte de la membrana.

Arcos (2010) propuso el ablandamiento químico precipitativo para un proceso basado en nanofiltración como el aquí propuesto. En dicho estudio se determinó la dosis adecuada de cal y los resultados de la operación. Si bien se demuestra la factibilidad del ablandamiento químico precipitativo como pretratamiento, se requeriría un muy complejo sistema de control, o en su defecto un operario en servicio las 24 horas, para incorporarlo a un sistema que operase a régimen estacionario por varios días.

En vista de las dificultades técnicas y económicas que planteaba el uso del ablandamiento químico precipitativo, se optó por la adquisición e instalación de un equipo de intercambio iónico, ofrecía una alternativa práctica y eficaz como pretratamiento. Dicho equipo estaba completamente automatizado y podía operar en continuo por tiempo indefinido, siempre que contase con un suministro de cloruro sódico para la regeneración de la resina de intercambio. El DFP del sistema de potabilización que operó en el manantial (referido en adelante como planta piloto) se aprecia en la Figura 5; y en las Figuras 6 y 7 se muestran respectivamente fotografías del equipo tras el arranque exitoso y de su configuración y apariencia final.

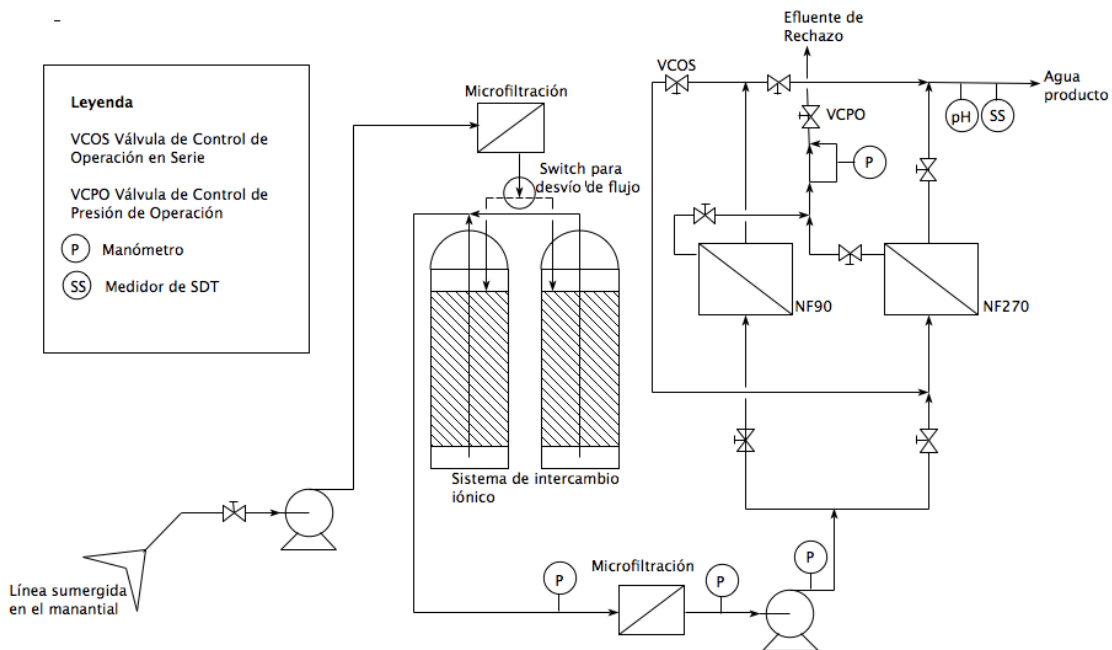


Figura 5. DFP de la planta piloto



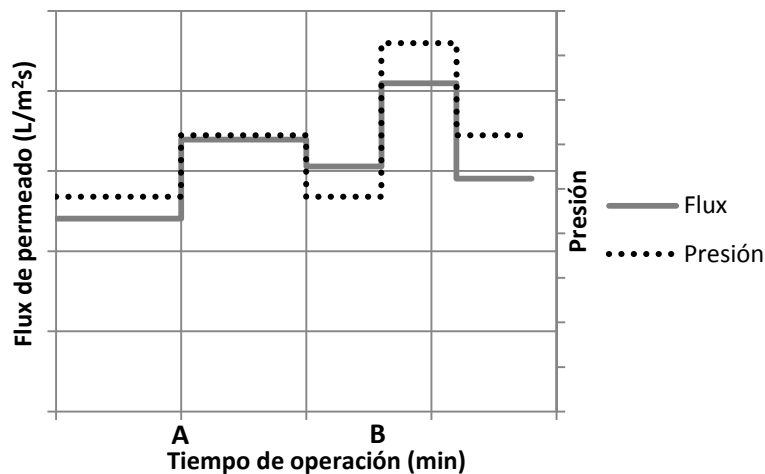
Figura 6. Instalación exitosa de la planta piloto, primer flujo de permeado.



Figura 7. Planta piloto en operación. Abajo a la izquierda se observa la bomba que realizaba la toma de agua del manantial.

5.4 Determinación de flux crítico

La presión a la salida del rechazo de membranas será en adelante denominada **presión operativa** y quedará asignada como la variable de manipulación para el módulo NF, tanto en condiciones controladas como reales. El flux crítico se determinó con una técnica adaptada de la reportada por Espinasse *et al.* (2002). El procedimiento consiste en modificar de forma escalonada la presión de operación y observar el efecto en el flux como se muestra en la Figura 8.

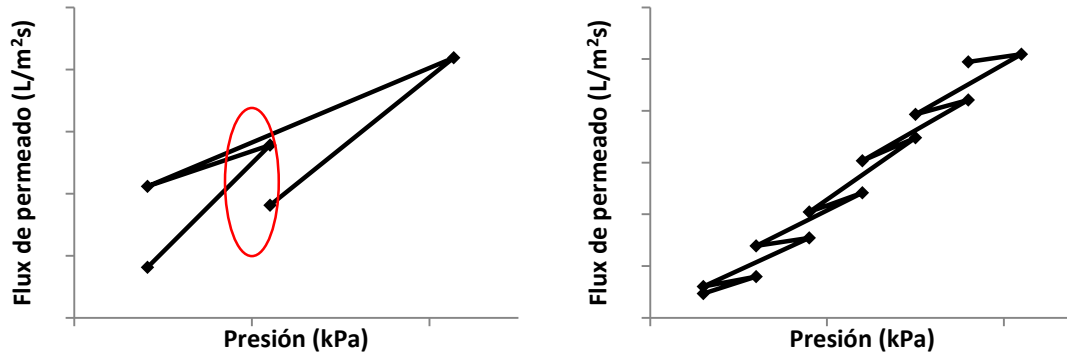


(Espinasse et al., 2002)

Figura 8. Gráfica donde se muestra cómo se debe manipular la presión de operación a lo largo del tiempo experimental y el efecto que debe observarse en el flux.

1. Iniciar con una presión de operación y mantener así el sistema por 20 minutos, registrar el flux en el tiempo 'A'.
2. Elevar la presión de operación y mantener a esta nueva presión por otros 20 minutos.
3. Volver a la presión inicial y tras 20 minutos de operación registrar el flux en el tiempo 'B'.
4. Repetir para todo el intervalo de presión operativa disponible, obteniendo la una relación entre el tiempo de operación, la presión operativa y el flux como la descrita en la Figura 8.
5. En cuanto se aprecie que el flux B es menor al flux A, se considerará que ha ocurrido ensuciamiento irreversible de la membrana, por lo que se ha sobrepasado el flux crítico.

6. Confirmar la existencia del flux crítico en una gráfica interpolada del flux como función de la presión de operación (Figura 9). En ella se observa a durante la evolución del sistema a lo largo del tiempo de operación, el flux debe incrementarse siempre para una misma presión. Si esto no ocurre es porque se ha sobrepasado el flux crítico.



(Espinasse et al., 2002)

Figura 9. Comparación entre un perfil de flux en función de la presión operativa sin flux crítico (derecha) y con flux crítico evidenciado (izquierda).

5.5 Determinación de la dosis de reactivos para ablandamiento

Dado que el agua del manantial de Cerro Colorado ha sido reportada con durezas que llegan hasta los 400 mg_{CaCO₃}/L (Neira, 2010 y Arcos, 2010), e índice de Langelier promedio de 3.97 (Arcos, 2010), altamente incrustante, se requiere realizar un tratamiento de ablandamiento para reducir la concentración de iones calcio y magnesio previo a la alimentación a la membrana. Se optó por un ablandamiento químico precipitativo, el cual se evaluó utilizando dos reactivos en conjunción, carbonato sódico y una mezcla de óxido e hidróxido cálcico, referida como cal, en diferentes dosis y midiendo sus parámetros convencionales. Las dosis de reactivos utilizadas fueron las especificadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Dosis de reactivos utilizadas para evaluar la remoción de calcio del agua de manantial

Muestra	Na ₂ CO ₃ (mg/L)	Cal (mg/L)
00 [Agua Manantial]	0	0
1	0	100
2	0	250
3	0	350
4	0	500
5	100	100
6	100	250
7	100	350
8	100	500
9	300	100
10	300	250
11	300	350
12	300	500
13	500	100
14	500	250
15	500	350
16	500	500

5.6 Pruebas de fotodegradación

Se investigó el potencial de utilizar radiación con luz de 1180 THz como tratamiento al efluente de rechazo con la finalidad de reducir al mínimo posible la concentración de contaminantes emergentes, por lo que se experimentó con la relación entre la radiación suministrada a un efluente de rechazo en continuo y la fotodegradación de sus especies.

La propuesta consistió en realizar la fotodegradación en una celda de cuarzo con volumen nominal de 1 litro, considerándola como un reactor continuo de tanque agitado en estado estacionario, y cuya variable de operación fue el tiempo de retención hidráulico [TRH] de la celda de cuarzo, manipulada a través del flujo de alimentación. La fuente de luz ultravioleta fueron cuatro lámparas de baja presión G15T8, cuya hoja de datos se incluye en el Apéndice E. El diagrama del sistema se

muestra en la Figura 10. En la Figura 11 se muestra a la derecha la celda de cuarzo sobre la base para agitación magnética y a izquierda una fotografía del interior del fotorreactor armado donde se aprecian tres de las cuatro lámparas UV (la cuarta lámpara está detrás de la celda y es difícilmente visible).

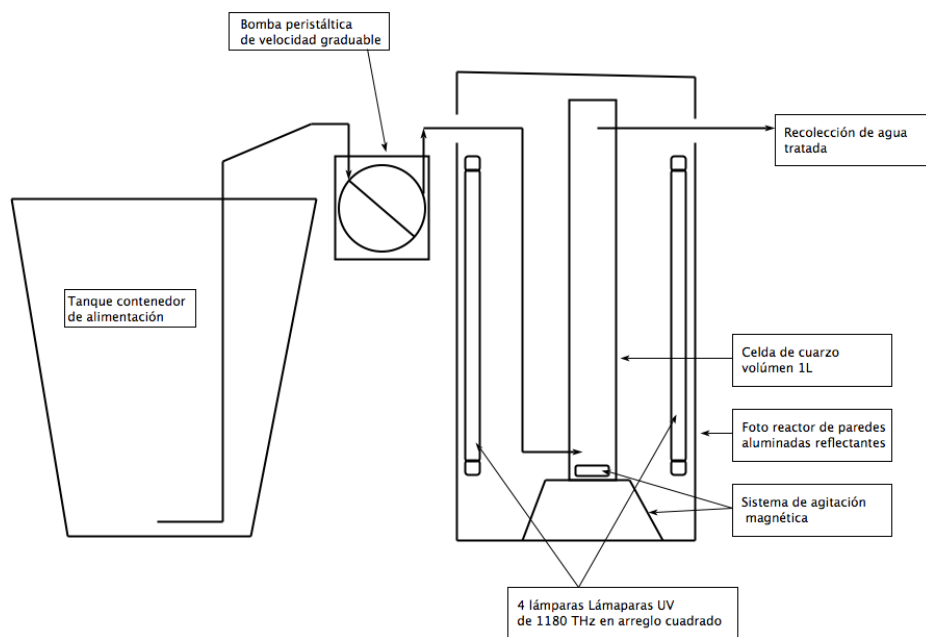


Figura 10. Esquema del fotorreactor utilizado.



Figura 11. Fotografías del fotorreactor.

Se alimentó al reactor el efluente de rechazo correspondiente a la presión operativa seleccionada fortificada⁷ (1172 kPa) variando en cada corrida el flujo de operación. En cada una de las corridas se tomó la muestra de la corriente de salida del reactor en un tiempo igual al cuádruple del TRH asignado, como se muestra en la Tabla 3, y se determinó la concentración de contaminantes emergentes. Adicionalmente, se determinó el contenido de COT, DQO y absorbancia UV254 en la muestra de alimentación y de salida de cada corrida. Para el cálculo de radiación suministrada y absorbida se utilizó el modelo descrito en el Apéndice C.

Tabla 3. Descripción sintetizada de los experimentos de fotodegradación realizados

Corrida	TRH (min)	Tiempo de muestreo (min)
1	60	240
2	15	60
3	10	40
4	5	20
5	1	4

5.7 Medición de concentración de contaminantes emergentes

La determinación de la concentración de contaminantes emergentes se realizó mediante la técnica de extracción en fase sólida, elusión selectiva, cromatografía de gases y espectrometría másica propuesta y validada por Gibson *et al.* (2007), que agrupa los compuestos en dos fracciones, *ácida* y *fenólica*, en base a las especificaciones de elusión. Se seleccionaron doce compuestos orgánicos identificados en el agua del manantial de Cerro Colorado como contaminantes emergentes (Gibson *et al.*, 2007; Siemens *et al.*, 2008 y Chávez *et al.*, 2011):

⁷ La palabra fortificada quiere decir en este caso, que se incrementó intencionalmente la concentración de contaminantes emergentes a fin de facilitar la observación del efecto de fotodegradación. La concentración nominal de los contaminantes emergentes agregados no se presenta porque el volumen de muestra analizado fue altamente fluctuante entre cada corrida.

Fracción ácida:

Ácido salicílico
Carbamazepina
Diclofenaco
Gemfibrozil
Ibuprofeno
Naproxeno

Fracción fenólica:

Bisfenol-A
Ftalato de Butil Bencilo (BUBEF)
Ftalato de 2-etilhexanol (DEHF)
Estradiol
Nonilfenol (Mezcla de isómeros)
Triclosán

La técnica de Gibson *et al.* (2007) se describe a continuación:

1. Las muestras, de 3 dm³ cada una, se acidifican con ácido sulfúrico hasta pH ≈2
2. Se agregan estándares de recuperación (Apéndice A)
3. Se realiza un filtrado en cartuchos HBL Oasis usando un vacío leve (Figura 12)



Figura 12. Filtrado por cartuchos Oasis.

4. Los cartuchos se lavan con agua HPLC y se dejan secar por 30 minutos manteniendo el vacío
5. Se extrae la fracción de contaminantes ácidos mediante elución con una solución buffer de bicarbonato sódico en acetona (0.1M)
6. La fracción fenólica y de disruptores endócrinos se extrae con otra elución de acetona

7. Se evaporan las muestras hasta 1.5 ± 0.5 ml

Para la fracción ácida

1. Se adicionan 30 μ l de ácido sulfúrico y se agita
2. Añadir 2 ml de acetato de etilo grado HPLC y agitar a 400 rpm por 5 minutos
3. Se centrifuga y extrae la fase orgánica
4. La fase orgánica se evapora hasta un volumen de 1.5 ± 0.5 ml y se usa sulfato sódico anhidro para desecar la muestra. Tras extraer la fase líquida, se lavan dos veces los cristales de sulfato usando 300 μ l de acetato de etilo
8. Se evaporan las muestras hasta 250 μ l y se agregan los estándares internos (Apéndice A)
5. Se preparan los estándares de fármacos (Apéndice B)
6. Posteriormente, las muestras y el estándar se evaporan hasta la sequedad
7. La derivatización se lleva a cabo adicionando 25 μ l de acetato de etilo HPLC y 25 μ l de MTBSTFA y calentando a 60°C durante 30 minutos

Para la fracción fenólica

1. Se adiciona sulfato sódico anhidro para desecar la muestra. Tras extraer la fase líquida, se lavan dos veces los cristales de sulfato usando 300 μ l de acetato de etilo
2. Se evaporan las muestras hasta 250 μ l y se agregan los estándares internos (véase Apéndice 1, pág.109)
3. Se preparan los estándares fenólicos (véase Apéndice 2, pág.110)
4. Después, las muestras y el estándar se evaporan hasta la sequedad y la derivatización se lleva a cabo adicionando 15 μ l de piridina y 35 μ l del agente derivatizante BSTFA y calentando a 60°C durante 30 minutos.

Una vez concluida la preparación de ambas fases, se inyectan a un cromatógrafo en modo de detección de ión único previamente programado mediante el uso de estándares de referencia.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Pruebas de desempeño de la membrana con agua destilada

Estas pruebas tuvieron como finalidad el proporcionar información sobre la relación entre la presión de operación y los flujos de las corrientes de proceso en condiciones controladas, alimentando a la membrana agua destilada. Los datos recabados durante la experimentación se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Registro de la relación entre la presión de operación, los flujos de rechazo, permeado y alimentación y el flux de permeado

Presión de Operación (kPa)	Flujo (L/min)			Flux (L/m ² s)
	Rechazo	Permeado	Alimentación	
393	22.000	8.798	30.798	3.96E-06
517	19.000	9.677	28.677	4.36E-06
586	17.000	10.582	27.582	4.77E-06
689	15.000	11.719	26.719	5.28E-06
793	14.052	13.363	27.415	6.02E-06
862	13.304	13.793	27.097	6.21E-06
931	11.321	13.043	24.364	5.88E-06
1034	8.230	16.043	24.273	7.23E-06
1207	3.995	17.442	21.437	7.86E-06
1379	0.000	19.000	19.000	8.56E-06

Al representar gráficamente el flux de permeado (J) como función de la presión de operación (P) en la Figura 13 se puede apreciar la clara relación lineal entre dichas variables, y de la cual se deduce el modelo matemático predictivo para operación con agua destilada (Ecuación 1), donde P se expresa en kPa y J en L/m²s:

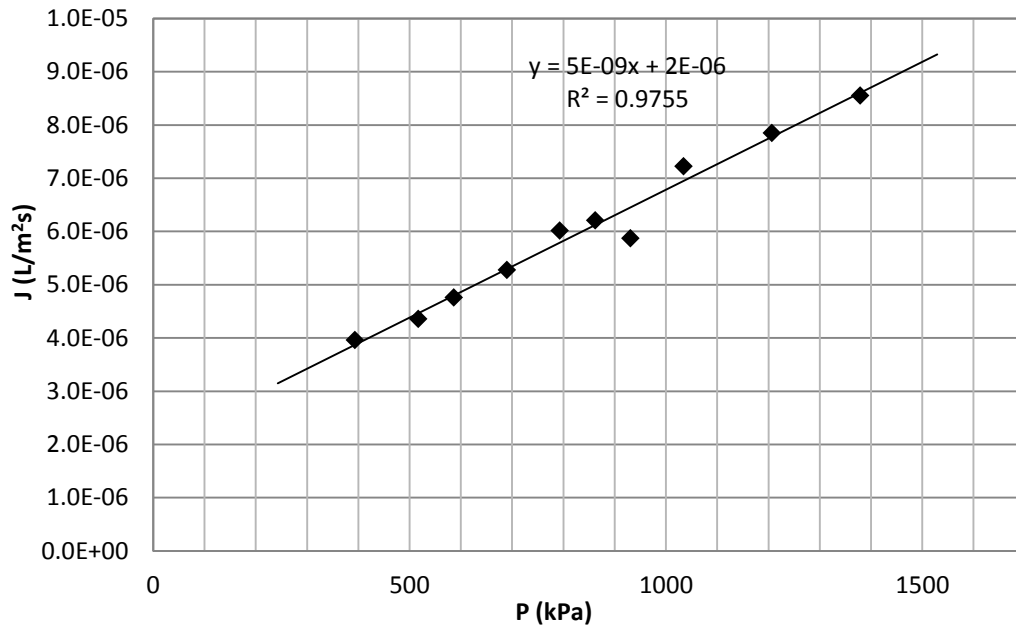


Figura 13. Flux de permeado en función de la presión de operación.

$$J = (5 \times 10^{-6})P + 2 \times 10^{-3}$$

Ecuación 1

La Figura 14 muestra el desempeño del sistema ante diferentes presiones de operación. Nótese que el flujo de alimentación disminuye a medida que se incrementa la presión de operación. Esto se debe al uso de bombas centrífugas que para incrementar su presión de descarga, requieren incrementar la resistencia al flujo del sistema, lo que en el módulo se traduce en una mayor presión de operación y flux de permeado pero un flujo menor de alimentación.

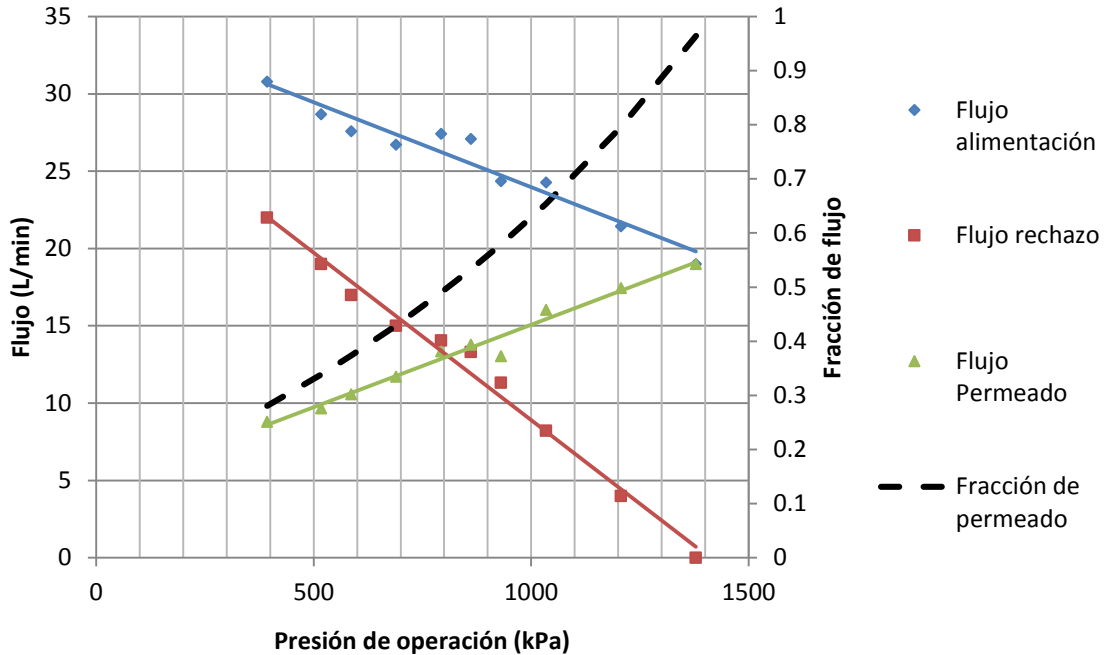


Figura 14. Flujos de las Corrientes de proceso del módulo a distintas presiones de operación.

Este análisis nos permite conocer el mayor flujo de permeado posible para el sistema. Dado que la concentración de especies orgánicas e inorgánicas contenidas en el agua destilada puede considerarse despreciable, el transporte de materia a través de la membrana se verá termodinámicamente favorecido al no tener que actuar en contra del gradiente de concentración y minimizar la entropía asociada al proceso de separación. Dichas condiciones evidentemente no podrían esperarse en la operación con agua de manantial. En la Figura 14 tenemos la máxima fracción de flujo alcanzable para cada valor de presión operativa y en la Tabla 4 que el máximo flujo de permeado posible en el sistema es 19 L/min, cuando la válvula de control de la presión de operación cierra a muerte y por ende la presión de operación alcanza también su máximo, 1379 kPa.

6.2 Ensayo del procedimiento de flux crítico usando agua destilada

Se probó la técnica de Espinasse *et al.* (2002) en el sistema con agua destilada. La respuesta del sistema ante las variaciones de la presión de operación se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Registro del desarrollo de la prueba para la determinación del flux crítico con agua destilada

Tiempo (min)	Presión de Operación (kPa)	Flujo (L/min)			Flux (L/m ² s)
		Rechazo	Permeado	Alimentación	
0	448.16	22.00	7.70	29.70	3.47E-03
5	551.58	20.00	8.43	28.43	3.80E-03
10	448.16	21.00	8.00	29.00	3.60E-03
15	655.00	17.00	10.08	27.08	4.54E-03
20	551.58	19.00	9.74	28.74	4.39E-03
25	758.42	12.00	12.02	24.02	5.42E-03
30	655.00	16.00	11.19	27.19	5.04E-03
35	861.84	12.40	14.39	26.79	6.48E-03
40	758.42	13.00	13.39	26.39	6.03E-03
45	965.27	8.98	16.00	24.98	7.21E-03
50	861.84	11.32	15.38	26.71	6.93E-03
55	1068.69	5.80	17.96	23.77	8.09E-03
60	965.27	7.74	17.65	25.39	7.95E-03

Al representar gráficamente la evolución del flux a lo largo del tiempo de operación en la Figura 15, se aprecia un claro ejemplo del resultado cuando no existe un flux crítico. Recordando que *flux crítico* se define como “el menor flux que crea depósitos irreversibles en la membrana” (Espinasse *et al.*, 2002; p.92), es evidente que las pruebas con agua destilada, carente de cualquier especie química capaz de formar depósitos, tendrían este resultado.

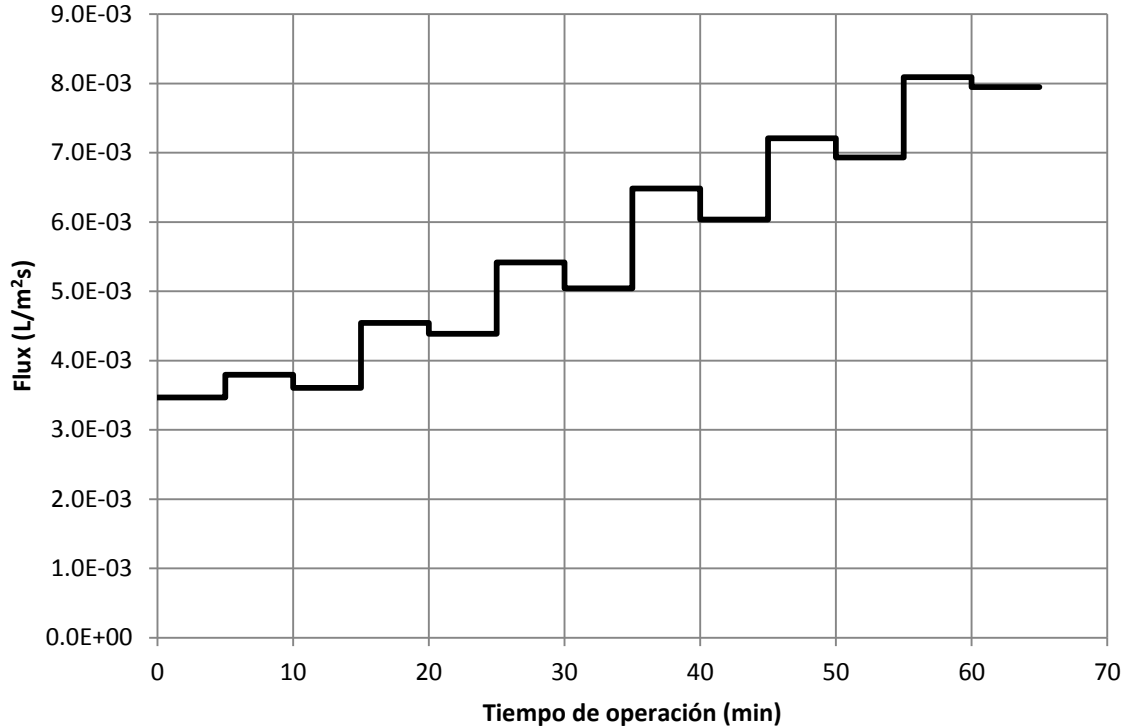


Figura 15. Evolución del sistema a lo largo del tiempo de operación sin observación de flux crítico

Lo más notorio es cómo al incrementar la presión y después restituirla, el sistema desarrolla un mayor flux de permeado para una misma presión. Este indicio es clave para la determinación del flux crítico con agua del manantial, cuando el flux no se incremente a lo largo del tiempo de operación, se supondrá que ha ocurrido ensuciamiento de la membrana; sin embargo, el principal indicador de ensuciamiento ocurriría en la relación entre la presión de operación y el flux, representada en la Figura 16.

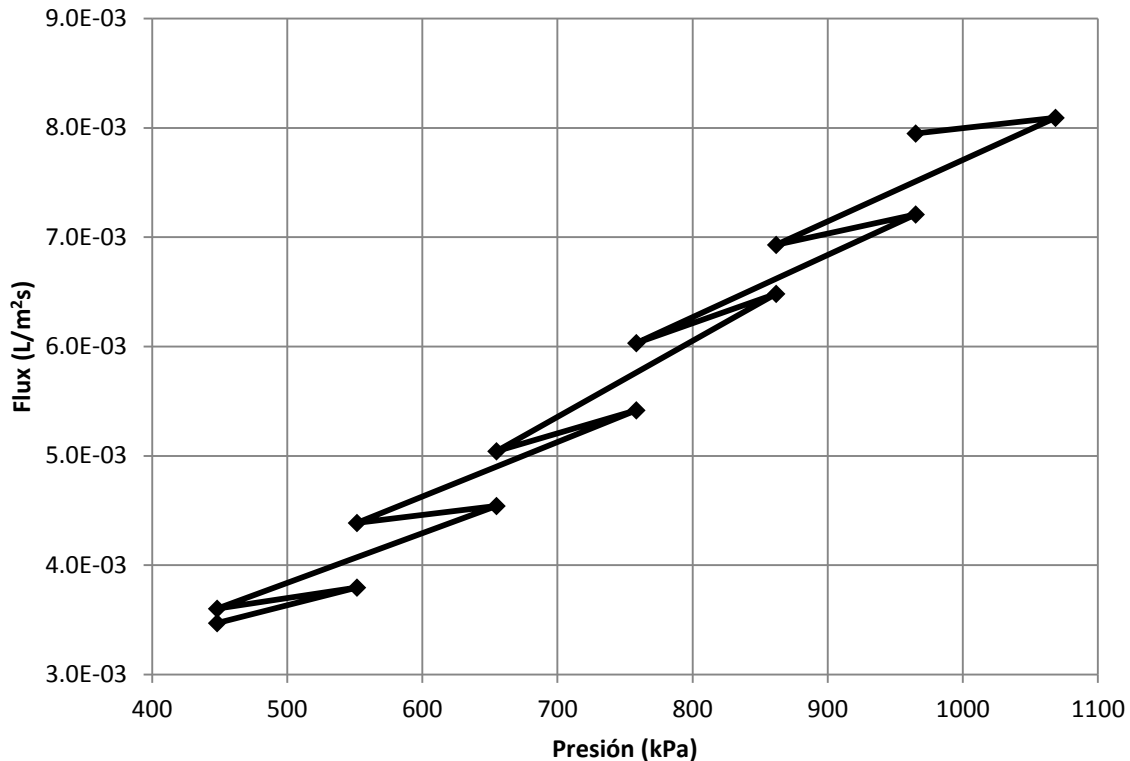


Figura 16. Relación entre el flux de permeado y la presión de operación cuando no existe flux crítico

Obsérvese el patrón que se forma al interpolar cronológicamente los puntos referentes a cada condición de operación del sistema. Cuando las condiciones de operación hayan generado ensuciamiento, este patrón se romperá, generando un punto en el que el flux ha disminuido en la segunda vez que se asigna un cierto valor de presión. Por consiguiente, se determina que no existe un flux crítico para el agua destilada dentro del intervalo de presiones operativas de 448 a 1068 kPa y que la membrana sí estaba en condiciones adecuadas para su despliegue práctico en la planta piloto.

6.3 Pruebas de pretratamiento del agua de Cerro Colorado

La necesidad de utilizar un proceso de ablandamiento como pretratamiento a la alimentación de la membrana radica en que se presentará retención de iones bivalentes en la misma. Al incrementar su concentración podrían presentarse incrustaciones severas que generarían un daño catastrófico en la membrana. El

objetivo de esta prueba fue determinar el efecto de la adición de cal⁸ y carbonato sódico en la remoción de dureza del agua, considerándola como el principal factor de riesgo para la formación de incrustaciones. El efecto de adicionar diversas dosis de reactivos en los parámetros fisicoquímicos del agua de manantial se presenta a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos para la evaluación del pretratamiento de remoción de dureza

Muestra	Dosis Na ₂ CO ₃ (mg/L)	Dosis Cal (mg/L)	COT (mg/L)	SDT (g/L)	Conductividad (µS/cm)	pH	Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)	Dureza Ca (mgCaCO ₃ /L)	Dureza Mg (mgCaCO ₃ /L)	Remoción dureza
Agua Manantial	0	0	19.6	1.005	1610	7.73	751	3.7	134	150	0
1	0	100	19.7	0.985	1377	8.88	398	420	250	36	47%
2	0	250	19.7	0.83	1275	9.1	292	326	162	32	61%
3	0	350	19.7	0.84	1218	9.44	258	260	110	36	66%
4	0	500	19.9	0.76	1222	10.06	216	194	84	32	71%
5	100	100	19.7	1.1	1437	8.7	346	474	202	35	54%
6	100	250	19.7	0.98	1330	9.16	248	350	116	32	67%
7	100	350	19.7	0.7	1346	9.43	208	290	118	22	72%
8	300	100	19.7	1.15	1471	9.07	214	268	62	37	71%
9	300	250	19.7	1.105	1442	9.46	190	254	62	31	75%
10	300	350	19.7	1.135	1433	9.65	192	222	112	19	74%
11	300	500	19.7	1.125	1541	10.31	196	178	56	34	74%
12	500	100	19.7	0.71	1801	9.57	194	340	66	31	74%
13	500	250	19.7	0.9	1802	9.88	190	300	42	36	75%
14	500	350	19.7	0.915	1811	10.02	202	268	52	36	73%
15	500	500	19.7	1.08	1845	10.38	182	224	82	24	76%

En las Figuras 17 y 18, se observa el efecto sobre la dureza total final y el porcentaje de dureza total removida, respectivamente. Con la simple adición de 100 mg/L de cal se consigue remover el 47% de la dureza total, demostrando la efectividad del tratamiento, llegando a una remoción límite del 76% con la adición de 500mg de cada reactivo.

⁸ Entiéndase 'cal' como una mezcla sólida compuesta casi en su totalidad por Ca(OH)₂ y CaO en proporción indefinida.

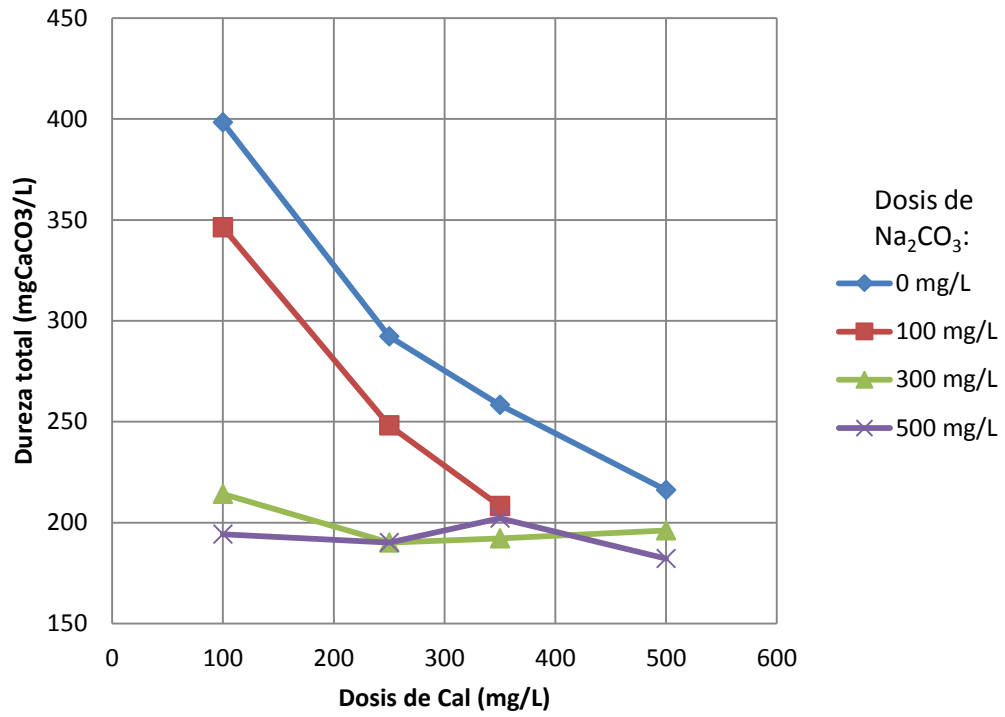


Figura 17. Efecto de la dosis de Cal y NaCO₃ en la dureza total (valor inicial: 751 mg CaCO₃ / L)

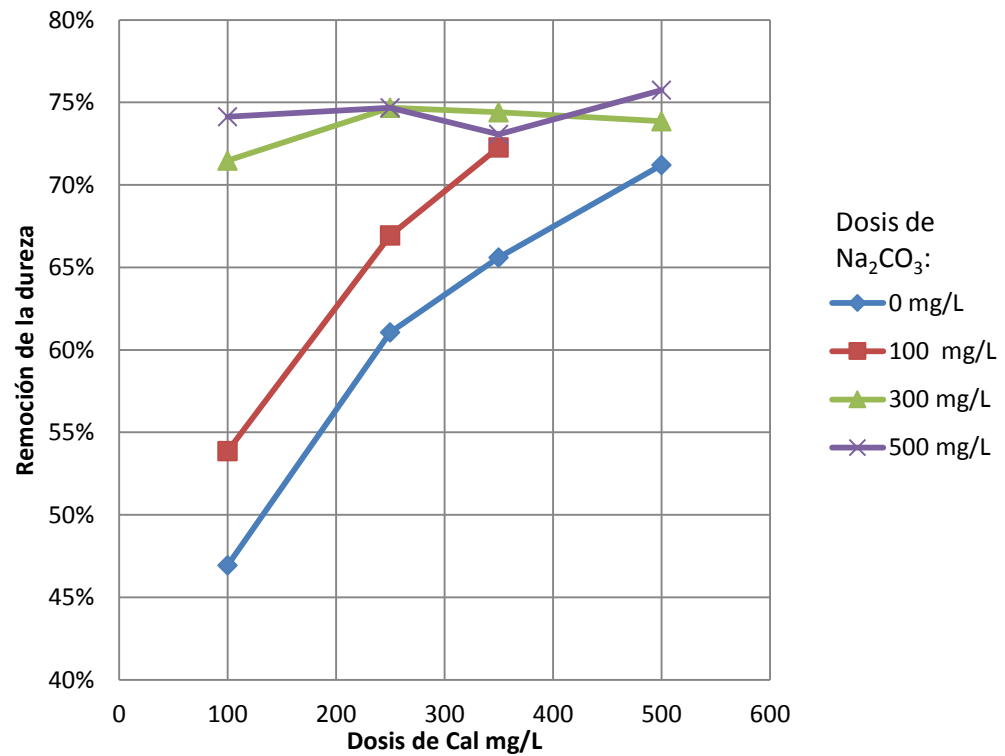


Figura 18. Efecto de la dosis de reactivos en la remoción de dureza total

Resulta interesante la observación en los extremos de las isoterms en la Figura 18. Se obtiene prácticamente la misma remoción de dureza al utilizar dosis altas de cualquiera de los reactivos. Nótese que con la adición de 500 mg/L de cal sin carbonato, se consigue una remoción de 71%, mientras que con 100 mg/L de cal y 500 mg/L de carbonato se consigue 74%. Esto se explica al analizar las principales reacciones características del ablandamiento precipitativo:

- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{Ca}^{2+}$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+$

Evidentemente todas las reacciones se ven termodinámicamente favorecidas en pH básico. En la Figura 19 se muestra como dosis altas de reactivos producen pH más elevados, favoreciendo la precipitación del hidróxido magnésico y carbonato cálcico.

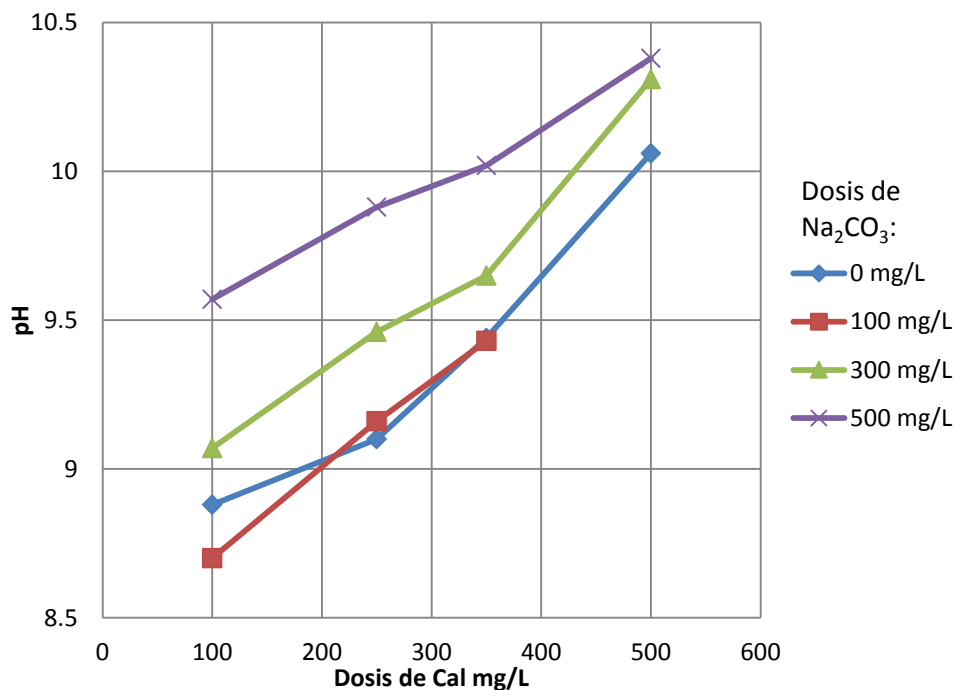


Figura 19. Efecto de la dosis de reactivos en el pH final tras la remoción de dureza

La relación proporcional existente entre la efectividad de remoción de la dureza total y el pH se hace evidente en la Figura 20, donde se aprecia que la máxima remoción se consiguió en la dosis de reactivos que generó el mayor incremento de pH.

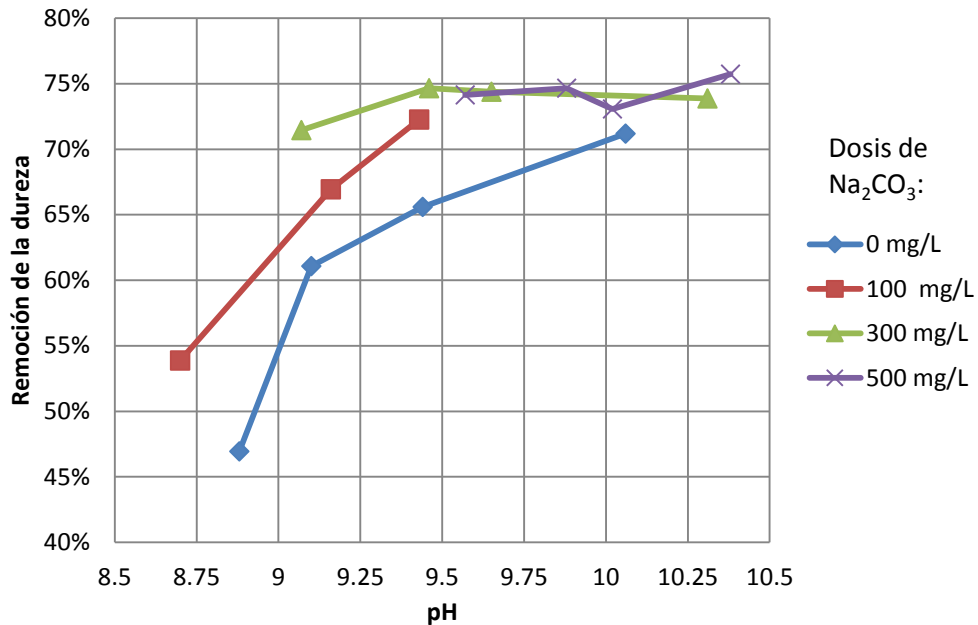


Figura 20. Efectividad del ablandamiento a diferentes pH y dosis de carbonato de sodio.

Para definir la dosis recomendada para el pretratamiento se utiliza el análisis planteado por Arcos (2010) mediante el cálculo del índice de saturación de Langelier (*LSI*, por sus siglas en inglés) y el índice de Ryzner (*RI*) para cada muestra procesada. Según la referencia cuando el *LSI* es mayor a cero el agua se encuentra saturada y generará depósitos de calcio, y el intervalo ideal de *RI* es entre 6.2 y 6.8, ya que al ser mayor existirán fenómenos de corrosión o al ser menor se formarán incrustaciones.

Las principales funciones para el cálculo del *LSI* y *RI* se presentan como las ecuaciones 2, 3 y 4; donde (k_{HCO_3}/k_{sp}) es el cociente de la constante de disociación ácida del ion bicarbonato y del producto de solubilidad del carbonato cálcico (79.4398) (Arcos, 2010), γ_{Ca} es el coeficiente de actividad del ion calcio, γ_{HCO_3} es el

coeficiente de actividad del ion bicarbonato, $[Ca^{2+}]$ la concentración molar de calcio y $[HCO_3^-]$ la concentración molar de bicarbonato.

$$LSI = pH - pH_s \quad \text{Ecuación 2}$$

$$RI = 2pH_s - pH \quad \text{Ecuación 3}$$

$$pH_s = -\log\left(\left(\frac{k_{HCO_3}}{k_{sp}}\right) \gamma_{Ca}[Ca^{2+}] \gamma_{HCO_3}[HCO_3^-]\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Los coeficientes de actividad iónica se calculan mediante las siguientes funciones, donde Z es el valor absoluto de la carga del ion:

$$\log(\gamma) = -\frac{0.5Z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$I = 2.5 (10^{-5}) SDT$$

El cálculo del LSI y RI para cada muestra experimental se detalla en la Tabla 7 y en las figuras 21 y 22; en estas dos últimas figuras se ha incluido el porcentaje de remoción de dureza total para cada punto de la isoterma de 300 mg/L de Na_2CO_3 .

Tabla 7. Cálculo del LSI y RI para las diferentes dosis de reactivos.

Muestra	Dosis Na ₂ CO ₃ (mg/L)	Dosis Cal (mg/L)	Y _{Ca}	Y _{HCO₃}	[Ca ²⁺] (mol/L)	[HCO ₃ ⁻] (mol/L)	pH _s	LSI	RI
Agua Manantial	0	0	0.5325	0.8543	0.0013	0.0001	5.45	2.28	3.17
1	0	100	0.5355	0.8554	0.0025	0.0084	3.12	5.76	-2.65
2	0	250	0.5600	0.8651	0.0016	0.0065	3.39	5.71	-2.32
3	0	350	0.5583	0.8644	0.0011	0.0052	3.66	5.78	-2.12
4	0	500	0.5724	0.8698	0.0008	0.0039	3.89	6.17	-2.28
5	100	100	0.5194	0.8489	0.0020	0.0095	3.17	5.53	-2.35
6	100	250	0.5362	0.8557	0.0012	0.0070	3.53	5.63	-2.10
7	100	350	0.5839	0.8741	0.0012	0.0058	3.56	5.87	-2.32
8	300	100	0.5129	0.8463	0.0006	0.0054	3.94	5.13	-1.19
9	300	250	0.5188	0.8487	0.0006	0.0051	3.96	5.50	-1.54
10	300	350	0.5148	0.8471	0.0011	0.0044	3.76	5.89	-2.12
11	300	500	0.5161	0.8476	0.0006	0.0036	4.16	6.15	-1.99
12	500	100	0.5819	0.8734	0.0007	0.0068	3.74	5.83	-2.09
13	500	250	0.5484	0.8606	0.0004	0.0060	4.03	5.85	-1.83
14	500	350	0.5461	0.8596	0.0005	0.0054	3.98	6.04	-2.05
15	500	500	0.5221	0.8500	0.0008	0.0045	3.89	6.49	-2.60

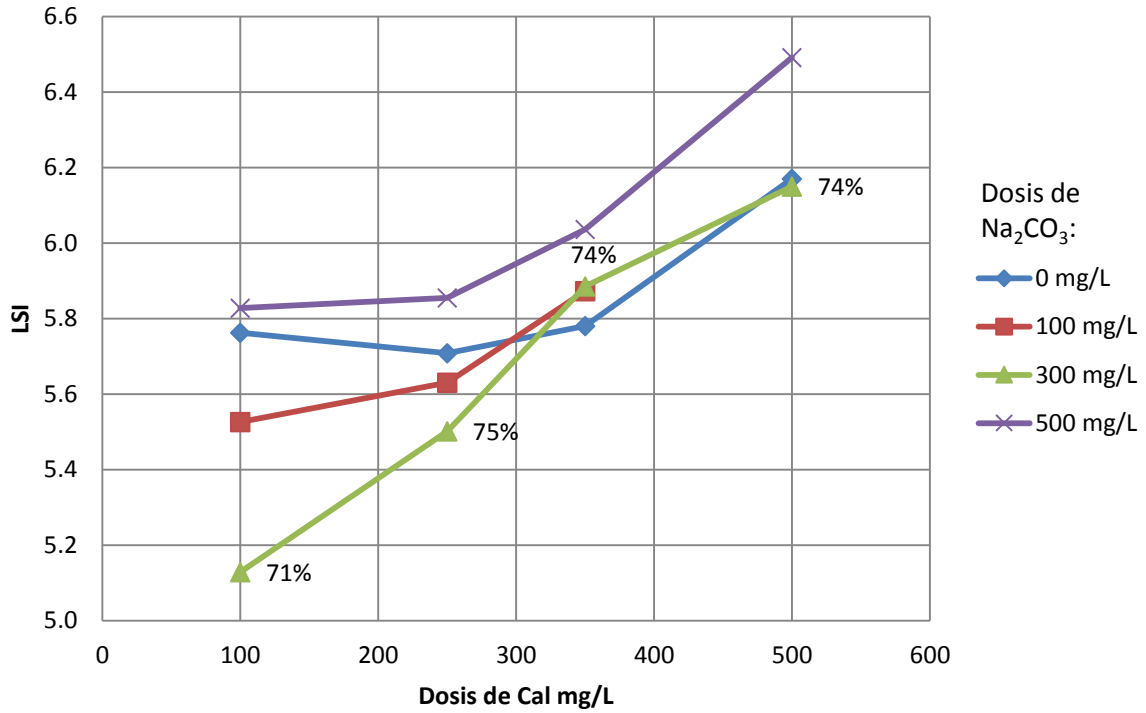


Figura 21. Índice de saturación de Langelier (LSI) calculado para cada dosis de reactivos.

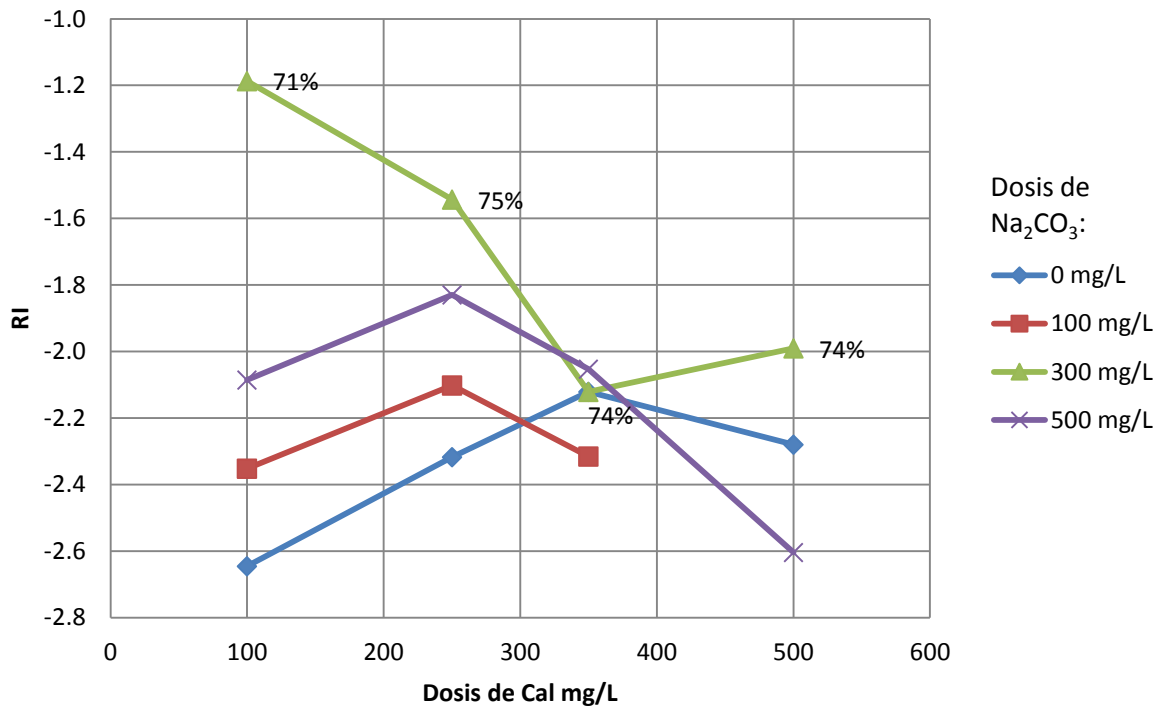


Figura 22. Índice de Ryzner (RI) calculado para cada dosis de reactivos.

Es evidente en la Tabla 7 y en las figuras 21 y 22 que todas las dosis de reactivos analizadas generan valores de LSI menores que cero y de RI menores a 6.2, lo que se traduce en que la corriente de salida del pretratamiento seguirá siendo incrustante si sólo se trata con los reactivos propuestos. Esto se debe a que con las dosis probadas se logró reducir considerablemente la dureza, pero en todas se incrementó el pH y la alcalinidad severamente; por ende, el pretratamiento debe incluir una operación de acidificación. La determinación del ácido a utilizar y su dosis están fuera del alcance de este proyecto.

La dosis recomendada para el pretratamiento de ablandamiento es 300 mg/L de carbonato sódico y 100 mg/L de cal (previo a un procedimiento de acidificación) (Tabla 6, la línea sombreada representa dicha dosis). Se recomienda esta dosis porque es aquella que produce el menor LSI y el mayor RI, lo que significa que es la menos propensa a generar ensuciamiento termodinámicamente irreversible en la membrana y remueve el 71% de la dureza total del agua.

Si bien la remoción de dureza con la dosis propuesta no es tan efectiva como la que demostró el sistema de intercambio iónico de la planta piloto, este último sistema no es práctico para operaciones a gran escala debido a la dificultad de tratar y disponer de los efluentes residuales saturados con sodio que produce. Además, se sabe que el ablandamiento químico precipitativo puede reducir de forma considerable la concentración de COT (Yunmen y Randtke, 1986), contribuyendo a reducir simultáneamente el ensuciamiento termodinámicamente irreversible, provocado por el calcio, y el reversible, debido a las especies orgánicas, en la superficie de transporte de la membrana de nanofiltración.

6.4 Determinación de flux crítico en la planta piloto del manantial

Tras la instalación del sistema como se muestra en la Figura 5 y verificar que en las tuberías del mismo no existiesen fugas considerables, se realizó la prueba de determinación del flux crítico de la planta de Cerro Colorado de acuerdo a la metodología descrita. Por cuestiones prácticas la prueba se dividió en dos sesiones, una para el intervalo de baja presión (517 a 1207 kPa), y otra para el intervalo de alta presión (862 a 1344). Los resultados se enlistan en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la prueba para la determinación del flux crítico con agua del manantial en la planta piloto de membranas

	tiempo operación (min)	Presión Operativa (kPa)	Flux (L/m ² s)	Flujos (L/min)		
				Rechazo	Permeado	Total
Intervalo Baja Presión (BP)	2.0	517	3.1E-03	20.0	6.9	26.9
	22.0	517	3.2E-03	19.7	7.1	26.9
	24.0	345	2.8E-03	22.0	6.3	28.3
	44.0	345	2.6E-03	22.5	5.8	28.3
	46.0	862	4.0E-03	13.5	9.0	23.7
	66.0	862	4.1E-03	14.5	9.2	23.7
	68.0	517	3.1E-03	20.0	6.9	26.9
	88.0	517	3.0E-03	20.3	6.7	26.9
	90.0	1207	5.4E-03	12.0	12.0	24.0
	110.0	1207	5.6E-03	6.9	12.5	19.3
	112.0	862	4.1E-03	13.5	9.2	22.7
132.0	862	4.2E-03	9.2	9.3	18.4	
Intervalo Alta Presión (AP)	2.2	862	4.8E-03	12.9	10.6	23.5
	14.0	862	4.6E-03	12.6	10.2	22.8
	18.3	1207	5.7E-03	5.9	12.6	18.5
	31.3	1213	5.9E-03	6.1	13.1	19.2
	37.5	862	4.7E-03	13.0	10.4	23.5
	50.0	862	4.7E-03	13.7	10.3	24.1
	55.2	1344	6.3E-03	3.7	13.9	17.7
	70.5	1344	6.1E-03	3.6	13.6	17.1
	74.5	1207	5.9E-03	5.8	13.1	19.0
90.0	1213	5.9E-03	6.0	13.0	19.0	

En la Figura 23 se establece la evolución del flux y presión de operación a lo largo del tiempo de operación (El intervalo de alta presión (AP) se ha colocado en continuidad con el de baja presión (BP) a fin de facilitar su análisis). En ella se

observa que el incremento en el flux es directamente proporcional a la presión de operación y se mantiene en tendencia ascendente, sin aparente flux crítico, contrario a lo esperado.

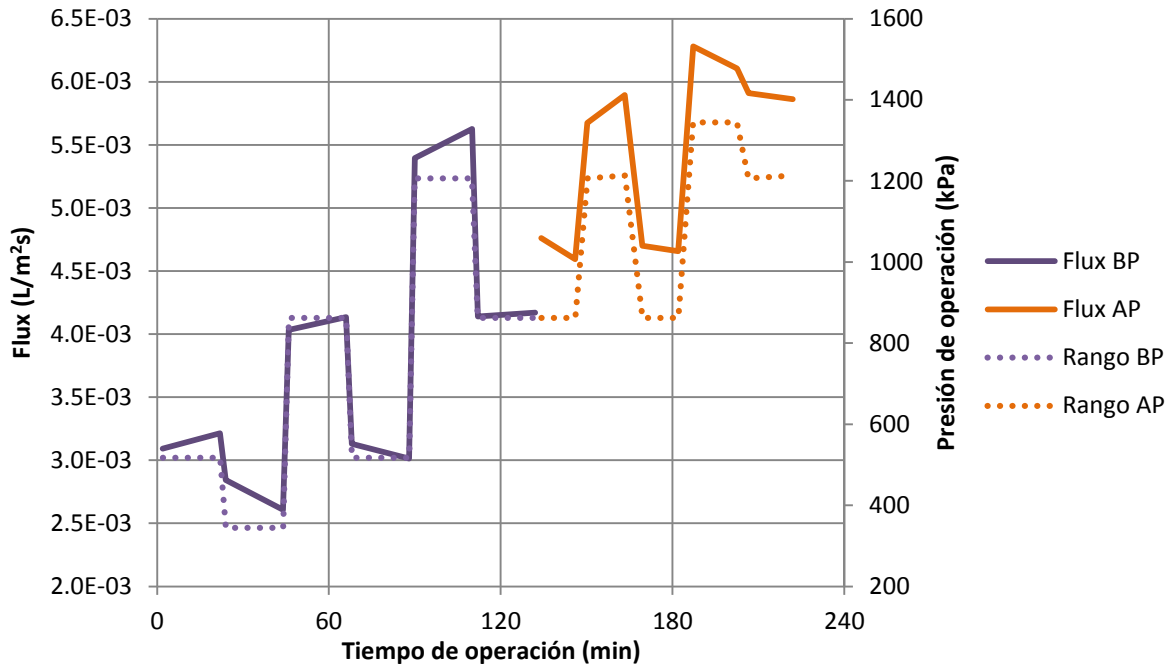


Figura 23. Comportamiento del flux de permeado y la presión a lo largo del tiempo de operación para la determinación del flux crítico en la planta piloto.

Una vez alcanzado el flux crítico, si éste existiese, se observaría que el flux sufre un cambio drástico en su tendencia de crecimiento con la presión, haciéndose menor debido al ensuciamiento de la superficie de transporte. No es posible observar el comportamiento de detección de flux crítico en los resultados experimentales reportados. Esto queda confirmado en la Figura 24 y la Tabla 9, en donde se puede apreciar que no existe un valor de flux promedio que tras elevar la presión operativa y restituirla a la presión inicial, sea menor que el primer valor observado. Este hallazgo permite señalar que para la planta analizada no existe flux crítico en el intervalo de presión operativa disponible para la planta piloto (345 a 1345 kPa).

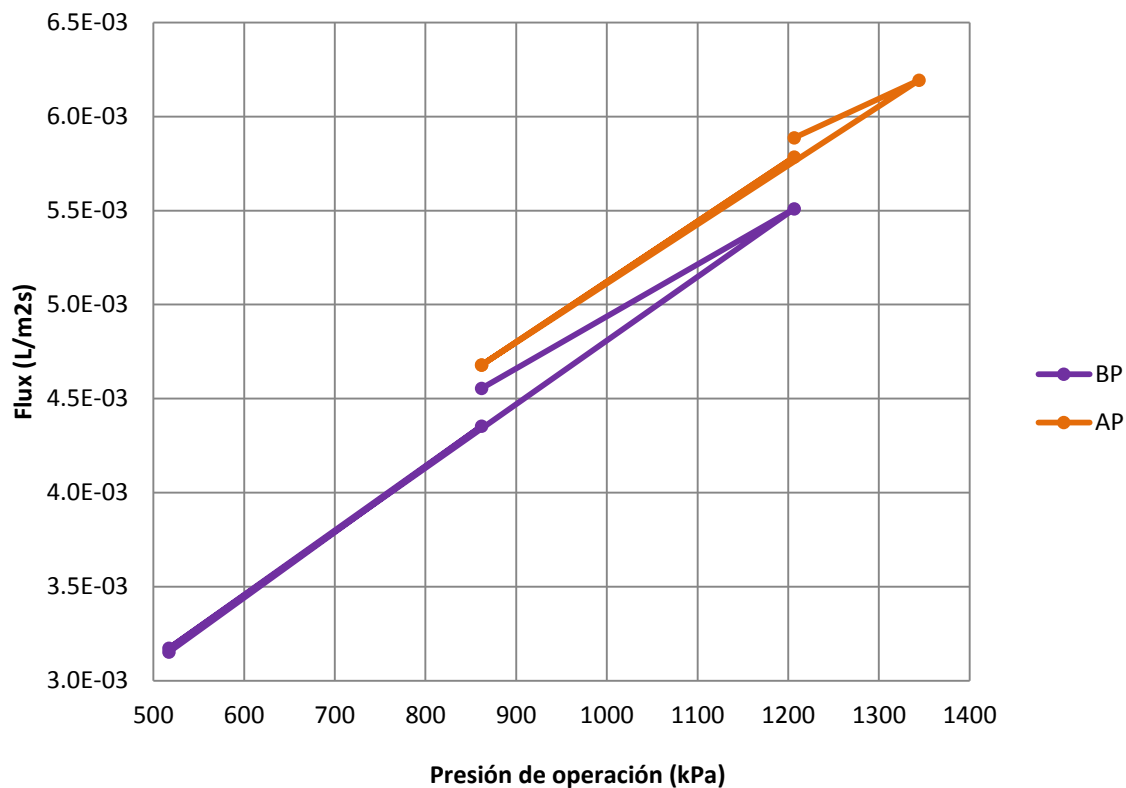


Figura 24. Relación entre la evolución de la presión de operación (AP= alta presión, BP= baja presión) y el flux de permeado.

Tabla 9. Flux promedio observado en cada periodo de presión operativa

	Presión Operativa (kPa)	Flux promedio (m/s)
Rango Baja presión	517	3.2E-03
	861	4.4E-03
	517	3.2E-03
	1206	5.5E-03
Rango alta presión	861	4.6E-03
	861	4.7E-03
	1206	5.8E-03
	861	4.7E-03
	1344	6.2E-03
	1206	5.9E-03

La ausencia de flux crítico, evidenciada con los resultados, en la operación con agua de manantial, puede explicarse debido al funcionamiento del sistema suavización, el cual para la planta piloto consistió en un proceso de intercambio

iónico. En la Tabla 11 se detalla la dureza de todas las corrientes de proceso, en ella se confirma la alta dureza del agua de manantial y que cuando el sistema de suavización por intercambio iónico operó en su máxima capacidad, éste redujo la dureza total del agua hasta un contenido menor al límite de detección de la técnica titulométrica empleada. Debido a esto, no ocurrieron incrustaciones de calcio en la superficie de transporte, principal mecanismo de ensuciamiento irreversible (Van der Bruggen *et al.*, 2008), y por ende, no se permitió la existencia de un flux crítico.

6.5 Evaluación del desempeño de la planta piloto: Producción y parámetros fisicoquímicos

Con los resultados de la prueba de detección del flux crítico (Tabla 8), se hizo un análisis para determinar si se mantenía la relación lineal entre el flujo de permeado y la presión operativa observada durante las pruebas iniciales con agua destilada (Figura 14). Los flujos de las diferentes corrientes de proceso de la planta piloto utilizando agua de manantial suavizada se observan como funciones de la presión operativa en la Figura 25.

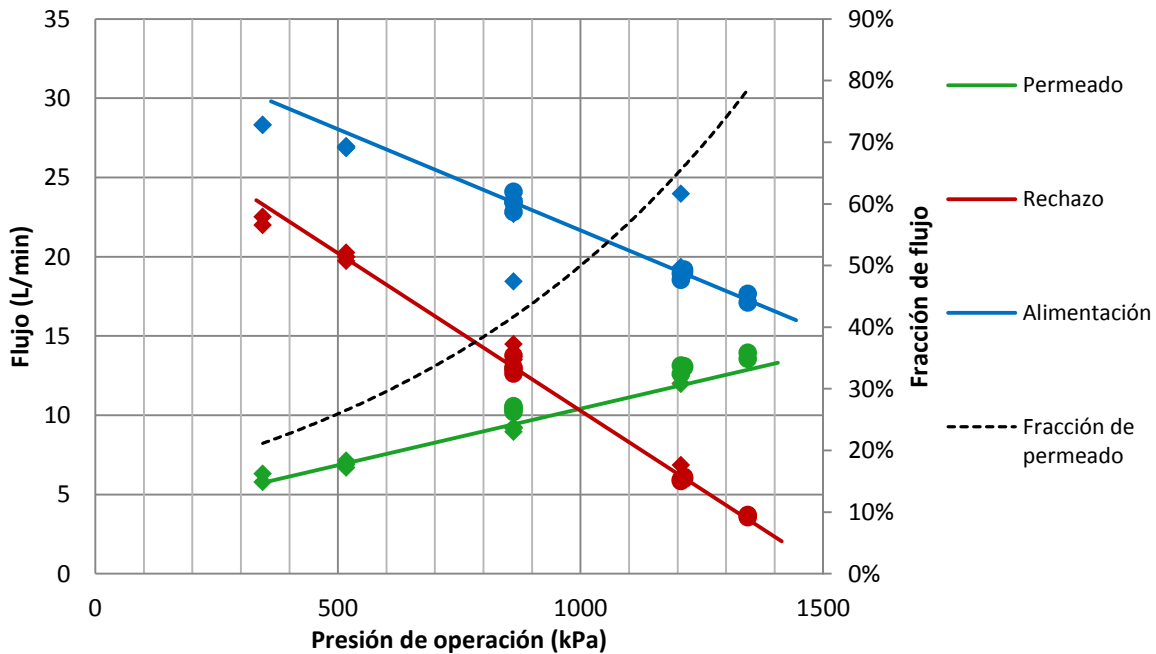


Figura 25. Flujos de las diferentes corrientes de proceso de la planta piloto correspondientes a diferentes presiones operativas.

Cabe destacar que las relaciones de flujo contra presión observables en la Figura 25 se generaron cuando la membrana estaba limpia, habiendo solo sido utilizada con agua destilada. Tras seleccionar 1172 kPa como la presión operativa a utilizar para la planta piloto a lo largo del tiempo, se mantuvo operación durante más de 600 horas, registrando los flujos medidos en la Tabla 10 y en la Figura 26 se presenta la evolución del flujo de las corrientes de proceso a lo largo del tiempo de operación.

Tabla 10. Evolución del flujo de alimentación, permeado y rechazo a lo largo del tiempo de operación para la membrana NF-270 a una presión de 1172 kPa.

Tiempo de operación (h)	Flujo Rechazo (L/min)	Flujo Permeado (L/min)	Flujo Alimentación (L/min)	Fracción de permeado
0	9.57	14.79	24.36	0.607
16	9.00	14.47	23.48	0.617
19	7.80	15.74	23.54	0.669
24	7.92	14.74	22.66	0.650
50	10.35	14.23	24.59	0.579
64	7.99	14.41	22.40	0.643
69	8.55	13.66	22.21	0.615
72	9.03	14.13	23.15	0.610
89	8.26	14.82	23.09	0.642
93	8.24	14.03	22.26	0.630
97	7.98	14.55	22.52	0.646
97	10.38	14.20	24.58	0.578
111	10.99	13.72	24.71	0.555
117	10.88	14.30	25.18	0.568
121	10.16	14.48	24.64	0.588
135	9.97	13.99	23.96	0.584
141	10.06	12.91	22.96	0.562
165	10.08	14.36	24.44	0.588
169	9.90	13.88	23.78	0.584
184	11.10	13.09	24.19	0.541
188	9.93	13.85	23.78	0.582
192	10.88	13.99	24.87	0.562
216	11.54	12.75	24.29	0.525
233	11.35	13.53	24.88	0.544
237	11.31	13.59	24.90	0.546
240	11.28	13.06	24.35	0.537
265	12.64	13.13	25.77	0.510
281	12.34	12.70	25.04	0.507
285	12.50	12.94	25.45	0.509
289	13.00	12.85	25.85	0.497
304	12.67	12.62	25.29	0.499

Tiempo de operación (h)	Flujo Rechazo (L/min)	Flujo Permeado (L/min)	Flujo Alimentación (L/min)	Fracción de permeado
308	11.28	12.36	23.64	0.523
312	11.85	13.13	24.98	0.526
338	11.76	12.63	24.40	0.518
352	12.63	12.24	24.88	0.492
357	11.43	12.63	24.06	0.525
363	12.00	12.12	24.12	0.503
376	12.00	12.63	24.63	0.513
383	12.00	12.77	24.77	0.515
386	11.88	12.37	24.25	0.510
399	12.37	12.00	24.37	0.492
405	12.37	13.17	25.54	0.516
409	12.40	13.33	25.73	0.518
425	13.46	12.22	25.68	0.476
481	11.88	12.49	24.38	0.513
496	12.15	13.00	25.15	0.517
502	11.54	12.72	24.26	0.524
506	11.96	11.92	23.88	0.499
521	11.67	12.47	24.15	0.517
529	12.48	12.85	25.33	0.507
545	13.50	11.44	24.94	0.459
548	13.24	11.69	24.93	0.469
553	13.55	11.66	25.21	0.463
573	13.72	11.59	25.31	0.458
578	12.43	12.56	25.00	0.503
578	12.72	12.36	25.08	0.493
582	12.96	12.35	25.31	0.488
599	12.35	12.85	25.20	0.510
603	12.64	12.77	25.41	0.502
606	13.00	11.78	24.78	0.475
628	13.62	12.13	25.75	0.471
650	13.27	11.48	24.74	0.464
650	13.59	12.35	25.94	0.476

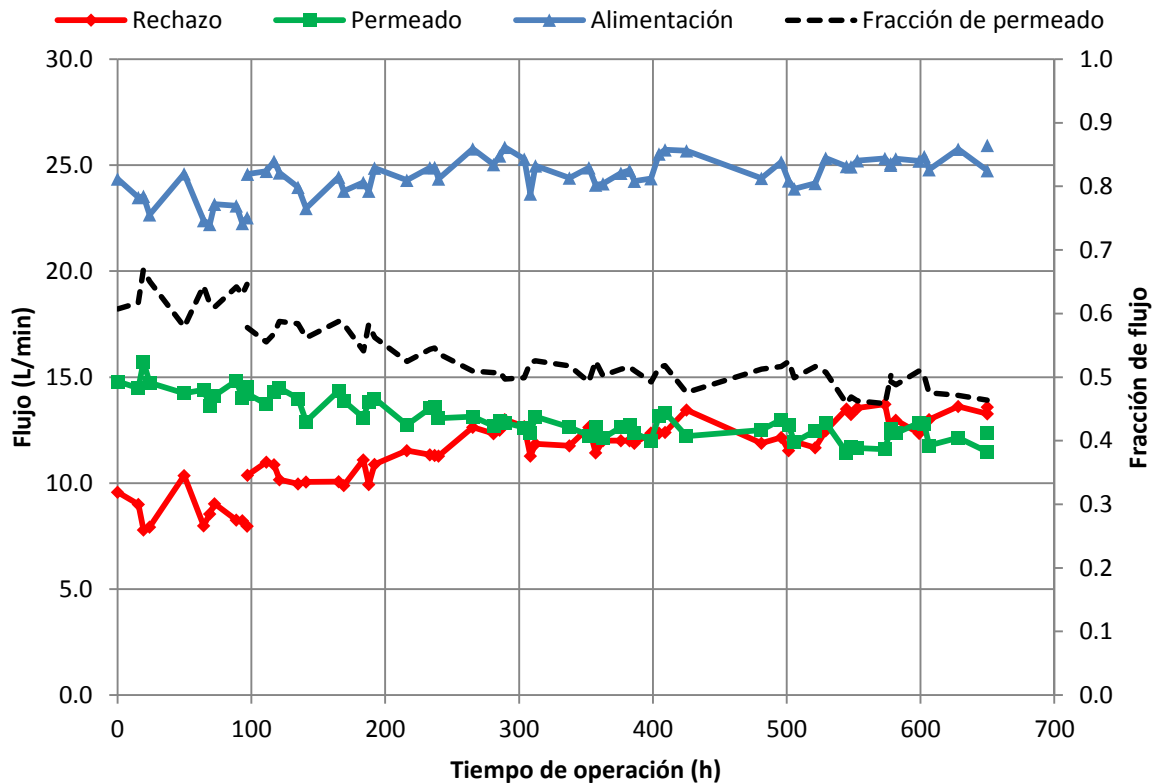


Figura 26. Evolución del flujo de alimentación, permeado y rechazo a lo largo del tiempo de operación de la planta piloto NF-270 a 1172 kPa.

En la Figura 26 se puede observar cómo a lo largo del tiempo de operación se pierde flujo de permeado, mientras que el de alimentación permanece casi constante. Esta observación es de suma relevancia ya que en práctica el decremento en el flux de permeado es el principal indicador para realizar la limpieza periódica. La pérdida de flux de permeado (J) como función de las horas de operación (t) se puede observar en la Figura 27.

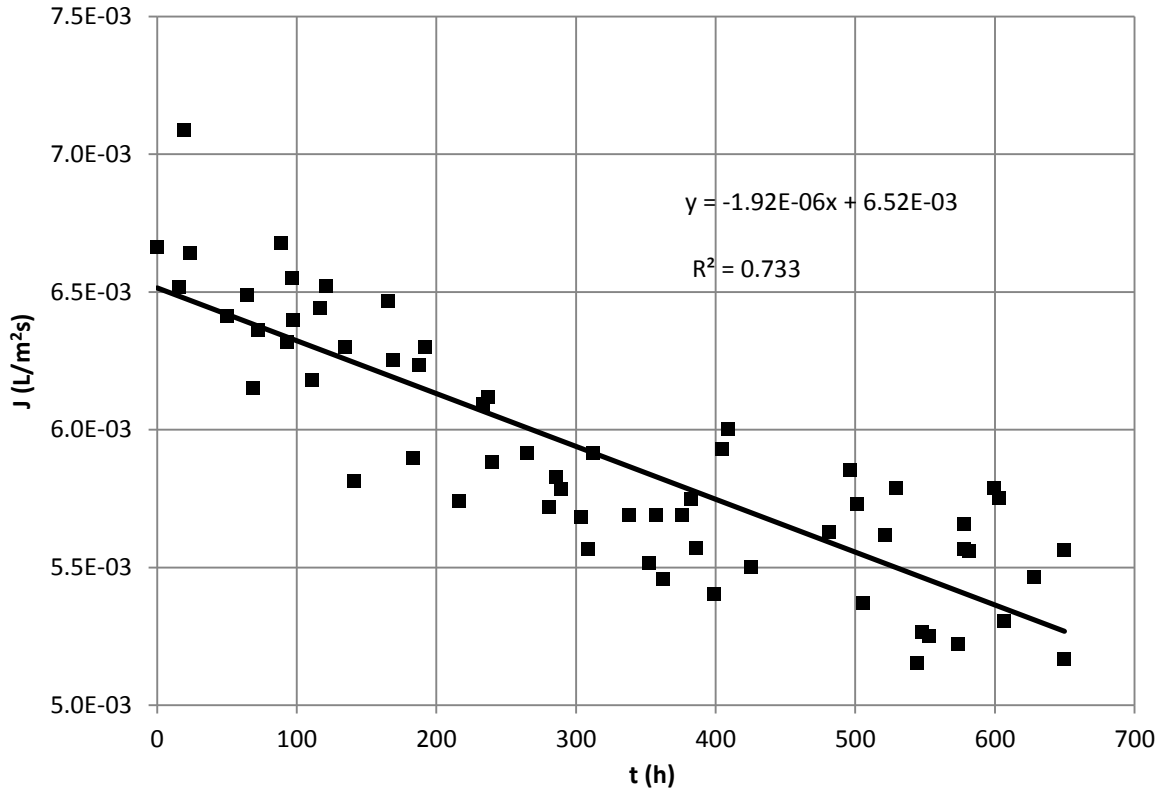


Figura 27. Evolución del flux de permeado a lo largo del tiempo de operación con una presión de 1172 kPa.

1172 kPa es una presión operativa sostenible para el sistema, en la cual la pérdida de flux ocurrió aproximadamente a razón de $-1.92 (10^{-6}) \text{ L}/(\text{m}^2\text{sh})$; ⁹ lo que se traduce en una reducción del 19% del flux inicial ($6.52(10^{-3}) \text{ L}/\text{m}^2\text{s}$) tras 650 horas de operación. De acuerdo con la literatura (Bacchin *et al.*, 2006; Van der Bruggen *et al.*, 2008), la causa de este fenómeno debe ser el ensuciamiento termodinámicamente reversible¹⁰ como consecuencia de la elevada concentración de material orgánico en el agua del manantial. Esta hipótesis se refuerza al considerar los elevados valores de COT y DQO del agua del manantial, reportados en la Tabla 11.

⁹ Las unidades de esta constante hacen referencia a la variación del flux de permeado, expresado en $\text{L}/\text{m}^2\text{s}$, por hora de operación. Se eligieron esas unidades para hacer más comprensible el significado de dicha constante, pero su valor expresado en unidades simplificadas sería $-5.33 (10^{-10}) \text{ L} / \text{m}^2\text{s}^2$.

¹⁰ . Se especifica *reversible* porque, como se concluye en el apartado anterior, en el intervalo de presión operativa disponible para la planta piloto no existe un flux crítico que genere ensuciamiento irreversible en la membrana.

Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos de calidad del agua de todas las corrientes de proceso a lo largo de 5 muestreos en la operación de la planta piloto NF-270

	Tiempo de operación (h)	0	198	387	587	756
Manantial	pH	7.93	7.1	7.17	7.25	7.25
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1859	1484	1165	1195	1159
	SDT (mg/L)	1083	1083	1083	1172	998
	Absorbancia (1/cm)	0.057	0.054	0.063	0.041	0.093
	Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	782.7	782.7	698.3	412.3	193.27
	DQO (mg/L)	25	20	35	40	45
	COT (mg/L)	86	29	132	129	129
Agua suavizada	pH	7.36	7.17	7.24	7.27	7.27
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1418	1479	1165	1159	1194
	SDT (mg/L)	1043	1043	1043	1190	1232
	Absorbancia (1/cm)	0.028	0.052	0.06	0.039	0.047
	Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	<10.01*	<10.01*	330.3	300	<10*
	DQO (mg/L)	207.5	27.5	35	40	45
	COT (mg/L)	78	15	120	135	140
Permeado	pH	6.75	6.7	6.91	7.09	7.09
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	368	682	496	558	380
	SDT (mg/L)	443	443	443	591	371
	Absorbancia (1/cm)	0.014	0.012	0.016	0	0.006
	Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	<10.1*	<10.1*	27.02	27	<10*
	DQO (mg/L)	8	6	4.5	4.5	4.5
	COT (mg/L)	3	6	14.7	14.6	14.6
Rechazo	pH	7.65	7.36	7.43	7.35	7.35
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2990	2670	1852	1741	1946
	SDT (mg/L)	5187	5187	5187	1724	2152
	Absorbancia (1/cm)	0.503	0.127	0.11	0.083	0.223
	Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	50.4	50.4	584.5	586.2	<10*
	DQO (mg/L)	227.5	45	60	75	70
	COT (mg/L)	244	148	305	304	304

(*) Por debajo del límite de detección

Es indispensable considerar que el presente estudio tuvo limitaciones respecto al rango de presiones operativas disponible. Según la hoja de datos de la membrana Dowtech NF270, la máxima presión operativa es de 4100 kPa; mientras que la presión operativa límite para el módulo de nanofiltración era de 1379 kPa. Eso significa que sólo se efectuaron pruebas con el 33% del potencial de la membrana. Es posible que en presiones superiores se obtenga que el flujo decaerá más precipitadamente a lo largo del tiempo y que se observe un flux crítico (aun

utilizando un sistema de ablandamiento muy efectivo), pero la productividad, evidentemente, se incrementaría.

En forma conjunta a la propuesta de presión operativa sostenible debe considerarse el desarrollo de una estrategia adecuada de limpieza a lo largo de la operación para minimizar la incrustación y saturación. Una posibilidad sería establecer un valor de flux mínimo aceptable para la presión de operación, una vez que el flux calculado para cada membrana sea igual o menor que dicho valor, se debe realizar el procedimiento programado de limpieza para esa membrana. El flux mínimo aceptable debería reducirse cada vez que se ejecute el procedimiento de limpieza ya que de acuerdo a lo reportado en la hoja de datos de la membrana NF270 y en la literatura (Van der Bruggen et al., 2008), una vez que han ocurrido fenómenos de ensuciamiento sobre una membrana, esta difícilmente recuperará su desempeño inicial, lo que también es un indicador de su tiempo de vida restante.

El manantial de Cerro Colorado es un caso de estudio. Abastece de agua a poblaciones locales pese a tener una concentración de COT, dureza y DQO extremadamente altas.

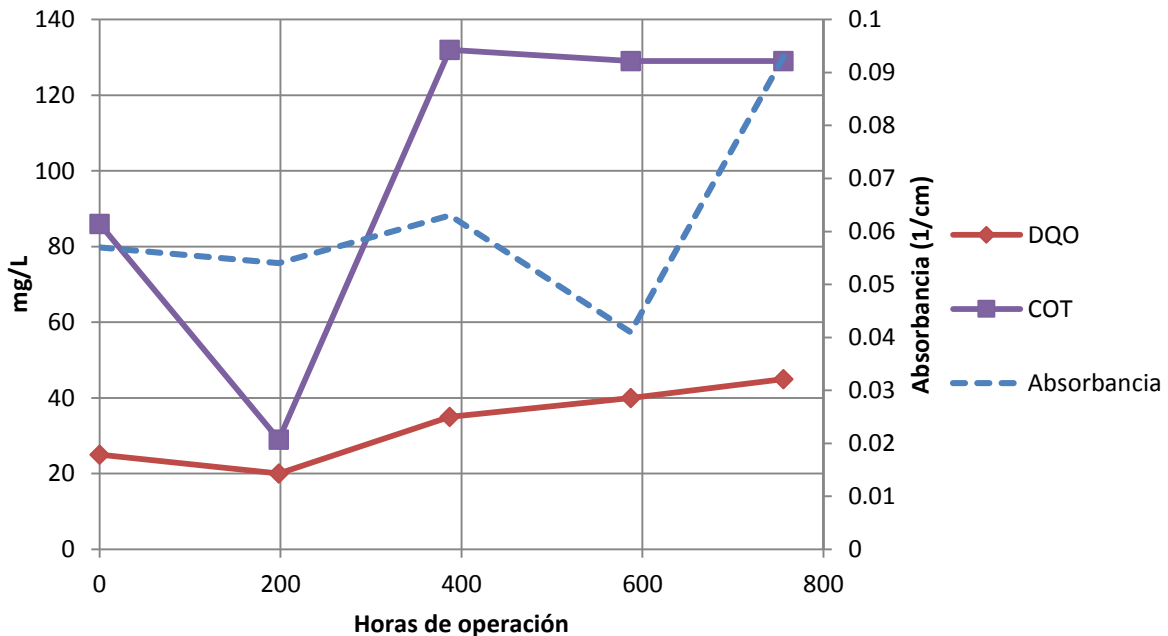


Figura 28. Principales indicadores de contaminación en el agua de manantial de Cerro Colorado.

La presencia de especies oxidables u orgánicas en el agua *puede* indicar la presencia de patógenos, además de reducir la calidad organoléptica del agua suministrada; mientras que las incrustaciones por dureza, reducen la eficiencia térmica de sistemas domésticos como calentadores y puede generar obstrucciones de flujo en casos severos. Por estas razones, la dureza y las especies orgánicas (medidas a través del COT, DQO y absorbancia) son indeseables en agua de suministro municipal. La membrana NF270 se probó como una excelente alternativa como proceso de potabilización para el agua de Cerro Colorado. Como se aprecia en la Tabla 11, el permeado de dicha membrana presenta concentraciones significativamente menores de estas especies indeseables.

Respecto a la dureza se observa en la Figura 29 que en el permeado, como corriente de producto, se ha eliminado prácticamente toda la dureza original del manantial. En aquellos valores registrados a las cero, 200 y 756 horas de operación se observa que la corriente de agua suavizada ya tiene dureza por debajo del límite de detección; lo que quiere decir que la remoción de dureza ocurrió principalmente por el equipo de intercambio iónico, y que la alimentación a las membranas ya tenía una muy baja concentración de calcio y magnesio.

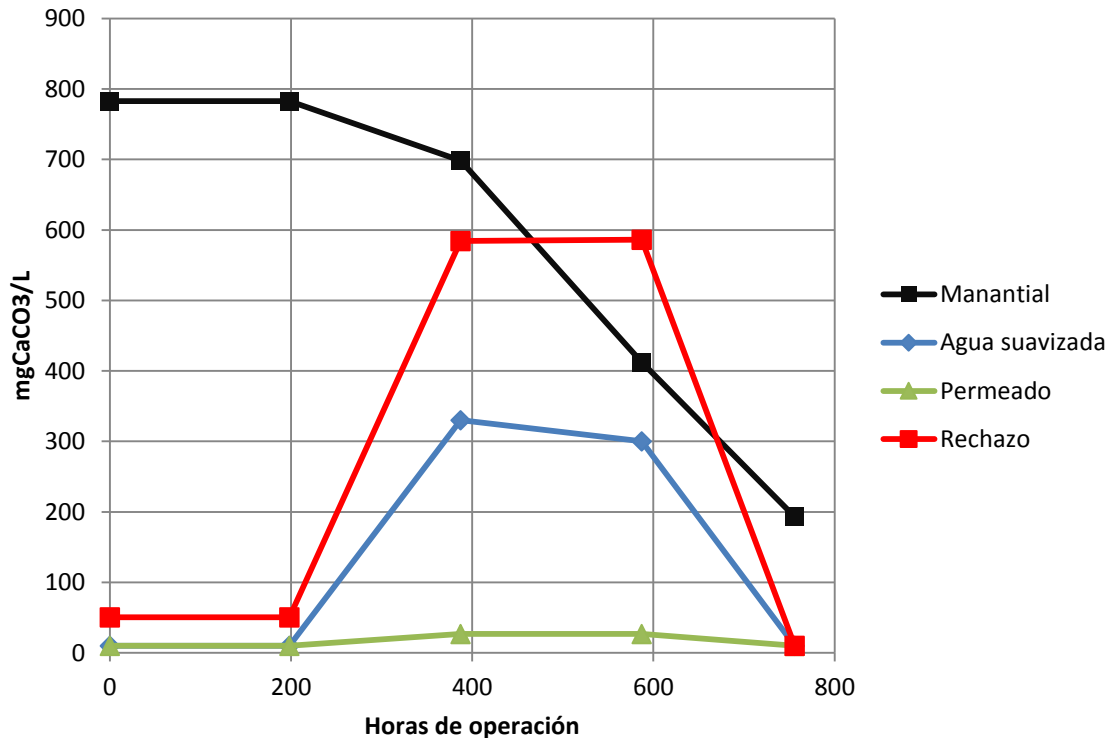


Figura 29. Dureza de las corrientes de proceso en el sistema piloto de membranas instalado en el manantial de Cerro Colorado.

En la Figura 29 lo más sobresaliente es el notorio incremento súbito en la dureza del agua suavizada, y su consiguiente efecto en la dureza del rechazo y permeado, registrado entre las 387 y 587 horas de operación. Este fenómeno se debió a que durante dicho tiempo no se realizó el procedimiento adecuado para la regeneración de la resina intercambio iónico en el suavizador, por lo que su capacidad para ablandar el agua se redujo significativamente. Una vez que los resultados de monitoreo indicaron este incremento en la dureza, se revisó todo el procedimiento, pero para cuando se determinó la falla del procedimiento, ya habían transcurrido 200 horas de operación.

Sin embargo, este error fortuito permite hacer una interesante observación, la retención efectiva de la dureza por la membrana. Es muy fácil observar que pese a que la alimentación al módulo de membranas tenga una dureza alta, el permeado aún conservará un valor bajo en dicho parámetro. La dureza de la alimentación en esos dos tiempos de operación específicos fue de 330 y 300 mgCaCO₃/L, pero en

el permeado fue de 27 mgCaCO₃/L para ambos casos. Esto significa una retención del 92% y 91% de la dureza total respectivamente.

Además de la observación del excelente desempeño de la membrana NF-270, se obtiene la experiencia práctica de que una planta operando con un sistema de potabilización similar al aquí propuesto, tiene un bajo riesgo de operación respecto al efecto de la interrupción del servicio en el pretratamiento sobre la calidad de la corriente de producto. Esto no debe asumirse como evidencia de que el sistema de suavización es prescindible. Si bien el permeado conservó una baja dureza, la operación con una alimentación tan dura puede generar rápidamente ensuciamiento irreversible, e incluso daño catastrófico en la superficie de transporte de la membrana; por lo que es aconsejable evitar este escenario.

Los resultados del monitoreo referente a la concentración de contaminantes y demás especies orgánicas u oxidables se encuentran en las Figuras 30 y 31. En éstas se muestra respectivamente la demanda química de oxígeno y la concentración de carbono orgánico total.

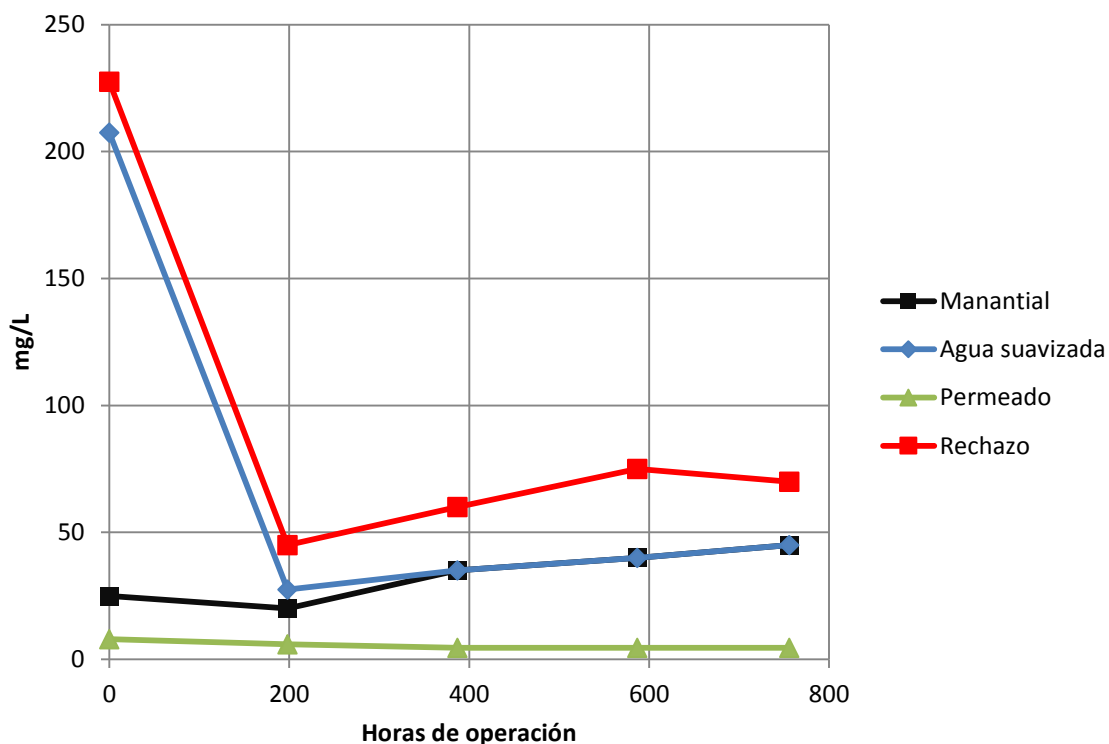


Figura 30. Demanda Química de Oxígeno [DQO] de las corrientes de proceso de la planta piloto.

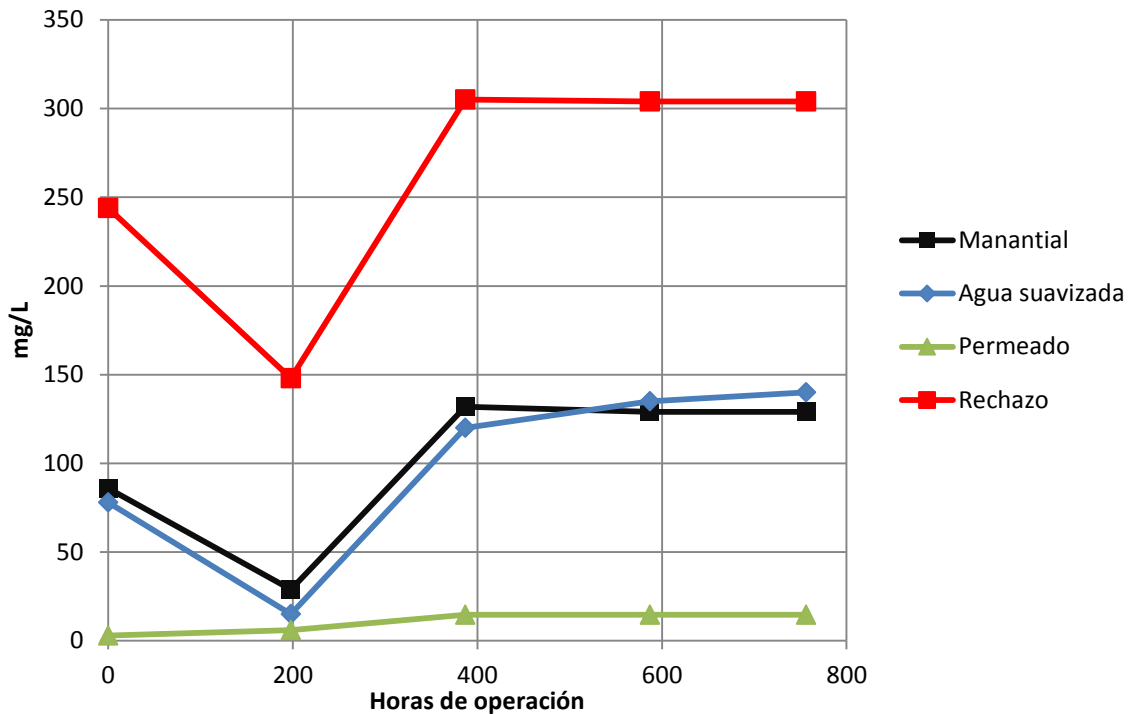


Figura 31. Concentración de Carbono Orgánico Total [COT] de las corrientes de proceso de la planta piloto.

Se observa que la membrana NF270 instalada en el módulo de nanofiltración constituye la operación fundamental para la eliminación de especies orgánicas u oxidables del agua que se propone inyectar al acuífero de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Lo más importante a discutir es que al inicio de la operación (cero horas de operación) se registró un valor de DQO extremadamente alto en el agua suavizada. Nótese en la Figura 31 que mientras el manantial mantiene una DQO de 25 mg/L, el agua suavizada tiene una de 207 mg/L. Inicialmente se creyó que esto fue un error experimental, pero tras repetir el procedimiento se confirmó el resultado.

Tras observar el comportamiento de la DQO a lo largo de las horas de operación, se llegó a la hipótesis que este abrupto valor se debió a que la resina de intercambio del sistema de suavización se deslavó de monómeros, colorantes o plastificantes que fueron detectados en la prueba de determinación de DQO y que aparentemente no tuvieron efecto en el COT. Esto se basa en la observación de

que en mediciones posteriores la DQO del agua suavizada volvió a coincidir con la del manantial, como se esperaría de una operación de esta naturaleza.

Las especies orgánicas y oxidables (expresadas como la DQO y COT) se encuentran en una concentración extremadamente alta para una fuente de suministro de agua. Si bien, con la evidencia obtenida en esta investigación no es posible decir que dichas especies pudiesen ser peligrosas para consumo humano, es evidente que son indeseables en el agua, ya que alteran las características organolépticas y, dado que se desconoce su composición, existe una total incertidumbre de si éstas podrían provocar algún daño a los sistemas de suministro o incluso a la salud de los consumidores. Sin embargo, es probable que la presencia de dicha materia orgánica se explique por el paulatino crecimiento de algas en el manantial.

Durante la operación de la planta piloto se observó que el agua de rechazo tenía un tono verde bastante notorio; esto llevó a realizar la misma observación para el agua del manantial, mostrando que si bien la intensidad del color era menor, el mismo tono verde se encontraba en el agua del manantial. En los últimos días de la operación de la planta piloto, en el rotámetro de rechazo se formó una capa sólida color verde, véase la Figura 32.

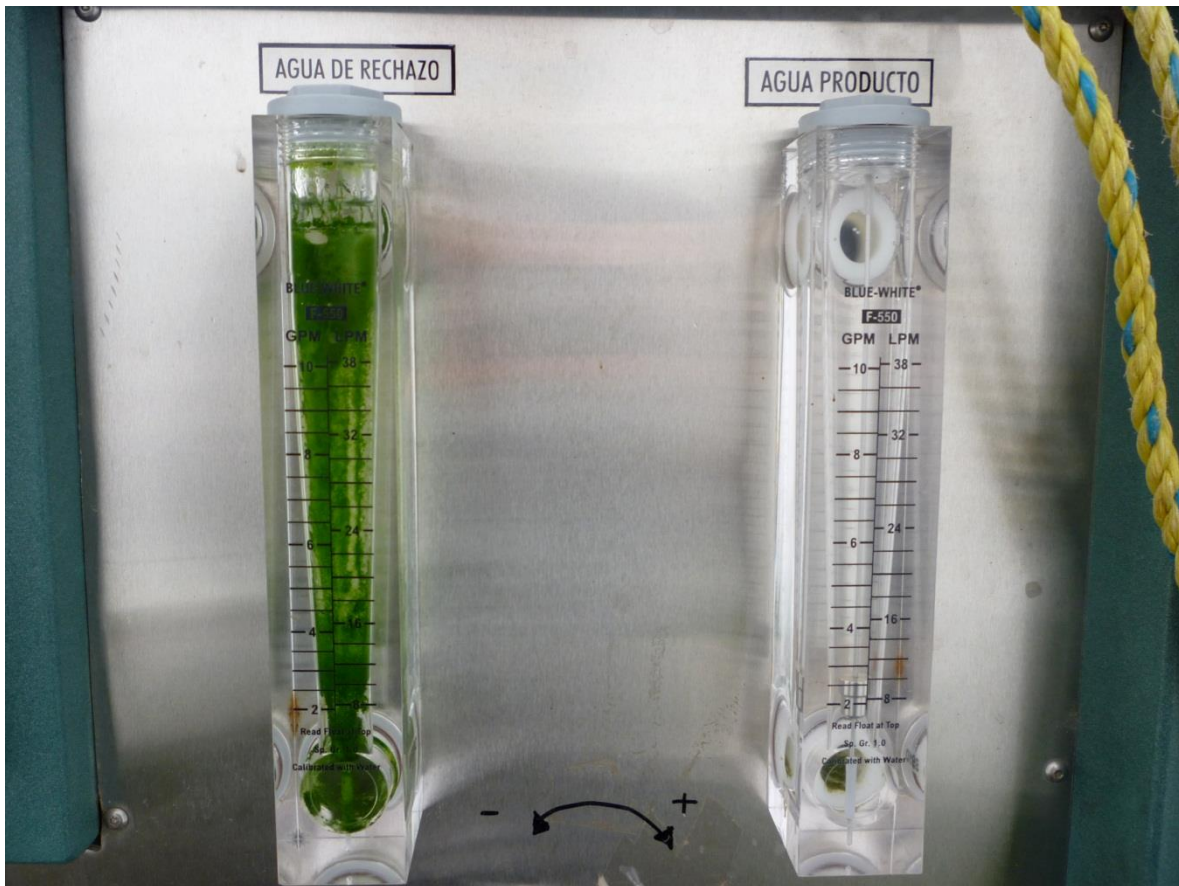


Figura 32. Fotografía de los rotámetros de la planta piloto tras más de 500 horas de operación.

Estas observaciones son preocupantes ya que son signos de la presencia de algas en el agua con la posibilidad de que se hallen igualmente Cianobacterias. Estos microorganismos producen metabolitos que en altas concentraciones son hepatotóxicos y actualmente se les considera un contaminante emergente biológico (Xagorarakis y Kuo, 2008). Cabe mencionar que cualquier análisis referente a la presencia de dichos patógenos está fuera de los alcances del presente proyecto; sin embargo, en una investigación paralela realizada a cargo de la Dra. Catalina Maya Rendón del Instituto de Ingeniería (Jiménez *et al.*, 2013), durante la redacción de este trabajo, se confirmó la presencia de diversos microorganismos nocivos para el ser humano en el agua del Manantial, específicamente coliformes fecales, estreptococos fecales, *salmonella spp.* y esporas de *Clostridium perfringens*, así

como quistes de *Giardia* y ooquistes de *criptosporidium*. El estudio de presencia de cianobacterias no se ha llevado a cabo.

El análisis del permeado permitió confirmar que la membrana pudo restringir el paso de todos los microorganismos mencionados a la corriente de producto y, como se aprecia en la Figura 32, la membrana NF270 puede retener la materia orgánica, que evidentemente incluye a las Cianobacterias y sus metabolitos; por lo que el permeado de la nanofiltración sería una corriente mucho más segura para consumo humano que el agua del manantial sin tratamiento o con el actual esquema de cloración.

La calidad determinada para la corriente de rechazo, permite proponer una alternativa de muy bajo costo para el destino final del efluente de rechazo. Véase la Tabla 11. Entre las 387 y 587 horas de operación, ocurrió un mal funcionamiento del sistema de ablandamiento por intercambio iónico. Esto provocó que en dicho intervalo de tiempo incrementara la dureza del agua que estaba siendo alimentada a la membrana, y con ello la dureza del rechazo. Esta situación aportó valiosa experiencia práctica, cuando los sistemas de ablandamiento no remuevan casi la totalidad de dureza, como sería con el uso de ablandamiento químico, la dureza en el rechazo puede llegar a alcanzar magnitudes de casi el doble de la dureza en la alimentación. Dado que el agua negra de los caudales de irrigación próximos tiene una dureza de 90 a 131 mg CaCO₃/L (Chavez *et al*, 2011), parecería que el descargar el efluente de rechazo en dichos caudales incrementaría la concentración de iones duros en el agua y suelo de cultivo en el Valle de Mezquital; sin embargo, deben considerarse tres argumentos:

- a) En el Valle de Mezquital, y a escasos kilómetros del Manantial de Cerro Colorado, existen cuerpos de aguas negras de gran volumen, como son los “nodos” de la red de distribución de agua de riego e incluso la presa Endhó, en los que los efectos de la diferencia de durezas durante la descarga se verían minimizados debido a la dilución.
- b) Dado que el efluente de rechazo es originalmente agua del manantial, y ésta a su vez tiene su origen en los caudales de agua negra que

sufren un proceso hidrogeológico, el elevado contenido de calcio del rechazo no es propiamente un contaminante. El agua del manantial presenta una dureza mucho más alta que la de las aguas negras (hasta 782 mg CaCO₃/L). Esto quiere decir que su contenido en iones duros lo adquirió durante el proceso hidrogeológico previo a su salida en el manantial. Por ende, el contenido de calcio del efluente de rechazo es debido a sales que se encuentran en el suelo del Valle de Mezquital.

- c) La NOM-001-ECOL-1996, que regula la descarga en cuerpos de agua no especifica un límite en la dureza del agua a descargar, por lo que el proceso propuesto está en cumplimiento con la normatividad pertinente.

La propuesta de disposición del rechazo a los caudales de agua residual se fundamenta en dos ventajas para el proceso. En primer lugar que sería la evidente opción de menor costo, los cuerpos de agua receptores se encuentran muy próximos al manantial y los requisitos de tratamiento para su descarga son mínimos. En segundo lugar, pero más relevante, es el aprovechamiento que hace del proceso de “tratamiento” hidrogeológico que ya ocurre en el Valle de Mezquital. Reintegrar el efluente a los caudales de agua residual permitirá someterlo al mismo proceso que el agua que emerge por los manantiales, como el de Cerro Colorado, facilitando su posterior potabilización y contribuyendo al suministro de agua para riego en los cultivos.

Sin embargo, esta alternativa demanda una meticulosa evaluación del impacto que un incremento en la dureza del agua para irrigación, por mínimo que éste sea, tendría en la productividad de las áreas de cultivo. Sería necesaria realizar una investigación para calcular el posible incremento en la concentración de calcio en el suelo y si esto no repercutirá en la pérdida de terreno fértil para la agricultura. Evidentemente los riesgos derivados de esto pueden minimizarse, incluso terminarse, mediante una mayor remoción de la dureza por el sistema de ablandamiento. A medida que mejore el desempeño de dicha operación, se reducirá

la dureza de la corriente de rechazo, y si se consiguiese que la dureza del caudal de rechazo fuese igual o menor a la de las aguas negras circundantes, el impacto ambiental de la operación respecto al incremento en la dureza del suelo se nulificaría.

6.6 Evaluación del desempeño de la planta piloto: Retención de contaminantes emergentes

Mediante la técnica de extracción en fase sólida y siguiendo el procedimiento publicado por Gibson *et al.* (2007) se determinó la concentración de los microcontaminantes orgánicos en estudio para cada una de las corrientes de proceso en diferentes tiempos de la operación. En la Tabla 12 se puede apreciar la concentración de contaminantes emergentes en cada una de las corrientes de proceso.

Tabla 12. Concentración (ng/L) de contaminantes emergentes en las corrientes de proceso de la planta piloto durante el tiempo de operación.

	Tiempo de operación (h)	0	198	387	587	756
Manantial	Ácido salicílico	210 (±20)	4 (±4)	62 (±8)	9 (±11)	5 (±2)
	Carbamazepina	<LOD	<LOD	<LOD	6 (±14)	13 (±22)
	Diclofenaco	4 (±6)	1 (±2)	<LOD	<LOD	<LOD
	Gemfibrozil	1 (±1)	4 (±1)	1 (±1)	1 (±0)	<LOD
	ibuprofeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Naproxeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bisfenolA	202 (±3)	17 (±9)	2 (±2)	<LOD	76 (±7)
	BuBeF	2 (±4)	<LOD	<LOD	7 (±0)	4 (±1)
	DEHF	116 (±94)	25 (±10)	37 (±33)	342 (±22)	620 (±142)
	Estradiol	1 (±2)	1 (±1)	3 (±2)	<LOD	36 (±47)
	NPs	<LOD	<LOD	55 (±34)	63 (±7)	72 (±63)
	Triclosán	7 (±6)	6 (±5)	1 (±1)	<LOD	30 (±3)
Suavizada	Ácido salicílico	133 (±36)	13 (±1)	177 (±29)	1 (±0)	17 (±6)
	Carbamazepina	<LOD	<LOD	<LOD	6 (±10)	<LOD
	Diclofenaco	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Gemfibrozil	<LOD	5 (±0)	1 (±1)	1 (±0)	<LOD
	ibuprofeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Naproxeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bisfenolA	1 (±20)	44 (±13)	<LOD	<LOD	<LOD
	BuBeF	3 (±2)	<LOD	<LOD	5 (±3)	6 (±1)
	DEHF	39 (±19)	27 (±3)	16 (±7)	557 (±32)	516 (±84)
	Estradiol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	NPs	<LOD	74 (±10)	68 (±8)	75 (±5)	92 (±12)
	Triclosán	1 (±0)	7 (±5)	<LOD	<LOD	<LOD
Permeado	Ácido salicílico	167 (±6)	4 (±2)	87 (±86)	4 (±2)	6 (±2)
	Carbamazepina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Diclofenaco	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Gemfibrozil	<LOD	<LOD	<LOD	1 (±0)	<LOD
	ibuprofeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Naproxeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bisfenolA	3 (±0)	11 (±8)	<LOD	<LOD	50 (±28)
	BuBeF	<LOD	<LOD	<LOD	1 (±0)	2 (±1)
	DEHF	13 (±2)	17 (±8)	16 (±16)	358 (±51)	740 (±68)
	Estradiol	2 (±3)	<LOD	<LOD	<LOD	14 (±7)
	NPs	<LOD	<LOD	52 (±18)	74 (±11)	54 (±4)
	Triclosán	2 (±1)	<LOD	1 (±1)	<LOD	14 (±12)
Rechazo	Ácido salicílico	29 (±25)	48 (±29)	369 (±125)	2 (±1)	10 (±1)
	Carbamazepina	<LOD	<LOD	<LOD	13 (±18)	1 (±1)
	Diclofenaco	3 (±2)	<LOD	2 (±3)	<LOD	<LOD
	Gemfibrozil	2 (±4)	1 (±1)	<LOD	<LOD	<LOD
	ibuprofeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Naproxeno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	bisfenolA	325 (±20)	68 (±11)	80 (±17)	478 (±430)	10 (±14)
	BuBeF	477 (±25)	<LOD	63 (±50)	6 (±7)	5 (±5)
	DEHF	159 (±4)	20 (±1)	166 (±155)	715 (±304)	437 (±144)
	Estradiol	1284 (±10)	<LOD	37 (±45)	337 (±332)	5 (±5)
	NPs	1282 (±111)	64 (±6)	94 (±22)	311 (±304)	102 (±40)
	Triclosán	384 (±7)	6 (±5)	3 (±3)	121 (±209)	17 (±6)

*(<LOD) Por debajo del límite de detección de la técnica

Lo primero que se debe notar es la magnitud de la concentración de los contaminantes emergentes en el agua de manantial. La concentración más alta registrada fue de DEHF a las 756 horas de operación (620 ng/L). El naproxeno e ibuprofeno no fueron detectados en ninguna medición en el agua del manantial, congruente con lo reportado en la literatura (Chávez, 2011) que especifica concentraciones de 0.99 (± 0.19) y 0.20 (± 0.06) ng/L, respectivamente, en el agua del manantial, valores ínfimos despreciables.

La mayor inquietud sobre el uso de membranas de nanofiltración para potabilizar el agua del manantial de Cerro Colorado es si esta tecnología sería capaz de reducir significativamente la concentración de contaminantes emergentes en la corriente de permeado. La efectividad de la remoción puede evaluarse con la retención (ρ) de dichos contaminantes emergentes, calculable mediante la Ecuación 5.

$$\rho_i = 1 - C_{i2}/C_{i1} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde ρ representa la retención de alguna especie química de interés, C_1 y C_2 su concentración en el agua de manantial y permeado respectivamente. La razón por la que se evalúa la retención en el sistema de tratamiento en forma global y no únicamente en la membrana NF270, es porque ya existe sólida evidencia documentada en la literatura (Arcos, 2010; Jiménez, 2013; Kosutic y Kunst, 2002; Neira, 2010) de la capacidad de remoción de compuestos orgánicos por la membrana. La principal aportación de este trabajo es proveer información práctica, y dado que el sistema de suavización es indispensable para la operación en campo, su efecto en la remoción debe ser considerado en el análisis. Adicionalmente, se sabe por experiencia documentada que el uso de tecnologías de membrana con influentes de alto contenido orgánico, producirá la formación de películas orgánicas sobre la superficie de transporte de la membrana, algo que en fines prácticos se asocia al ensuciamiento, pero que puede proveer de una superficie de adsorción con propiedades completamente diferentes a las de la membrana, alterando considerablemente la composición de las corrientes de proceso (Park y Lee, 2005). Debido al relativamente alto valor de COT y DQO del agua de manantial y a la evidencia observada de deposición de material orgánico en las tuberías del sistema

(Figura 32), es razonable suponer que dichos fenómenos de adsorción en biopelículas ocurrieron en la planta piloto, y que no se limitaron a la superficie de transporte de la membrana, sino que dichas bio-películas se formaron también en microfiltros, el sistema de intercambio iónico e incluso en las tuberías. La cuantificación de la remoción por la adsorción en estas supuestas películas orgánicas está fuera del alcance del proyecto, pero deben ser consideradas como parte del diseño de un sistema para el aprovechamiento de los recursos hídricos del manantial. En la Tabla 13 y la Figura 33 se puede apreciar la retención total que cada especie contaminante tuvo en el sistema.

Tabla 13. Retención de los diferentes contaminantes emergentes presentes en el manantial de Cerro Colorado por el sistema de tratamiento

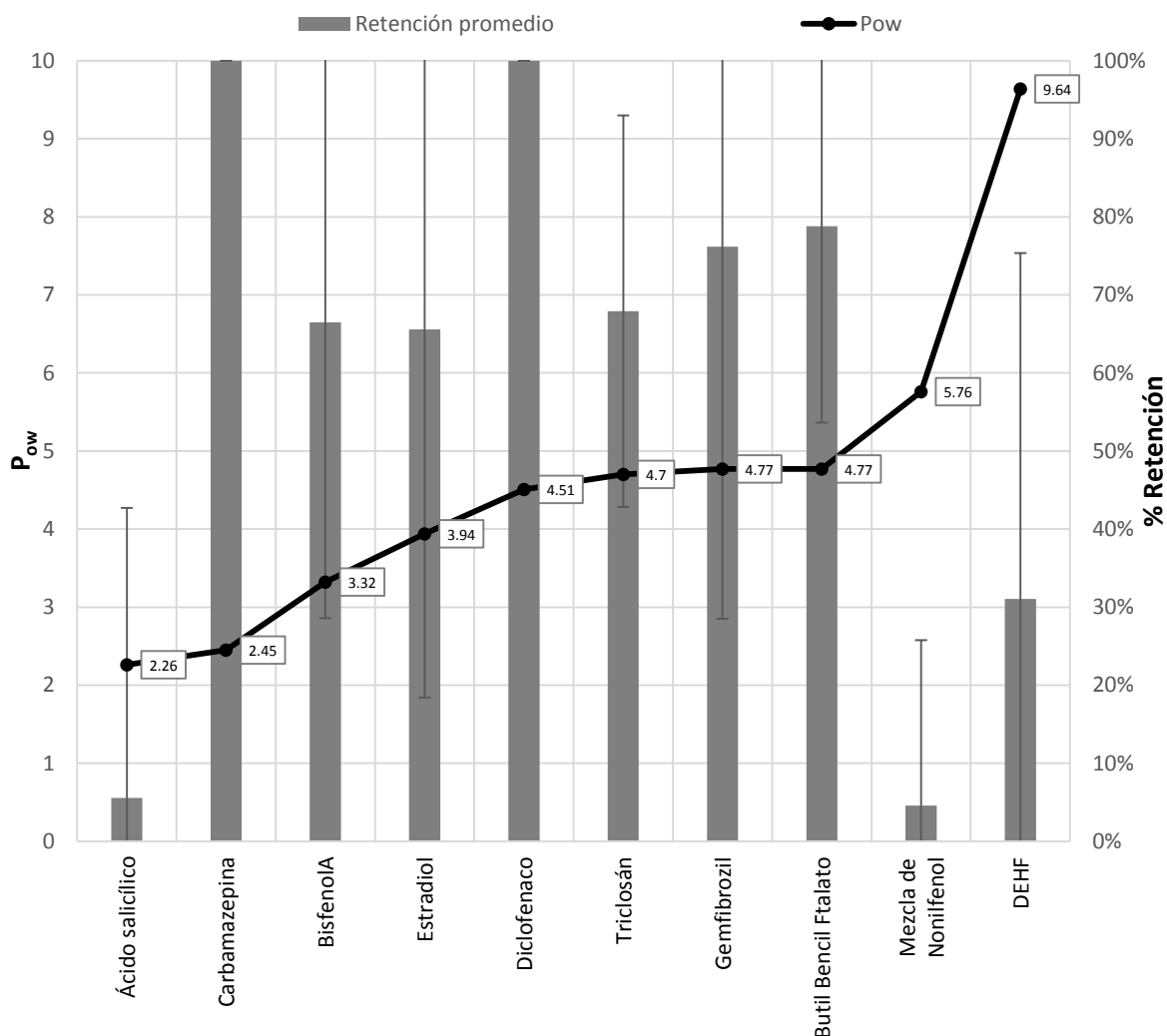
Horas de operación	0	198	387	587	756	Promedio	Arcos (2010) ¹¹
Ácido salicílico	20%	5%	-40%	58%	-15%	%6 (±%37)	
Carbamazepina				100%	100%	%100	97%
Diclofenaco	100%	100%				%100	
Gemfibrozil	100%	100%	100%	5%		%76 (±%48)	
Ibuprofeno							
Naproxeno							
BisfenolA	99%	33%	100%		34%	%66 (±%38)	92%
Bitil Bencil Ftalato	100%			85%	51%	%79 (±%25)	98%
DEHF	89%	33%	58%	-5%	-19%	%31 (±%44)	
Estradiol	0%	100%	100%		62%	%66 (±%47)	
Mezcla de Nonilfenol			5%	-17%	25%	%5 (±%21)	96%
Triclosán	75%	100%	43%		54%	%68 (±%25)	94%

* Las celdas sombreadas significan que el compuesto no fue detectado en el agua de manantial en esa evaluación

El sistema sí presenta una capacidad considerable para remover los contaminantes emergentes orgánicos del agua de manantial. Puede notarse que en el caso de la carbamazepina y diclofenaco, el sistema de tratamiento propuesto demostró tener una retención casi total de los compuestos ($\geq 98\%$), mientras que el ibuprofeno y naproxeno no fueron detectados en ninguna medición. También se aprecia

¹¹ Es importante notar que esta investigación se realizó con pruebas similares sobre la membrana NF270, pero sin un sistema de suavización y con membranas planas.

claramente que la hidrofobicidad, medida a través del coeficiente de partición octanol-agua (P_{ow}) (Jiménez *et al.*, 2013) no tiene relación aparente con la retención de los compuestos por el sistema, ya que no existe una tendencia observable entre dichos valores en la Figura 33.



(Constantes de hidrofobicidad tomadas de Jiménez *et al.*, 2013)

Figura 33. Hidrofobicidad de los analitos y su retención en la planta piloto.

El resto de compuestos analizados presentaron un comportamiento muchísimo más complejo, con amplia variación en la retención durante las diferentes mediciones. El gembrozil muestra la variación más alta entre los fármacos, con retenciones de 100 y 5 por ciento. No debe ser sorprendente este comportamiento cuando se consulta la concentración del gembrozil en el agua de

manantial en la Tabla 12. La concentración más alta detectada en el manantial fue de 4 ng/L, y su límite de detección con la técnica de medición empleada es de 0.5 ng/L (Jiménez *et al.*, 2009; Chávez *et al.*, 2011). Al trabajar en concentraciones tan pequeñas, la variación de ± 1 ng/L significa un impacto de magnitud $\pm 25\%$ en la retención del compuesto; además de que es bien sabido por cualquier persona con experiencia científica que cualquier técnica o instrumento de medición presentará mayor desviación estándar en sus resultados conforme las magnitudes de estos se aproximen a sus límites de detección. En la medición hecha a las 387 horas, donde se registró la menor retención (5%, mientras que en las mediciones previas se calculó 100%), la concentración en el agua de manantial fue de 1 ng/L. Este mismo comportamiento, donde la minúscula magnitud de la concentración es la causante de una gran variación en la retención de los compuestos, se observa también en el caso del estradiol.

La evidencia experimental señala que la mezcla de nonilfenol tiene retención marginal a través de la membrana de nanofiltración, ya que fue el compuesto con el menor porcentaje de retención registrado. Debe notarse que esta especie es la que tiene el límite de detección más alto por la técnica utilizada (40 ng/L). Al analizar que las concentraciones en el agua de manantial oscilaban entre 55 y 73 ng/L, es adecuado suponer que la sensibilidad de la técnica se vio reducida debido a la escasa diferencia con el límite inferior de detección, lo que disparó la desviación estándar.

El compuesto que presentó la mayor desviación estándar proporcional, además de un muy bajo porcentaje de retención, fue el ácido salicílico ($6\% \pm 37\%$). Al parecer, en este caso la elevada desviación estándar se debe a dos muestras (387 y 756 horas) en las que se obtuvieron tasas de retención negativas. Al revisarse la Ecuación 5, que es el modelo de cálculo de la retención, es evidente que al utilizar las propiedades de la corriente de agua de manantial y permeado se está obteniendo una retención global realizada por todo el sistema de tratamiento, y no solo por la membrana de nanofiltración. Al considerar la concentración del ácido salicílico en el agua suavizada en ambos casos se observa que es mayor que en el agua del manantial. Esto significa que existió algún proceso fisicoquímico (más

adelante en esta misma sección se discute su posible explicación) incrementó la concentración del compuesto al atravesar el sistema de intercambio iónico, pasando de 62 y 5 ng/L en el manantial a 177 y 17 ng/L en el agua suavizada. Por ende, al separarse la corriente por la membrana de nanofiltración se obtuvieron retenciones localizadas de 51% y 64% a las 387 y 756 horas respectivamente.

En el análisis hasta ahora mencionado parecería que la membrana no tuvo influencia alguna en la eliminación de contaminantes emergentes debido a que la concentración en el agua de manantial es apenas detectable mediante la técnica utilizada, y que por ende el permeado tiene similares magnitudes de concentración que el agua de manantial. Sin embargo, al analizar los datos recabados en el rechazo es posible observar la gran concentración de contaminantes emergentes retenidos.

La razón por lo que la concentración de estas especies orgánicas es mucho más alta en el rechazo que el agua de manantial es evidente, los mecanismos de transporte selectivo de la membrana impiden su salida a través del permeado, lo que significa una mayor concentración en la corriente de rechazo.

Para completar el análisis del desempeño de la membrana, se hace el balance de materia (Tabla 12). La ecuación general para el sistema es la siguiente:

$$S_i = C_{ia}V_a - C_{ip}V_p - C_{ir}V_r \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde C_i es la concentración de alguna especie química, V el flujo volumétrico, y los subíndices a , p y r definen si se trata de propiedades de la corriente de alimentación, permeado o rechazo, respectivamente. La variable S_i es la acumulación del compuesto en el sistema. Es evidente según la Ecuación 6 que cuando la acumulación es negativa, la masa del compuesto “almacenada” dentro del sistema se está reduciendo; mientras que si es positiva, significa que el flujo másico de alimentación del compuesto es mayor que sus respectivos flujos de salida del sistema. En un sistema en estado estacionario S_i debe ser igual, o aproximarse a cero. A continuación, en la Tabla 14 se presentan los valores de S para cada uno de los compuestos de interés a lo largo del tiempo de operación.

Tabla 14. Valores de acumulación calculados para cada compuesto detectado en las corrientes de proceso del sistema piloto de membranas en Cerro Colorado

Tiempo de operación (h)	0	198	387	587	756
Compuesto	S_i (ng/min)				
ácido salicílico	2368	-87	-4096	148	-78
Carbamazepina	0	0	0	13	297
Diclofenaco	74	35	-15	-2	0
Gemfibrozil	-9	84	14	8	0
BisfenolA	1770	-412	-718	-4587	1023
Butil Bencil Ftalato	-4541	0	-607	91	20
DEHF	1099	174	-917	-3823	-22
Estradiol	-12336	14	-284	-3235	642
Mezcla de Nonilfenol	-12309	-613	-340	-2534	-16
Triclosán	-3546	83	-9	-1161	354

Tabla 15. Comparación entre el flujo másico de alimentación al sistema y su acumulación

Compuesto	S_i promedio (ng/min)	Flujo másico promedio en corriente de agua de manantial (ng/min)
ácido salicílico	-278 (± 2089)	1316
Carbamazepina	55 (± 118)	83
Diclofenaco	16 (± 32)	26
Gemfibrozil	18 (± 33)	27
BisfenolA	-715 (± 2200)	1349
Butil Bencil Ftalato	-1041 (± 1785)	56
DEHF	-721 (± 1689)	5176
Estradiol	-3141 (± 4836)	186
Mezcla de Nonilfenol	-3260 (± 4657)	862
Triclosán	-894 (± 1442)	197

Nótese, en la Tabla 15, que las magnitudes de acumulación son en general muy diferentes a las del flujo másico de alimentación al sistema, y que presentan desviaciones estándar proporcionalmente elevadas. Esta evidencia permite concluir

que el sistema no se encuentra formalmente en estado estacionario, al menos en lo respectivo a la retención de contaminantes emergentes.

En los casos del DEHF, bisfenol A y diclofenaco la acumulación osciló severamente durante los distintos muestreos entre valores mayores y menores que cero. Una explicación plausible para este comportamiento es suponer que se trata de la adsorción y desorción en la superficie de transporte de la membrana, un fenómeno documentado en las operaciones de nanofiltración (Arcos, 2010; Van Geluwe *et al.* 2011; Verliefde *et al.* 2009), y que es una causa del ensuciamiento irreversible.

Bajo esta perspectiva, cuando la acumulación es positiva, el compuesto estaría adsorbiéndose en la superficie de transporte; posteriormente se desorbería de la misma, registrando una acumulación negativa, probablemente a causa de un cambio en la temperatura o composición de la matriz acuosa. En aquellos compuestos donde la acumulación es siempre negativa (como en el ácido salicílico y la mezcla de nonilfenol), este mismo ciclo de adsorción-desorción también debería estar ocurriendo, y podría asumirse que todos los muestreos coincidieron con tiempos en los que el compuesto se adsorbía.

Suponer el fenómeno de adsorción sobre la superficie de la membrana es una explicación plausible, y fundamentada en la información práctica de la literatura, para el comportamiento observado en el balance de materia. Sin embargo, existen otras explicaciones que no es posible descartar con la actual evidencia.

El sistema contenía una operación de ablandamiento por intercambio iónico (Figura 5). Los gránulos de resina de intercambio iónico estaban dispersos en grava, lo que confería una muy amplia, pero cuantitativamente desconocida, superficie de contacto.¹² En toda esa superficie es probable que ocurriesen fenómenos de superficie que implicaran a las especies químicas de interés. Nótese el caso ya mencionado del ácido salicílico a las 387 y 756 horas de operación (Tabla 12). Para esos valores se observó que la concentración en agua de manantial era

¹² El término superficie de contacto no se refiere únicamente a la superficie de la resina de intercambio, sino a toda la superficie aportada por las paredes, la grava y la resina en el interior del equipo de intercambio iónico.

considerablemente menor que aquella a la salida del sistema de nanofiltración, esto llevó a puede ser un signo de la presencia de dichos fenómenos fisicoquímicos en el sistema de intercambio iónico.

6.7 Pruebas de fotodegradación de contaminantes emergentes en el efluente de rechazo

Las pruebas de fotodegradación se llevaron a cabo de acuerdo a lo especificado en el apartado de metodología. A continuación, en la Tabla 16 se muestra la relación entre el tiempo de retención hidráulica (TRH), la radiación suministrada (R_s) y la radiación absorbida (R_x). Para conocer el modelo matemático utilizado para el cálculo de estas dos últimas variables consúltese el Apéndice C.

Tabla 16. Cálculo de la radiación suministrada y absorbida

TRH (min)	TRH (s)	Absorbancia UV254 (cm^{-1})	R_s (kJ/L)	R_x (kJ/L)
1	60	0.499	1.32	1.20
5	300	0.12	6.59	2.93
10	600	0.106	13.19	5.34
20	1200	0.067	26.38	7.38
60	3600	0.167	79.14	44.22

Tabla 17. Efecto de la fotodegradación en los parámetros fisicoquímicos de la corriente de rechazo fortificada

TRH (min)	R_s (kJ/L)	Intervalo de Tiempo para muestreo (min)	Corriente	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	SDT (mg/L)	Absorbancia (cm^{-1})	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
1	1.32	4	alimentación	7.65	2990	5187	0.503	227.5	244
			salida	8.03	3020	5083	0.499	218.5	249
5	6.59	20	alimentación	7.36	2670	5187	0.127	45	148
			salida	7.59	2650	4823	0.12	38	148
10	13.19	40	alimentación	7.43	1852	5187	0.11	60	305
			salida	7.98	1943	5183	0.106	58	301
20	26.38	80	alimentación	7.35	1741	1724	0.083	75	305
			salida	8.08	1858	1810	0.067	68	302
60	79.14	240	alimentación	7.35	1946	2152	0.223	70	305
			salida	8.08	1972	2122	0.167	65	294

La variable de control del experimento fue el tiempo de retención hidráulica en la celda de fotodegradación, pero las variables de mayor interés fueron la radiación absorbida (R_x) y la radiación suministrada (R_s). Éstas son funciones del flujo volumétrico y la absorbancia UV 254 de la matriz acuosa, y su relación durante la experimentación puede apreciarse a continuación en la Figura 34.

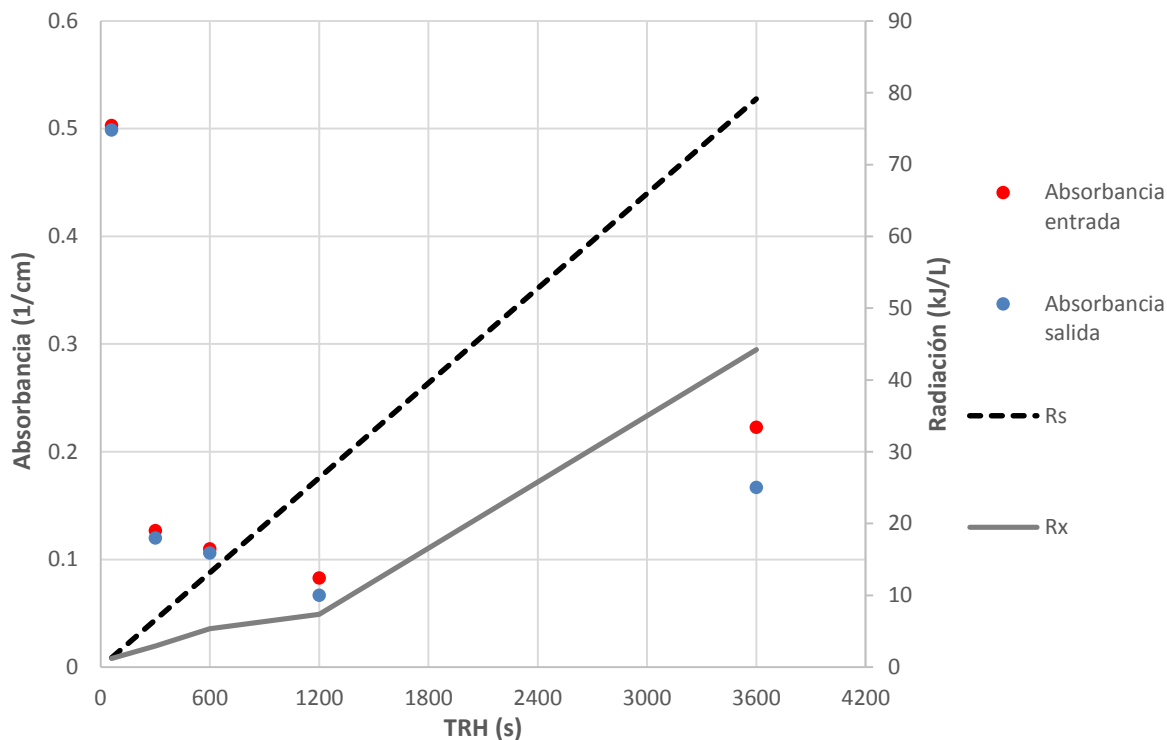


Figura 34. Efecto del TRH en la radiación absorbida y la absorbancia de entrada y salida del fotorreactor.

Nótese que la radiación suministrada y absorbida fueron proporcionales; sin embargo, debido a la variación de la absorbancia del rechazo en cada corrida, esa proporcionalidad no es predecible. Entre las corridas correspondientes al TRH de 1 min y la de 5 min, la radiación suministrada se elevó en un 500%, y la radiación absorbida se incrementó 244%; mientras que entre las de 10 y 20, el incremento en la radiación suministrada fue de 200%, pero el efecto en la absorbida fue de sólo 38%. Al conocer los valores de la absorbancia presentados en la Tabla 18 y el método de cálculo, se hace evidente porqué se presentó dicho comportamiento en la radiación absorbida. Las explicaciones por las que ocurrió esta severa variación de la absorbancia son diversas. En primer lugar se debe considerar que los muestreos no se realizaron en la misma fecha, sino a la largo de un periodo de dos meses; y que la composición de la matriz acuosa del manantial es probable que se viera afectada por lluvias previas a la fecha de algunos muestreos. Además, el rechazo es una corriente de agua que ha pasado por una operación previa de suavización por resinas, la cual, como se explica en el apartado previo, es probable

que presentara mecanismos de adsorción-desorción que influirían en la concentración de materia orgánica en el agua.

Lo más adecuado para poder evaluar los efectos de la fotodegradación en el rechazo hubiese sido realizar las corridas con todos los tiempos de retención en cada muestreo, obteniendo así isotérmicas para analizar independientemente el efecto de la absorbancia. Por desgracia, dicho nivel de detalle en el análisis no pudo realizarse en el presente trabajo debido a las limitaciones en material y tiempo, y debe ser abordado en investigaciones posteriores. Sin embargo, eso no imposibilita reportar y detallar la experiencia práctica y observaciones obtenidas al probar la fotodegradación en caudales con alto contenido de materia orgánica, la degradación de cada compuesto de interés y la evaluación primaria de la radiación como propuesta de manejo del efluente de rechazo, objetivo primordial del proyecto.

En la Figura 34 se observa la relación entre la absorbancia, el tiempo de retención hidráulica, la radiación suministrada y la radiación absorbida. El efecto de la fotodegradación sobre la absorbancia fue despreciable para tiempos de retención menores a 20 minutos. Éste último punto es trascendente debido a que la absorbancia es una medida indirecta de la concentración de especies orgánicas complejas (Weishaar *et al.*, 2003), por lo que dicha reducción implica que se presentó reacción química en la matriz acuosa.

En la Tabla 17 se encuentra la información detallada sobre el efecto de la radiación en los parámetros físicoquímicos. En la línea correspondiente a al tiempo de retención de 20 minutos, se aprecia que la reducción del COT no es significativa, por lo que la reducción de la absorbancia probablemente se debió a la descomposición de las especies complejas en otras de menor peso molecular y no excitables con la frecuencia de 1180 THz; sin embargo, con el tiempo de retención de 60 minutos y 79 kJ/L de radiación suministrada sí hubo una reducción considerable del COT (-11 mg/L), lo que significa que además de la descomposición orgánica, hubo una mineralización considerable de los compuestos orgánicos.

Por otro lado, en todos los tiempos de retención analizados se observó un leve incremento del pH durante la fotodegradación. Esto puede deberse a que especies con grupos funcionales ácidos sean quizás más propensas a

fotoreaccionar o a la formación de algún compuesto orgánico capaz de establecer enlaces de coordinación con iones hidronio. Es posible que este cambio en el pH tenga un efecto importante en las reacciones químicas que constituyen la fotodegradación, ya que el ion OH⁻ es una especie que figura en diversos mecanismos de fotorreacción en agua (Andreozzi *et al.*, 1999). Esto implicaría, según las necesidades de descarga, que la operación de fotodegradación pudiera necesitar un control de pH para su óptimo desempeño, o bien, un ajuste final de pH.

Para los demás parámetros analizados (SDT, conductividad y DQO) cualquier dosis de radiación suministrada menor a 79 kJ/L no tiene efectos considerables en su magnitud. El efecto de las diversas dosis de radiación probadas en las concentraciones de contaminantes emergentes puede apreciarse en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18. Variación en la concentración de la fracción ácida de contaminantes emergentes tras la exposición a diferentes dosis de radiación de 1180 THz

R _s (kJ/L)	R _x (kJ/L)	Corriente	Concentración (ng/L)					
			Ibuprofeno	Ácido salicílico	Gemfibrozil	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
1.32	1.20	Alim	206 (±8)	7714 (±371)	167 (±8)	1302 (±38)	1859 (±24)	359 (±361)
		Salida	264 (±20)	7744 (±69)	239 (±14)	1414 (±83)	103 (±18)	538 (±538)
6.59	2.93	Alim	206 (±8)	7714 (±371)	167 (±8)	1302 (±38)	1859 (±24)	359 (±361)
		Salida	240 (±12)	321 (±30)	229 (±13)	1182 (±51)	<LOD	1392 (±904)
13.19	5.34	Alim		7400 (±1656)	271 (±98)	1459 (±271)	1808	<LOD
		Salida		7862 (±1591)	362 (±48)	1746 (±251)	<LOD	<LOD
26.38	7.38	Alim	236 (±48)	1693	287 (±121)	1189 (±456)	802	<LOD
		Salida	173 (±55)	4540 (±377)	356 (±18)	820 (±191)	14 (±8)	<LOD
79.14	44.22	Alim	246	105	263	963	1079	<LOD
		Salida	11 (±9)	4 (±3)	21 (±18)	3 (±1)	1 (±1)	<LOD

Tabla 19. Variación en la concentración de la fracción fenólica de contaminantes emergentes tras la exposición a diferentes dosis de radiación de 1180 THz

R_s (kJ/L)	R_x (kJ/L)	Corriente	Concentración (ng/L)					
			NPs	Triclosán	Bisfenol A	BuBeF	DEHF	Estradiol
1.32	1.20	Alim	1298 (±18)	11 (±6)	529 (±3)	595 (±7)		1600 (±337)
		Salida	1395 (±56)	<LOD	<LOD	370 (±42)		1577 (±135)
6.59	2.93	Alim	1298 (±18)	11 (±6)	529 (±3)	595 (±7)	158 (±3)	1600 (±337)
		Salida	897 (±111)	<LOD	264 (±52)	833 (±37)	131 (±17)	651 (±138)
13.19	5.34	Alim	1078 (±67)	1531 (±1)	2546 (±388)	292 (±43)	842 (±2)	
		Salida	405 (±20)	28 (±5)	3972 (±615)	358 (±27)	868 (±12)	
26.38	7.38	Alim	1875	101	11205	400	1071	964
		Salida	435 (±97)	30 (±11)	2644 (±532)	301 (±52)	1202 (±174)	124 (±61)
79.14	44.22	Alim	404 (±1)	3297	676	291	1214	1115
		Salida	45 (±14)	<LOD	<LOD	15 (±15)	1019 (±272)	<LOD

La variable que determina la efectividad del procedimiento de radiación es la *degradación* (y) de cada especie de interés. Para conocer el modelo de cálculo de esta variable véase el Apéndice D. A continuación se presenta la magnitud de degradación para cada compuesto en las Tablas 20 y 21. Los gráficos correspondientes a estas dos tablas se pueden encontrar en el Apéndice F.

Tabla 20. Degradación porcentual calculada con diferentes dosis de radiación de 1180 THz para la fracción ácida

TRH (s)	R _s (kJ/L)	R _x (kJ/L)	% Degradación (y)					
			Ibuprofeno	Ácido salicílico	Gemfibrozil	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
60	1.32	1.20	-29% (±15%)	-1% (±6%)	-44% (±15%)	-9% (±10%)	94% (±1%)	50% (±50%)
300	6.59	2.93	-17% (±11%)	96% (±1%)	-38% (±15%)	9% (±7%)	100%	16% (±16%)
600	13.19	5.34		-17% (±48%)	-61% (±76%)	-27% (±41%)	100%	
1200	26.38	7.38	18% (±40%)		-54% (±72%)	12% (±50%)	98% (±1%)	
3600	79.14	44.22	96% (±4%)	96% (±3%)	92% (±7%)	100%	100%	

* Las celdas sombreadas significan que el compuesto no fue detectado en la corriente de alimentación

Tabla 21. Degradación porcentual calculada con diferentes dosis de radiación de 1180 THz para la fracción fenólica.

TRH (s)	R _s (kJ/L)	R _x (kJ/L)	NP _s	% Degradación (y)				
				Triclosan	bisfenolA	BuBeF	DEHF	Estradiol
60	1.32	1.20	-8% (±6%)	100%	100%	38% (±8%)		-5% (±31%)
300	6.59	2.93	31% (±9%)	100%	50% (±10%)	-40% (±8%)	17% (±13%)	56% (±18%)
600	13.19	5.34	62% (±4%)	98%	-63% (±49%)	-27% (±28%)	-3% (±2%)	
1200	26.38	7.38	77% (±5%)	70% (±11%)	76% (±5%)	25% (±13%)	-12% (±16%)	87% (±6%)
3600	79.14	44.22	89% (±3%)	100%	100%	95% (±5%)	16% (±22%)	100%

Lo primero que resalta en los resultados es que existe un gran número de porcentajes de degradación menores que cero. Desde una perspectiva estrictamente aritmética, parecería que el procedimiento de fotodegradación produjo contaminantes emergentes, incrementando su concentración en vez de reducirla. Sin embargo, en un análisis práctico, se debe considerar que en todas las mediciones con degradaciones calculadas negativas, se debe asumir que la

degradación es igual a 0. Esto último sustentado en que la evidencia reportada en la literatura (Rosenfeldt y Linden, 2004; Andreozzi *et al.*, 2004; Gonzalez, 2011; Lamsal *et al.*, 2011) indica que los contaminantes emergentes analizados, y en general las especies orgánicas complejas, se descomponen en especies de menor masa molecular al exponerse a luz ultravioleta, por lo que no pueden incrementar su concentración.

La hipótesis sobre porqué se observan estas degradaciones negativas radica en el efecto que tienen las elevadas desviaciones estándar en la corriente de alimentación. El valor medio del rango de degradación se calcula mediante la Ecuación 7 (El fundamento y desarrollo algebraico de la misma se detalla en el Apéndice D).

$$y_{med} = 1 - \frac{C_1 C_2 + \sigma_1 \sigma_2}{C_1^2 - \sigma_1^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

Considerando dicha ecuación, asúmase un escenario en el cual la concentración promedio de la especie i en la corriente de salida del reactor es igual o casi igual a la de la entrada, por lo tanto $C_1 \approx C_2$. Para evaluar el impacto de desviación de la corriente de salida y entrada en el modelo de cálculo se plantean dos nuevas ecuaciones en las cuales se iguala el valor de una de las variables al de una constante indeterminada k :

$$y_{med} = 1 - \frac{C_1^2 + k\sigma_1}{C_1^2 - \sigma_1^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$y_{med} = 1 - \frac{C_1^2 + k\sigma_2}{C_1^2 - k^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

En la Figura 35 se representa con una línea roja la Ecuación 8, expresando la degradación media como función de la desviación estándar asociada a la corriente de alimentación (σ_1); y con una línea azul a la Ecuación 9 que expresa la degradación de salida como función de la desviación estándar de la concentración en la corriente de salida (σ_2).

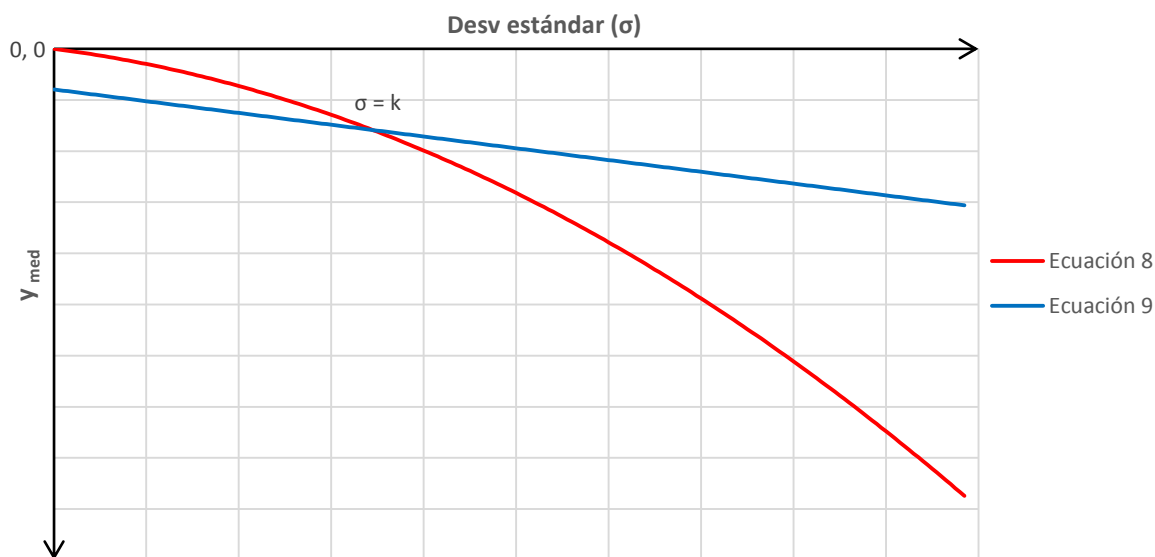


Figura 35. Expresión gráfica de la media del intervalo de degradación (y_{med}) como función de la desviación estándar cuando la concentración promedio inicial y final son iguales.

De la Figura 35 se hacen importantes observaciones sobre el resultado del método estadístico propuesto para analizar la información experimental. En primer lugar se hace evidente que la degradación media depende linealmente de σ_2 e hiperbólicamente de σ_1 . Más importante aún, puede apreciarse que en un escenario en el que la concentración promedio final sea casi igual a la inicial, si la desviación estándar en la concentración inicial es alta, entonces el porcentaje de degradación calculado será menor que cero. Esto no implica que el método de análisis sea incongruente, es simplemente un efecto derivado de la naturaleza probabilística del sistema y explica consistentemente los porcentajes de degradación menores que cero.

En la Tabla 20 se demuestra que para radiaciones incidentes menores o iguales a 26.38 kJ/L no hay degradación considerable de los compuestos, pero en la Figura 36 se observa que suministrando 79.14 kJ/L se obtiene una clara disminución de la concentración de prácticamente todas las especies, con porcentajes medios elevados y rangos de desviación relativamente pequeños.

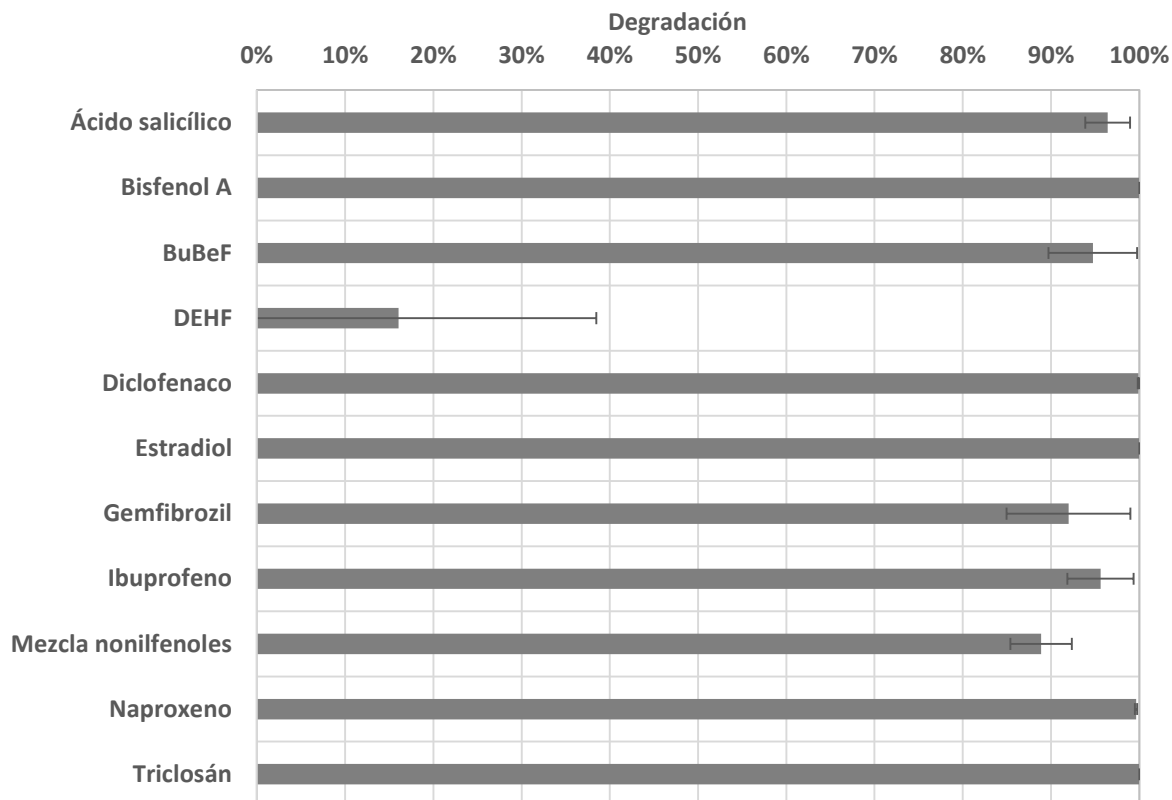


Figura 36. Degradación de los contaminantes emergentes con 79.13 kJ/L.

En esa última figura se aprecia claramente que 79.13 kJ/L es un suministro suficiente de radiación de 1180 THz para degradar más del 90% de los contaminantes emergentes. Las excepciones fueron la mezcla de nonilfenoles con una degradación media de 89% (pero con un rango de dispersión de $\pm 3\%$, por lo que sí podría esperarse degradación superior al 90%) y el DEHF, con una degradación marginal de 16% ($\pm 22\%$).

El DEHF demostró claramente ser un compuesto altamente resistente a la fotodegradación. En dos de cuatro muestras de las que se tienen datos, el compuesto registró de gradaciones negativas cercanas a cero, por lo que se puede asumir que en ellas no redujo su concentración con las radiaciones suministradas. Con 6.59 y 79.13 kJ/L, la degradación media fue positiva, pero los rangos de dispersión son proporcionalmente muy elevados.

Pese a que no se logró evidenciar que el DEHF puede ser fotodegradado, el experimento demostró que una radiación de 79.13 kJ/L puede reducir

considerablemente la concentración de contaminantes emergentes en un efluente de rechazo de nanofiltración. Debe notarse que un cambio en la configuración del sistema hipotético de potabilización plantea una posibilidad diferente para el uso de la fotodegradación como una operación efectiva en la reducción de la concentración de contaminantes emergentes en el efluente de rechazo. Si el equipo de fotodegradación se instalase previo a la membrana de nanofiltración, actuando sobre la corriente de alimentación, la absorbancia y COT de la matriz acuosa serían menores, la degradación de la materia orgánica podría reducir el ensuciamiento de la membrana y los contaminantes emergentes en el rechazo tendrían concentraciones mermadas. Esta posibilidad requiere un mayor análisis y puede ser prometedora. El presente trabajo tuvo la limitación de equipo para poner a prueba esa configuración, pero la evidencia recopilada indica que puede ser una alternativa factible.

7 CONCLUSIONES

- El empleo de un sistema de nanofiltración para la potabilización del agua de Cerro Colorado es justificable y necesario, no sólo por la concentración de contaminantes emergentes detectados, sino por la concentración de materia orgánica y la presencia de microorganismos patógenos. Estos dos últimos factores representan un riesgo potencial a la salud de los consumidores.
- La dosis recomendada para el ablandamiento químico por precipitación fue de 300 mg/L de carbonato sódico y 100 mg/L de cal, con la consideración que se requiere una operación de acidificación para reducir la alcalinidad y pH de la corriente de producto de esta operación.
- No fue detectado un flux crítico para la membrana analizada en el intervalo de presión operativa disponible para el sistema (345 a 1344 kPa), es imperativo notar que la prueba se realizó con el uso de un sistema de ablandamiento por intercambio iónico con capacidad para reducir la dureza total a menos de 10 mgCaCO₃/L.
- La experimentación prueba que 1172 kPa es una presión operativa sostenible para el sistema que genera una partición de flujo permeado / alimentación de 60% a 66%, y se reduce a 47% tras 600 horas de operación.
- Se requiere una evaluación de costos y escalamiento para determinar si la fotodegradación con luz de 1180 THz es un tratamiento factible para el efluente de rechazo de nanofiltración. Las pruebas de laboratorio resultaron satisfactorias al demostrar que se puede reducir la concentración de todas las especies de contaminantes emergentes, excepto el DEHF, en más de 89% y producir una mineralización de 4% del COT al suministrar 79.14 kJ/L de radiación.

7.1 Propuesta de manejo y destino final del efluente de rechazo

Al utilizar la nanofiltración para la potabilización del agua del manantial de Cerro Colorado se producirán efluentes de rechazo que podrían llegar a ser hasta del 60% del flujo de alimentación (asumiendo que se utilizase la presión operativa probada, 1172 kPa). La evidencia experimental recopilada demuestra que la fotodegradación con luz de 1180 THz en un reactor tipo tanque agitado suministrando 79.14 kJ/L puede reducir considerablemente la concentración de contaminantes emergentes en el efluente de rechazo, sin embargo, no es posible concluir que sea una operación factible.

La recomendación emitida en este proyecto es centrar la futura investigación en el uso de fotocatalizadores o procesos de oxidación avanzada que incrementen la degradación de materia orgánica por kJ/L de energía suministrada y probar la configuración con el proceso de fotoquímico previo a la alimentación a la membrana. Finalmente, una vez que se haya determinado un proceso de mitigación para los contaminantes emergentes orgánicos¹³, se podría contemplar los caudales de aguas negras próximos al manantial para descargar ahí el efluente de rechazo para su disposición final.

¹³ No existe por el momento una referencia para determinar si la concentración de los contaminantes emergentes analizados en la descarga sería aceptable. Una sugerencia es asegurar que la concentración de cada especie contaminante en la descarga no exceda la concentración en el cuerpo receptor.

8 REFERENCIAS

1. Acero J.L., Javier Benitez F., Teva F., Leal A.I. (2010). "Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration"; *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, pp [264–272].
2. Arcos A.A.O. (2010). *Consideraciones básicas de ingeniería para el diseño de una planta potabilizadora para Cerro Colorado con un proceso de nanofiltración*. Tesis de maestría. Biblioteca Central, Universidad Nacional Autónoma de México.
3. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery"; *Catalysis Today*, vol. 53, pp [51–59].
4. Bacchin P., Aimar P., Field R.W. (2006). "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications"; *Journal of Membrane Science*, vol. 281, pp. [42–69].
5. Barnard J.E, Morgan H. de R. (sic) (1903). "Upon the Bactericidal Action of some UV Radiations as Produced by the Continuous-Current Arc"; *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 72, pp [477-486].
6. Bolong N., Ismail A.F. Salim M.R., Matsuura T. (2009). "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal"; *Desalination*, vol. 239, pp [229-246].
7. Bonton A., Bouchard C., Barbeau B., Jedrzejak S. (2012). "Comparative life cycle assessment of water treatment plants"; *Desalination*, vol. 284, pp [42–54].

8. Bowen W.R., Jones M.G., Welfoot J.S., Yousef H.N.S. (2000). "Predicting salt rejections at nanofiltration membranes using artificial neural networks"; *Desalination*, Vol. 129, pp [147-162].
9. Bowen W.R., Mohammad A.W. (1998). "Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance – A general assessment"; *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 76, pp [885-893].
10. Chaabane T., Taha S., Ahmed M.T, Maachi R., Dorange G. (2007). "Retention modelling of the bivalent cations in crossflow nanofiltration investigation in the porous models"; *Desalination*, vol. 204, pp [359-367].
11. Channabasappa C.K. (1966). "Membrane technology for water reuse application"; *Desalination*, vol. 23, pp [495-514].
12. Chávez A., Maya C., Gibson R. And Jiménez B. (2011). "The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico"; *Environmental Pollution*, vol. 159, pp [1354-1362].
13. Chen H.H., Yeh H.H., Shiau S. (2005). "The membrane application on the wastewater reclamation and reuse from the effluent of industrial WWTP in northern Taiwan"; *Desalination*, vol. 185, pp [227-239].
14. Comisión Nacional del Agua [CONAGUA] (Marzo, 2011a). *Estadísticas del agua en México, edición 2011*. México.
15. CONAGUA (19 de agosto, 2011b). *Proyectos estratégicos de agua potable, drenaje y saneamiento*. México.

16. Comstock S.E.H., Boyer T.H., Graf K.C. (2011). "Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: Comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange"; *Water Research*, vol. 45, pp [4855-4865].
17. Cyna B., Chagneau G., Bablon G., Tanghe N. (2002). "Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France"; *Desalination*, vol. 147, pp [69-75].
18. Daughton C.G. (2008). "Pharmaceuticals as Environmental Pollutants: The Ramifications for Human Exposure"; en Heggenhougen H.K. (EEJ) *International Encyclopedia of Public Health*, Elsevier Inc, pp [66-102].
19. Dimou A.D., Sakkas A.V., Albanis T.A. (2004). "Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproduct analysis"; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 163, pp [473–480].
20. Eljarrat E., Barcelo D. (2003). "Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples"; *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, No. 10, pp [655-665].
21. Espinasse B., Bacchin P., Aimar P. (2002). "On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration"; *Desalination*, vol. 146, pp [91-96].
22. Finlayson B.A., Biegler L.T. (2008). "Section 3 Mathematics"; En Perry R.H. y Green D.W. (Ed.) *Perry's chemical engineers' handbook*, 8ª edición. McGrawHill.
23. Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. and Jiménez B. (2007). "Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry"; *Journal of Chromatography A*, 1169(1-2), pp [31-39].

24. Gomes A.C., Gonçalves I.C., de Pinho M.N. (2005). "The role of adsorption on nanofiltration of azo dyes"; *Journal of Membrane Science*, vol. 255, pp [157-165].
25. González T.D. (2011). *Fotodegradación de tres contaminantes emergentes en agua y suelo del Valle de Tula*. Tesis de ingeniería no publicada. Biblioteca Central, Universidad Nacional Autónoma de México.
26. Jiménez C.B., Chávez M.A., Torner M.F., Maya R.C., Chávez V.A., Soledad L.E., Sánchez S.D., Salvador D.R., Villegas S.G., Giraldo K. (2013). *Reúso del agua del manantial de Cerro Colorado (Valle de Tula) para la recarga del acuífero del Valle de México, Informe Final*. Reporte final de proyecto para Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal.
27. Klamerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Maldonado M.I., Coronado J.M. (2009). "Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂"; *Catalysis Today*, vol. 144, pp [124–130].
28. Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2011). "Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents"; *Catalysis Today*, vol. 161, pp [241–246].
29. Kosutic K., Kunst B. (2002). "Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities"; *Desalination*, vol. 142, pp [47-56].
30. Kümmerer K. (2011). "3.04 - Emerging Contaminants"; en Wilderer P. (EEJ) *Treatise on Water Science*, vol. 3. Elsevier B.V, pp [69-87].
31. Lamsal R., Walsh M.E., Gagnon G.A. (2011). "Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter"; *Water Research*, vol. 45, pp [3263-3269].

32. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). "Photochemical Processes for Water Treatment"; *Chemical Reviews*, vol. 93, pp [671-698].
33. Liikanen R., Yli-Kuivila J., Laukkanen R. (2002). "Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water"; *Journal of Membrane Science*, vol. 195, pp [265-276].
34. Miranda-García N., Ignacio Maldonado M., Coronado J.M., Malato S. (2010). "Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant"; *Catalysis Today*, vol. 151, pp [107–113].
35. Mohammad A.W., Hilal N., Al-Zoubib H., Darwish N.A., Alia N. (2007). "Modelling the effects of nanofiltration membrane properties on system cost assessment for desalination applications"; *Desalination*, vol. 206, pp [215-225].
36. Negrão M.A.N., Castanho R.D.M.A., Schwinden P.E., Amantea E.R., Moraes Z.L., Maraschin M., Cunha P.J.C., Teófilo R.F. (2011). "Concentration of phenolic compounds in aqueous mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil) extract through nanofiltration"; *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44, pp [2211-2216].
37. Neira R.F.A. (2010). *Evidencia del flux crítico para la anticipación y control del ensuciamiento en membranas de nanofiltración*. Tesis de maestría no publicada. Biblioteca Central, Universidad Nacional Autónoma de México.
38. Naciones Unidas, Departamento de Asuntos Sociales y Económicos (2011); *World Population Prospects The 2010 Revision*. Recuperado el 5 de septiembre, 2011.
<http://esa.un.org/unpd/wpp/index.htm>
39. Nanda D., Tung K.L., Hsiung C.C., Chuang C.J., Ruaan R.C., Chianga Y.C., Chih-Shen Chen, Wu T.H. (2008). "Effect of solution chemistry on water softening using charged nanofiltration membranes"; *Desalination*, vol. 234, pp [344–353].

40. Nederlof M.M., van Paassen J.A.M., Jong R. (2005). "Nanofiltration concentrate disposal: experiences in The Netherlands"; *Desalination*, vol. 178, pp [303-312].
41. Nghiem D.L., Coleman P.J., Esendiller C. (2010). "Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants"; *Desalination*, vol. 250, pp [682–687].
42. Park J.S., Lee C.H. (2005). "Removal of soluble COD by a biofilm formed on a membrane in a jet loop type membrane bioreactor"; *Water Research*, vol. 39, pp [4609–4622].
43. Pereira C.J., Leib T.M. (2008). "Section 19 Reactors"; En Perry R.H. y Green D.W. (Ed.) *Perry's chemical engineers' handbook*, 8ª edición. McGrawHill.
44. Petrinić I., Andersen N.P.R., Šostar-Turk S., Le Marechal A.M. (2007). "The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration"; *Dyes and Pigments*, vol. 74, pp [512-518].
45. Phuntsho S., Shon H.K., Vigneswaran S., Chob J. (2011). "Assessing membrane fouling potential of humic acid using flow field-flow fractionation"; *Journal of Membrane Science*, vol. 373, pp [64–73].
46. Porte C., Janer G., Lorusso L.C., Ortiz-Zarragoitia M., Cajaraville M.P., Fossi M.C., Canesi L. (2006). "Endocrine disruptors in marine organisms: Approaches and perspectives"; *Comparative Biochemistry and Physiology*, vol. 143, pp [303–315].
47. Prudich M.E., Tingyue Gu H.C, Gupta R.B., Johnston K.P., Lutz H., Ma G., Su Z. (2008). "Section 20 Alternative Separation Processes"; En Perry R.H. y Green D.W. (Ed.) *Perry's chemical engineers' handbook*, 8ª edición. McGrawHill.

48. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. (2008). "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment"; *Water Research*, vol. 42, pp [3601-3610].
49. Reiss C.R., Taylor J.S., Robert C. (1999). "Surface water treatment using nanofiltration - pilot testing results and design considerations"; *Desalination*, vol. 125, pp [97-112].
50. Rice G., Barber A.R., O'Connor A.J., Pihlajamaki A., Nystrom M., Stevens G.W., Kentish S.E. (2011). "The influence of dairy salts on nanofiltration membrane charge"; *Journal of Food Engineering*, vol. 107, pp [164-172].
51. Rosenfeldt E., Linden K.G. (2004). "Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes"; *Environmental Science and Technology*, vol. 38, pp [5476-5483].
52. Rossner A., Snyder S.A., Knappe D.R.U. (2009). "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents"; *Water Research*, vol. 43, pp [3787-3796].
53. Sarkar B., Venkateswralu N., Rao R.N., Bhattacharjee C., Kale V. (2007). "Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach"; *Desalination*, vol. 212, pp [129-140].
54. Secretaría de Economía (24 de octubre, 2002). "NORMA Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema General de Unidades de Medida"; *Diario Oficial de la Federación*. México.
55. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (18 de agosto, 2009). "NORMA Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la

recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada”; *Diario Oficial de la Federación (primera sección)*; México.

56. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (6 de enero, 1997). “NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales”; *Diario Oficial de la Federación*. México.
57. Secretaría de Salud (18 de enero, 1996). “NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”; *Diario Oficial de la Federación*. México.
58. Siemens J., Huschek G., Siebe C. y Kaupenjohann M. (2008). “Concentrations and Mobility of Human Pharmaceuticals in the World's Largest Wastewater Irrigation System, Mexico City-Mezquital Valley”; *Water Research*, vol. 42, pp [2124 – 2134].
59. Snyder S.A, Adham S., Redding A.M, Cannon F.S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E.C., Yoon Y. (2007). “Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals”; *Desalination*, vol. 202, pp [156–181].
60. Tippens P.E. (2001). “Física Conceptos y aplicaciones”. México: McGraw Hill.
61. Van der Bruggen B., Goossens H., Everard P.A., Stengée K., Rogge W. (2009). “Cost-benefit analysis of central softening for production of drinking water”; *Journal of Environmental Management*, vol. 91, pp [541–549].
62. Van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. (2003). “Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes”;

- Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp [3733-3738].
63. Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M. (2008). “Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review”; *Separation and Purification Technology*, vol. 63, pp [251–263].
64. Van der Bruggen B., Vandecasteele C. (2003). “Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry”; *Environmental Pollution*, vol. 122, pp [435–445].
65. Verliefde A.R.D., Cornelissen E.R., Heijman S.G.J., Petrinic I., Luxbacher T., Amy G.L., Van der Bruggen B., van Dijk J.C. (2009). “Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes”; *Journal of Membrane Science*, vol. 330, pp [90–103].
66. Van Geluwe S., Vinckier C., Braeken L., Van der Bruggen B. (2011). “Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry”; *Journal of Membrane Science*, vol. 378, pp [128– 137].
67. Weishaar J.L., Aiken R.G., Bergamaschi A.B., Fram S.M., Fujii R., Mopper K. (2003). “Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon”; *Environmental Science and Technology*, vol. 37, No 20, pp [4702-4708].
68. Xagorarakis I., Kuo D. (2008). “Water Pollution: Emerging Contaminants Associated with Drinking Water”; en Heggenhougen K. (EEJ) *International Encyclopedia of Public Health*. Elsevier, pp [539-550].
69. Yu Z, Peldszus S., Huck P.M. (2008). “Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen,

carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon”; *Water Research*, vol. 42, pp [2873-2882].

70. Yunmen L.M., Randtke S.J. (1986). “Predicting the removal of soluble organic contaminants by lime softening”; *Water Research*, vol. 20, pp [27-35].
71. Zazouli M.A., Susanto H., Nasser S., Ulbricht M. (2009). “Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration”; *Water Research*, vol. 43, pp [3270-3280].
72. Zhang Y., Van der Bruggen B., Chen G.X., Braeken L., Vandecasteele C. (2004). “Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix”; *Separation and Purification Technology*, vol. 38, pp [163-172].

APÉNDICES

Apéndice A. Estándares de recuperación e internos

Tabla 22. Estándares de recuperación

Estándar	Volumen (µL)	Concentración (ng/µL)	Cantidad agregada (ng)	Analitos cubiertos
4-n-nonilfenol	100	10	1000	Nonilfenoles, triclosán
[² H ₁₆] bisfenol-A	100	10	1000	Bisfenol-A, ésteres de ftalatos
[² H ₄] estrona	25	10	250	Hormonas
3,4-D	100	10	1000	Fármacos ácidos
10,11-dihidrocarbamazepina	100	10	1000	Carbamazepina

Tabla 23. Estándares internos para fracción ácida

Estándar	Volumen (µL)	Concentración (ng/µL)	Cantidad agregada (ng)	Analitos cubiertos
Ácido clofibrico	100	10	1000	Fármacos ácidos

Tabla 24. Estándares internos para la fracción fenólica y de ésteres de ftalato

Estándar	Volumen (µL)	Concentración (ng/µL)	Cantidad agregada (ng)	Analitos cubiertos
[² H ₄] 4-n-nonilfenol	100	10	1000	Nonilfenoles, triclosán, bisfenol-A
[² H ₄] DEHF	100	10	1000	ésteres de ftalatos
[² H ₄] estradiol	25	10	250	Hormonas

Apéndice B. Composición de estándares de fracción ácida y fenólica

Tabla 25. Reactivos de composición del estándar de fracción ácida

Reactivo	Volumen (µL)	Concentración reactivo (ng/µL)	Cantidad agregada (ng)	Concentración estándar (ng/µL)
Mezcla de fármacos ácidos	50	10	500	10
carbamazepina	50	10	500	10
10,11-dihidrocarbamazepina	50	10	500	10
3,4-D	50	10	500	10

Tabla 26. Reactivos de composición del estándar de fracción fenólica

Reactivo	Volumen (µL)	Concentración reactivo (ng/µL)	Cantidad agregada (ng)	Concentración estándar (ng/µL)
Nonilfenol grado técnico	125	10	1250	2.5
Triclosán	50	10	500	1
Pentaclorofenol	50	10	500	1
Bisfenol-A	50	10	500	1
DEHF	100	10	1000	2
BuBef	100	10	1000	2
Di-n-BuF	100	10	1000	2
Estrona	50	10	500	1
17-β estradiol	50	10	500	1
17-α etinilestradiol	50	10	500	1
4-n-nonilfenol	50	10	500	1
[² H ₁₆] bisfenol-A	50	10	500	1
[² H ₄] 4-n-nonilfenol	50	10	500	1
[² H ₄] DEHF	50	10	500	1
[² H ₄] estradiol	25	10	250	0.5
[² H ₄] estrona	25	10	250	0.5

Apéndice C. Desarrollo del modelo de cálculo de radiación suministrada y absorbida

Para el cálculo de las variables experimentales definidas como la radiación suministrada se utilizó un modelo de cálculo similar al desarrollado por Rosenfeldt y Linden (2004). Debido a las limitaciones de instrumental y a los objetivos del proyecto, se despreció el efecto de la absorbancia del aire, paredes, el cuarzo de la celda y demás objetos en el interior del reactor, así como el efecto de la geometría en el cálculo de la irradiancia incidente; quedando esta última como una función exclusiva de la distancia mínima entre las lámparas y la celda de cuarzo.

Utilizando la ley de cuadrados inversos para cálculo de intensidad de radiaciones (Tippens, 2001; pp. 746-747), se determina que la irradiancia incidente (I) provista por cada una de las lámparas se expresa mediante la siguiente función:

$$I = \frac{P}{4\pi r^2}$$

Donde r es la distancia mínima entre la celda de cuarzo y las lámparas y P la potencia de irradiación de la lámpara. Haciendo una relación entre dos posibles vectores (I, r) se obtiene el cociente:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\left(\frac{P}{4\pi r_1^2}\right)}{\left(\frac{P}{4\pi r_2^2}\right)}$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2^2}{r_1^2}$$

Dado que se conoce que a 1 m de distancia la irradiancia es 0.5 W/m² (según la hoja de datos de las lámparas G15T8), y que la distancia mínima entre cada una de las lámparas UV y la celda es de 10 cm, se puede hacer la sustituciones pertinentes y, omitiendo la aritmética por su simplicidad, se obtiene que la irradiancia incidente sobre la superficie de la celda provista por cada una de las lámparas UV es de 50 W/m²; y que al considerar la contribución de las cuatro lámparas, se calcula una radiación incidente total (I_T) de 200 W/m² en la superficie de la celda.

Al multiplicar dicho flux de energía por la superficie externa de la celda ($A = 0.1099 \text{ m}^2$) y el inverso multiplicativo del flujo volumétrico (F) se obtiene la radiación suministrada (R_s).

$$R_s = I_T (1/F) (A)$$

Sustituyendo (I_T) y A con sus respectivos valores.

$$R_s = (200 \text{ Wm}^{-2}) (1/F) (0.1099\text{m}^2)$$

$$R_s = 21.98 \text{ W} (1/F)$$

Ecuación 10

Esta variable representa la energía que el sistema (agua dentro de la fotocelda) recibe para la fotodegradación. Su importancia radica en que es evidentemente la variable que determina el consumo energético del equipo, su capacidad y en una situación práctica, su dimensionamiento y costo de operación. Sin embargo, gran parte de esta energía no es aprovechada para reacciones químicas, ya que es razonable suponer que la mayoría de los rayos no incidirán con moléculas excitables a 1180 THz. Utilizando una forma integrada de la ecuación de la ley de Lambert-Beer, como propuesto por Rosenfeldt y Linden (2004), se puede representar a la probabilidad de que los fotones no atraviesen el medio reaccionante mediante la absorbancia UV254 (α) del sistema. La radiación (R) que recibe un determinado punto del sistema se reduce debido a la absorción durante la distancia que el haz luminoso ha atravesado en el medio (l):

$$\frac{dR}{dl} = -\alpha R$$

A partir de un despeje simple y la integración definida, se obtiene la ecuación:

$$\int_{R_s}^R 1/R dR = -\alpha \int_0^L dl$$

$$\ln(R/R_s) = -\alpha L$$

$$R = R_s e^{-\alpha L}$$

Los límites inferiores de la integración son R_s y $l=0$ porque en la superficie de la celda, cuando el haz aún no ha atravesado el agua contenida en la celda, la radiación es R_s . L representa el diámetro de la celda (4.9 cm), la máxima distancia que atraviesa la luz en el medio reaccionante, y por ende, R representaría la

radiación que atravesó el sistema sin ser absorbida. La radiación absorbida (R_x) sería la diferencia entre la radiación suministrada y la que atravesó la celda.

$$R_x = R_s - R$$
$$R_x = R_s(1 - e^{-\alpha L})$$

Ecuación 11

R_x es la radiación absorbida y representa la fracción de la radiación suministrada disponible para efectuar la fotodegradación en el sistema, ya que el resto será aquella que atraviese la fotocelda. Nótese que dicha variable representa la fracción de la radiación asociada a la fotointeracción de *cualquier molécula excitable* más la *absorción de la luz por el medio*, no necesariamente la fotodegradación de alguna de las especies químicas de interés. Debido a que se asume que la celda de fotodegradación es un reactor continuo de tanque agitado, se debe utilizar las propiedades de la corriente de salida para el análisis, así que α es la absorbancia UV254 de la corriente de salida del tanque (Pereira y Leib, 2008; p.19-8,19-9).

Apéndice D. Desarrollo del modelo de cálculo de degradación de los contaminantes emergentes

El método de cálculo propuesto para la fotodegradación considera la dispersión observada de los resultados experimentales respecto a su media en las tablas Tabla 18 y Tabla 19, expresada mediante su desviación estándar. Al asumir que los resultados del experimento de fotodegradación tienen un comportamiento probabilístico de distribución normal, por definición, el rango de concentraciones reportado en dichas tablas representa aquel con 68% de probabilidad (Finlayson y Biegler, 2008; pp. [3-70 – 3-74]). Obsérvese el sistema de fotodegradación en un análisis simplificado con la coordenada de reacción que se plantea en la Figura 37.

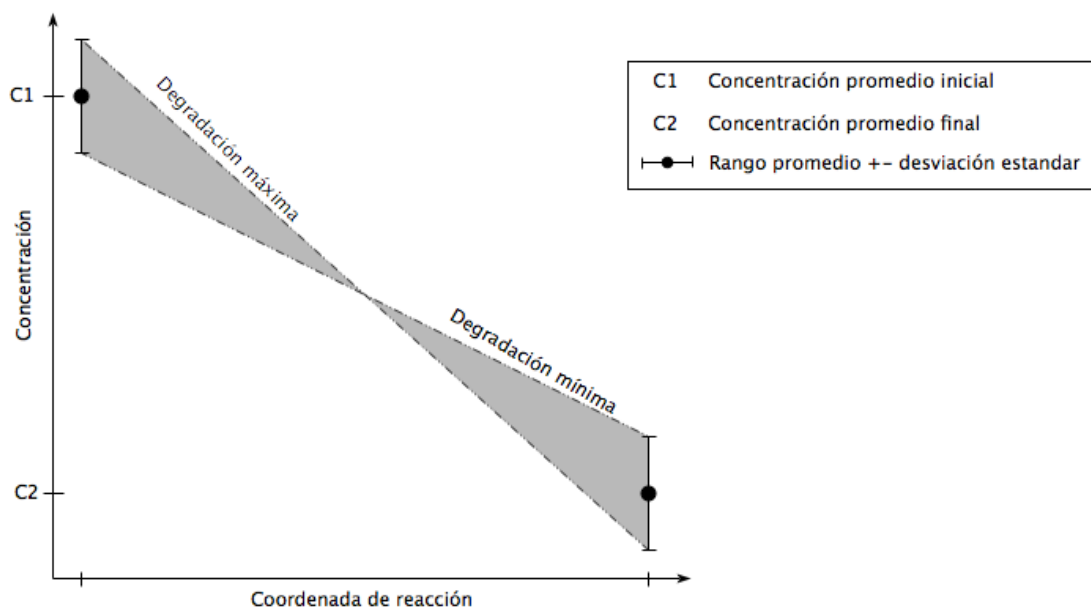


Figura 37. Descripción gráfica simplificada del método de cálculo de la degradación.

En esta última figura se visualiza que al no contar con datos de concentración puntuales sino con rangos que representan una probabilidad de resultados, la degradación (y) de cada compuesto existe dentro del espacio delimitado por el área sombreada, y es función del promedio (C) y desviación estándar (σ) de la concentración inicial (1) y final (2) de cada compuesto en cada experimento.

La degradación máxima (y_{max}) que se podría esperar es aquella en que la concentración inicial del compuesto fuese la mayor del rango reportado, y que tras

la reacción se hubiese obtenido la menor magnitud del rango de concentración final; y la degradación mínima (y_{min}) es el escenario inverso. Al considerar la degradación como la fracción del compuesto que sufrió transformación en el interior del fotoreactor, la degradación máxima y mínima se expresaría mediante las ecuaciones:

$$y_{max} = \frac{(C_1 + \sigma_1) - (C_2 - \sigma_2)}{(C_1 + \sigma_1)} = 1 - \frac{(C_2 - \sigma_2)}{(C_1 + \sigma_1)}$$

$$y_{min} = \frac{(C_1 - \sigma_1) - (C_2 + \sigma_2)}{(C_1 - \sigma_1)} = 1 - \frac{(C_2 + \sigma_2)}{(C_1 - \sigma_1)}$$

Para fines de una expresión adecuada de la degradación, se calcula el valor medio (y_{med}) del intervalo [y_{min} , y_{max}], y la diferencia de este último valor con la degradación máxima (Δy); quedando la degradación (y) expresada como:

$$y = y_{med} \pm \Delta y$$

Ecuación 12

$$y_{med} = \frac{y_{max} + y_{min}}{2} = 1 - \frac{C_1 C_2 + \sigma_1 \sigma_2}{C_1^2 - \sigma_1^2}$$

$$\Delta y = y_{max} - y_{med} = \frac{C_1 \sigma_2 + C_2 \sigma_1}{C_1^2 - \sigma_1^2}$$

Apéndice E. Hoja de datos de las lámparas ultravioleta

SALES@HI-TECHLAMPS.COM

HI-TECH LAMPS, INC.

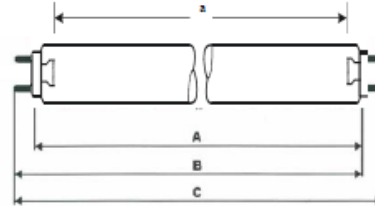
800-229-6509



New Text

PURITEC® UV-C Germicidal Low Pressure Lamp

(HNS™ 15W G13)
G15T8/OF



Electrical Data:

lamp power	15 W
lamp voltage	55 V
lamp current	0.31 A

Spectral Data:

radiation flux (254nm)	4.9 W
min. initial UV-C irradiance (@ 1 m)	0.50 W/m ²
lifetime	9000 hrs
UV-C irradiance @ 9000 hrs (@ 1 m)	> 0.45 W/m ²
generation of ozone	no

Operation conditions:

burning position	any
electronic ballast (compact fluorescent lamp)	ECG 15W
starter	ST111
correction capacitor (for one lamp using an inductive control gear)	4.5 µF
On-Off Cycles [# of cycles]	50000

Advise:

The radiation of the HNS-lamps causes skin burns and conjunctivitis within minutes. For this reasons skin and eyes must be protected from direct radiation

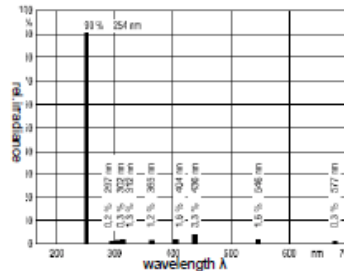
Geometric Data:

overall length	A max	437.3 mm
overall length	B min	442.0 mm
overall length	B max	444.4 mm
overall length	C max	451.5 mm
radiation length	a	387±1.3 mm
tube diameter	d	25.5 ± 0.5 mm
base		G13

Applications:

Air disinfection, liquid disinfection, surface disinfection

Spectral radiation distribution:



Notice:

The technical data given are nominal values. Variations up to 10% with single lamps are possible.

Product Number for Ordering: 21083

Contact Information in the U.S.: 888-877-2627

PURITEC is a registered trademark of OSRAM GmbH
HNS is a trademark of OSRAM GmbH

Edition: 01/10 – subject to change
Status: draft

Code: G15T8/OF

HI-TECH LAMPS, INC.

922 SAN LEANDRO AVE, STE B MOUNTAIN VIEW, CA 94043

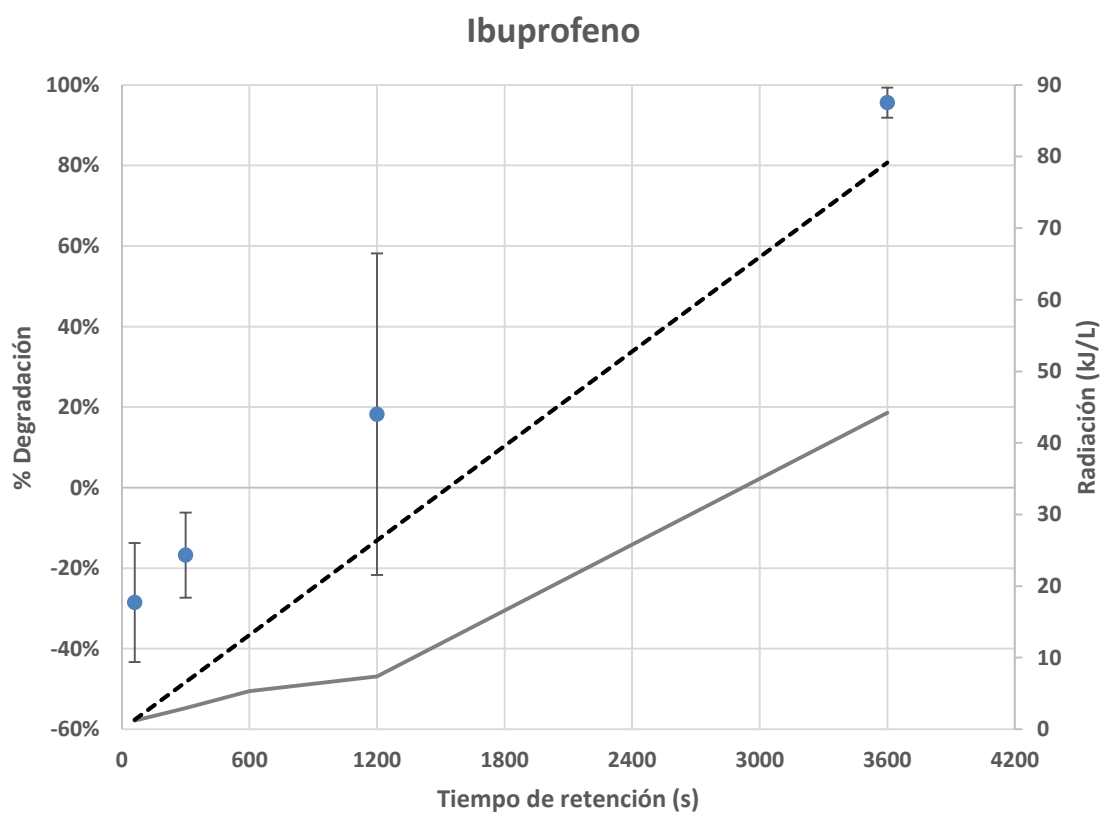
Apéndice F. Gráficas de resultados de la fotodegradación para cada compuesto de interés

En esta sección se muestran gráficos del porcentaje de degradación en relación al tiempo de retención y la radiación absorbida y suministrada. Todos los gráficos corresponden a la información de las tablas 18 y 19; y la discusión pertinente para cada compuesto se encuentra en el apartado 6.7 de esta tesis.

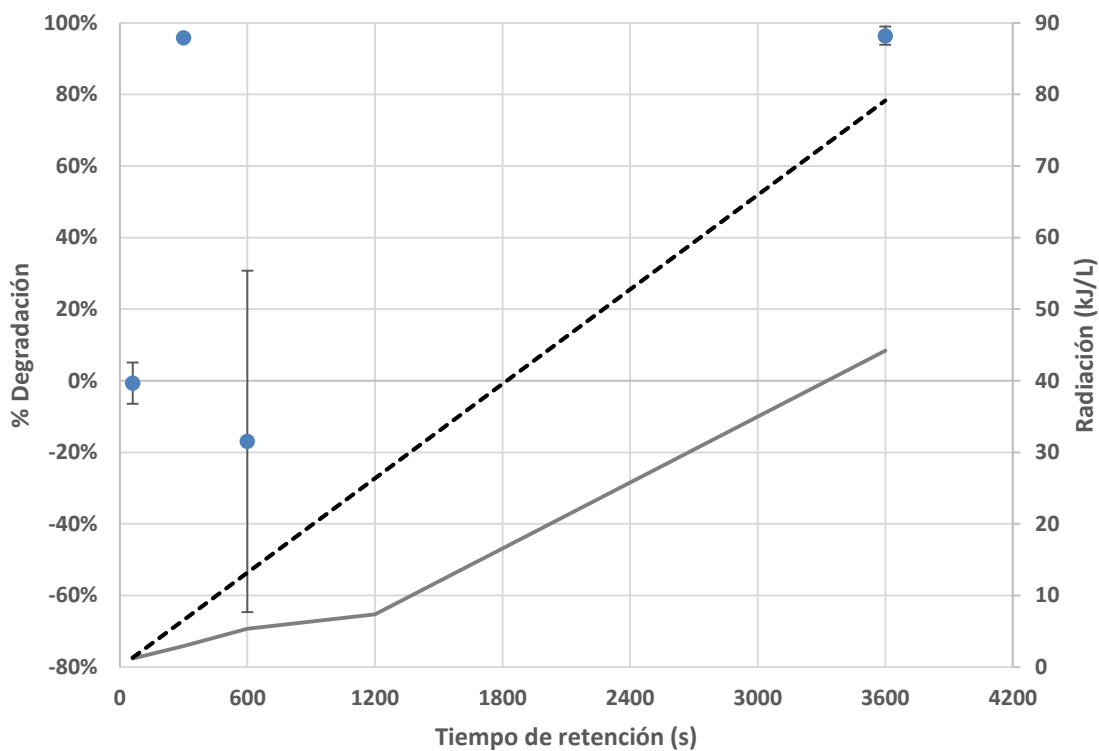
● Degradación media del compuesto (y_{med})

----- Radiación suministrada (R_s)

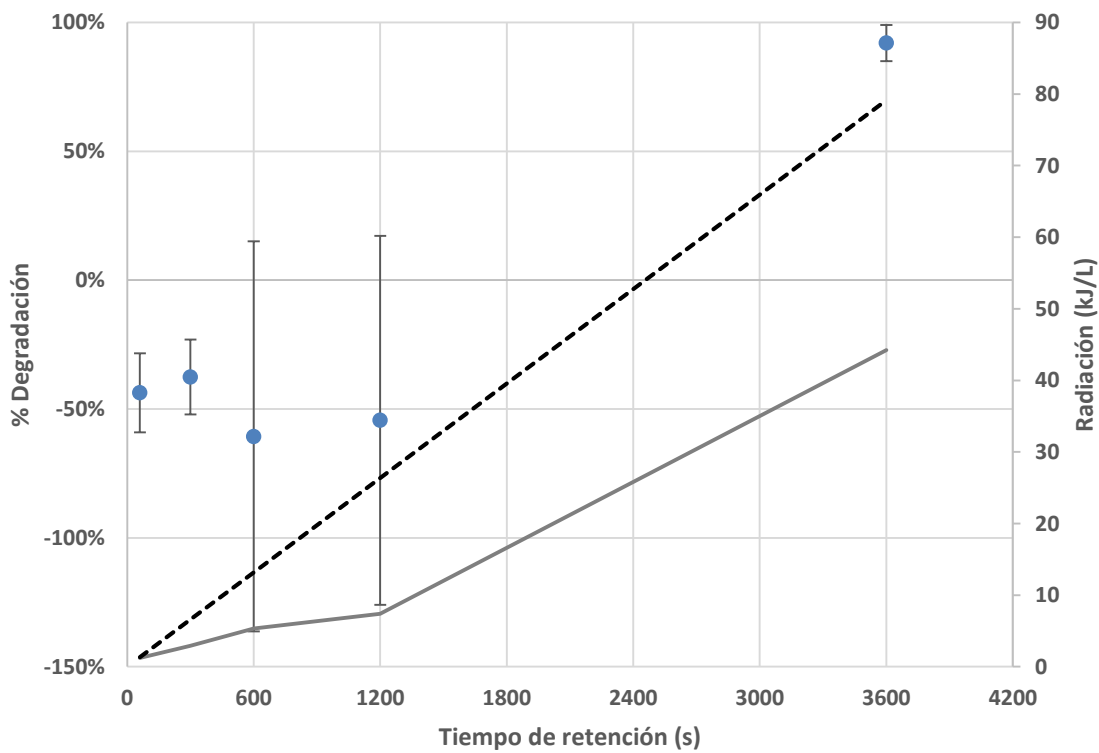
— Radiación absorbida (R_x)



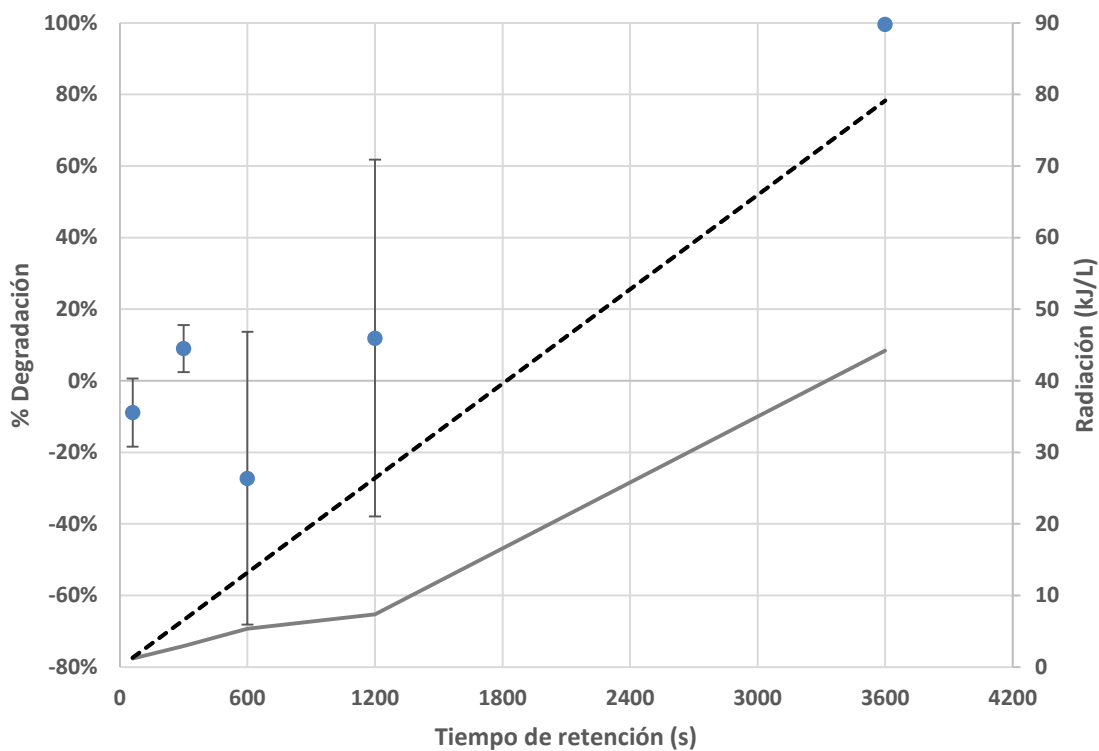
Ácido salicílico



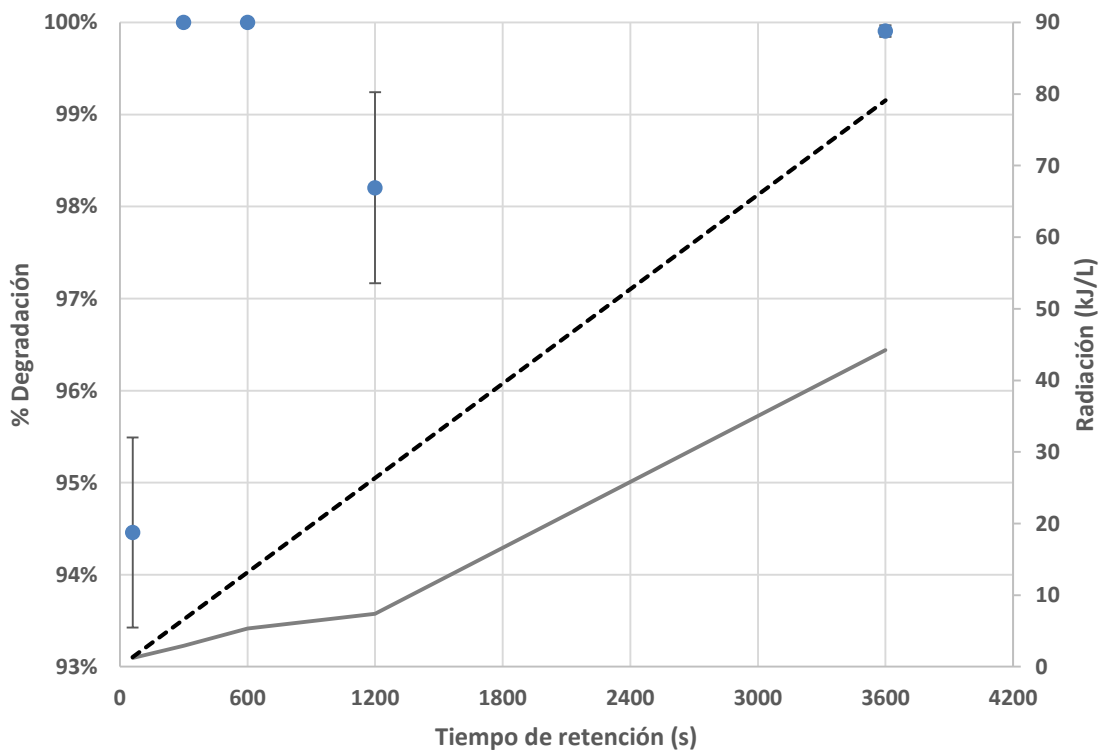
Gemfibrozil



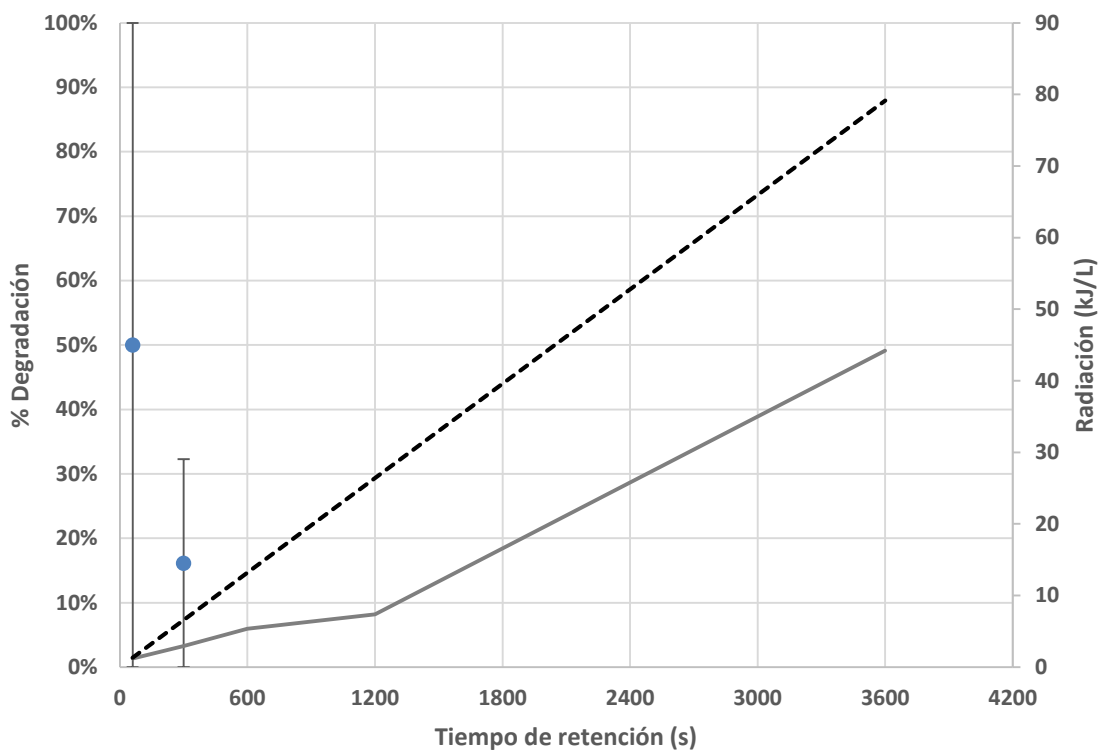
Naproxeno



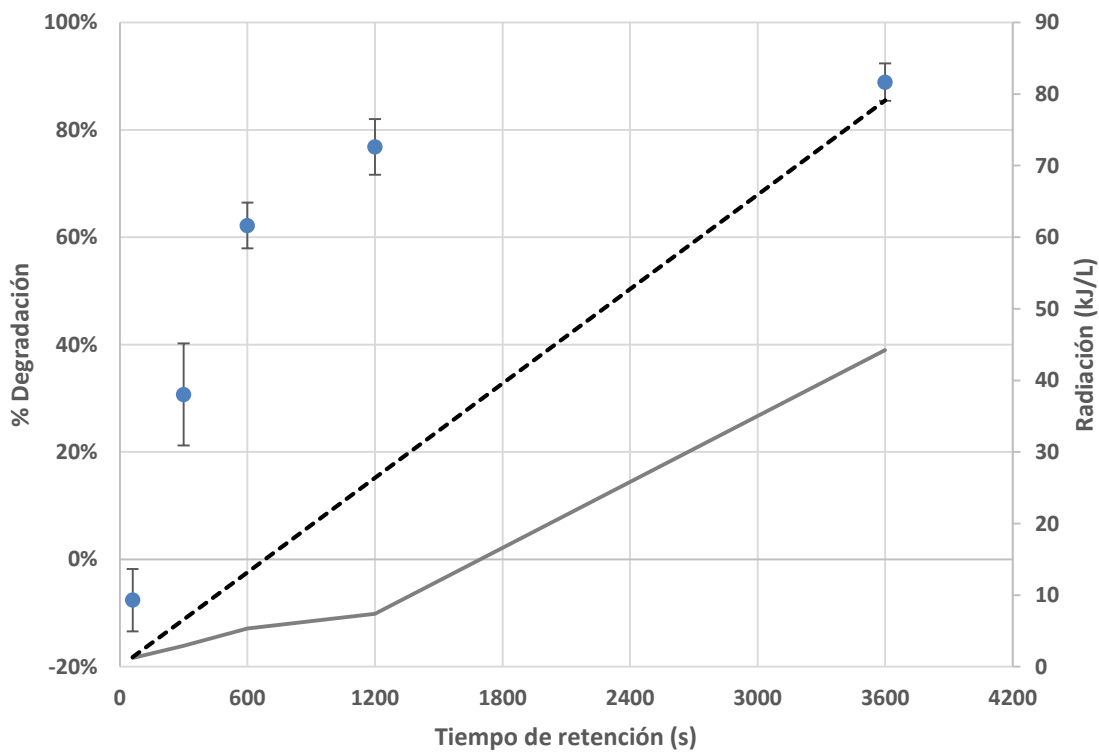
Diclofenaco



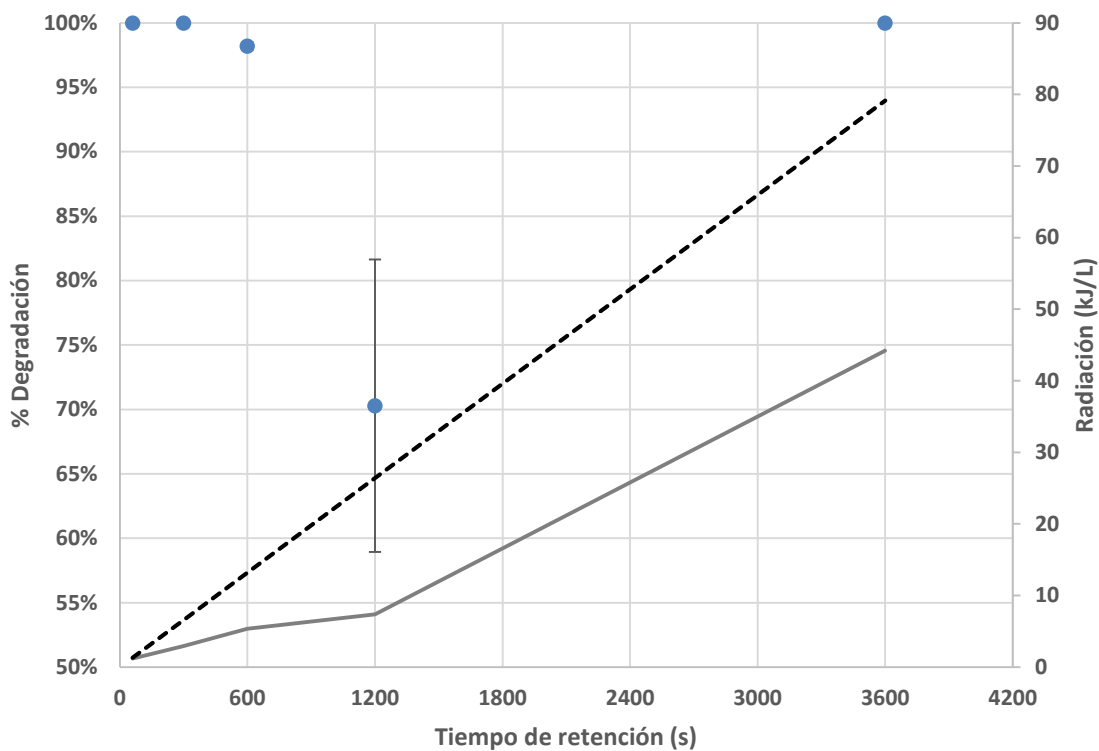
Carbamazepina



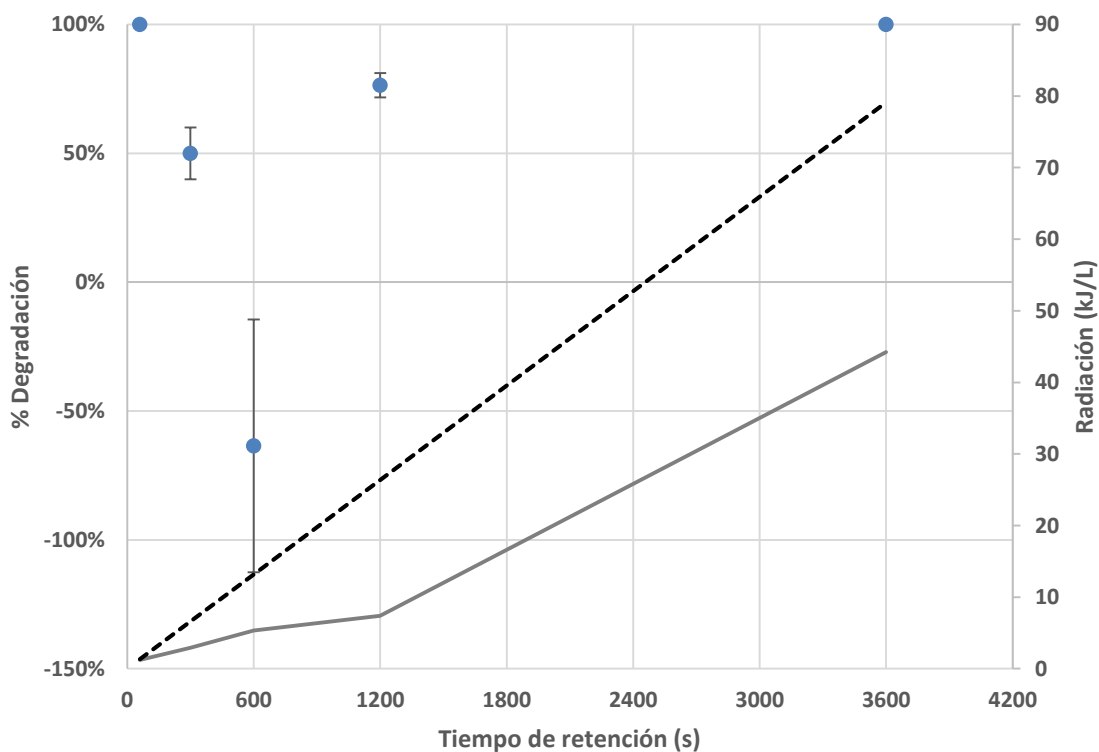
Mezcla de nonilfenoles



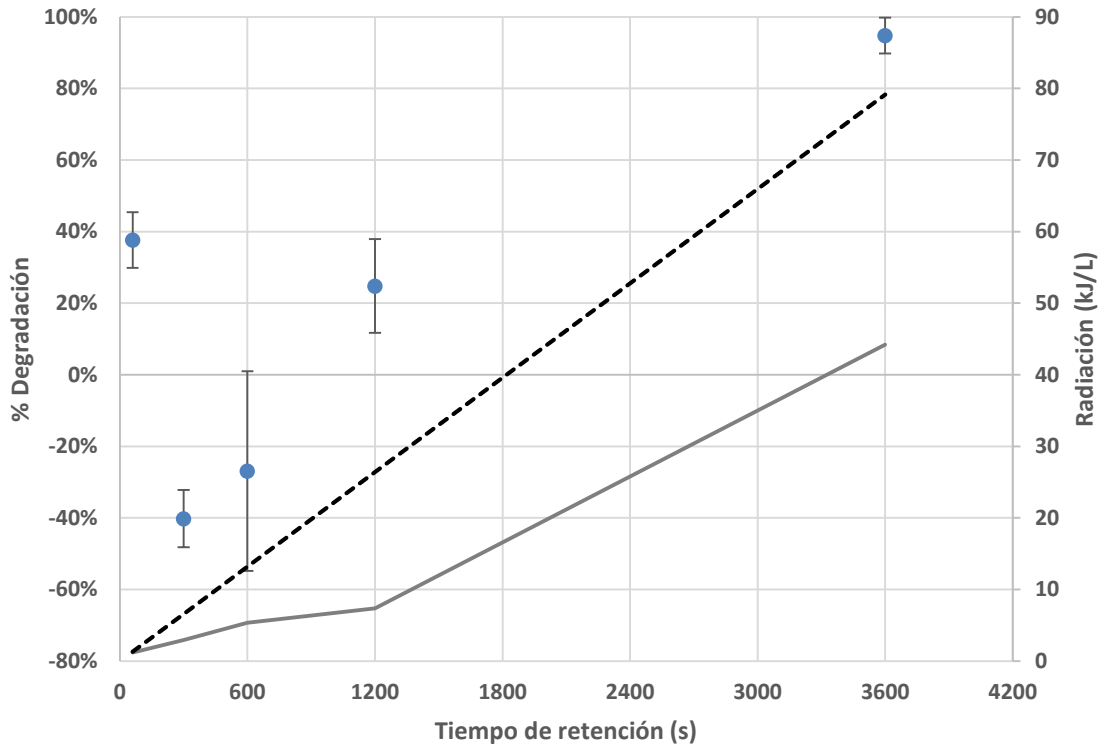
Triclosán



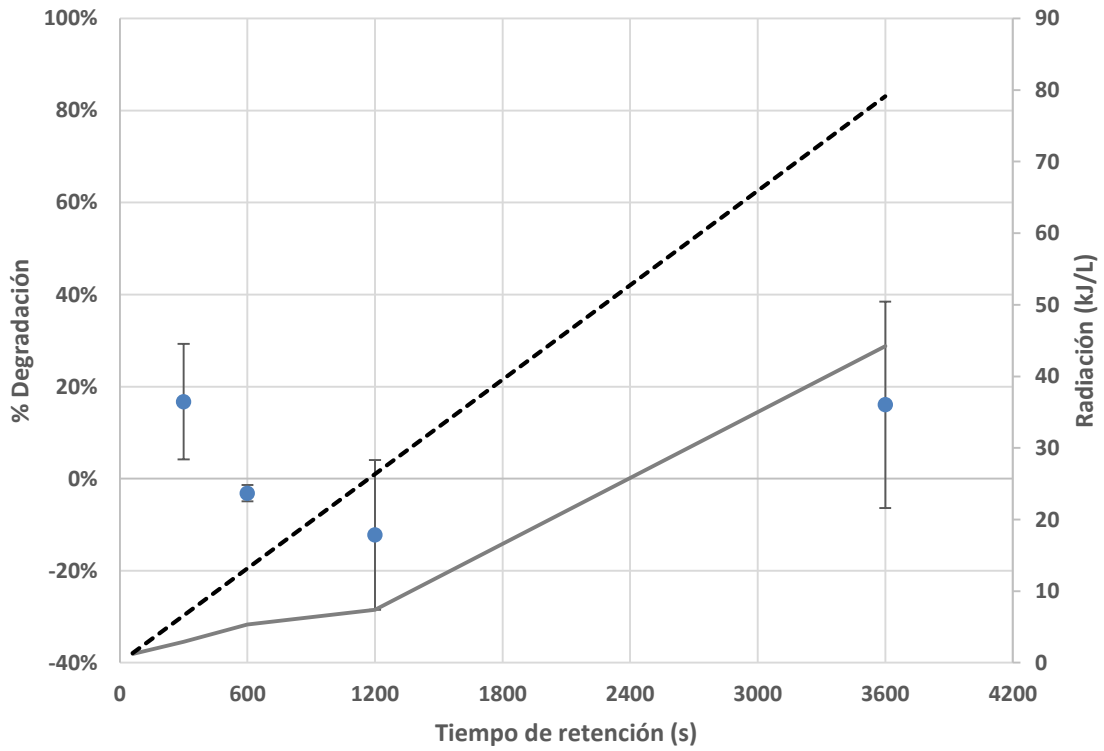
Bisfenol A



BuBeF



DEHF



Estradiol

