

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**BRAM: Dilucidación de los fenómenos de
taponamiento y su control**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

P R E S E N T A:

MIGUEL HERRERA ROBLEDO

TUTOR:

ADALBERTO NOYOLA ROBLES



Febrero 25, 2011

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Adalberto Noyola Robles

Secretario: Dr. Manuel Salmón Salazar

Vocal: Dr. Víctor Castaño Meneses

Primer suplente: Dra. Amelia Farrés González-Sarabia

Segundo suplente: Dr. Germán Buitrón Méndez

Votos del comité tutor



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Dr. Juan Genescá Llongueras
Coordinador del Programa
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada:

BRAM: Dilucidación de los fenómenos de taponamiento y su control

Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en el C. de Conocimiento de Ingeniería Ambiental que presenta el alumno:

Herrera Robledo Miguel

Considero que el trabajo Si es satisfactorio, por lo que Si lo apruebo sin otorgarle créditos académicos.

Quedo enterado de que formaré parte del jurado en la fecha y hora que se me comunicará posteriormente.

Atentamente,



Dr. Noyola Robles Adalberto

Fecha: 16 dic 2010



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Dr. Juan Genescá Llongueras
Coordinador del Programa
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada:

BRAM: Dilucidación de los fenómenos de taponamiento y su control


Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en el C. de Conocimiento de Ingeniería Ambiental que presenta el alumno:

Herrera Robledo Miguel

Considero que el trabajo Si es satisfactorio, por lo que Si lo apruebo sin otorgarle créditos académicos.

Quedo enterado de que formaré parte del jurado en la fecha y hora que se me comunicará posteriormente.

Atentamente,


Dr. Salmon Salazar Manuel

Fecha: 17 de Septiembre 2010



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Dr. Juan Genescá Llongueras
Coordinador del Programa
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada:

BRAM: Dilucidación de los fenómenos de taponamiento y su control

Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en el C. de Conocimiento de Ingeniería Ambiental que presenta el alumno:

Herrera Robledo Miguel

Considero que el trabajo SI es satisfactorio, por lo que SI lo apruebo sin otorgarle créditos académicos.

Quedo enterado de que formaré parte del jurado en la fecha y hora que se me comunicará posteriormente.

Atentamente,



Dr. Castaño Meneses Victor Manuel

Fecha: Dic. 17, 2010



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Dr. Juan Genescá Llongueras
Coordinador del Programa
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada:

BRAM: Dilucidación de los fenómenos de taponamiento y su control

Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en el C. de Conocimiento de Ingeniería Ambiental que presenta el alumno:

Herrera Robledo Miguel

Considero que el trabajo SI es satisfactorio, por lo que SI lo apruebo sin otorgarle créditos académicos.

Quedo enterado de que formaré parte del jurado en la fecha y hora que se me comunicará posteriormente.

Atentamente,

Dra. Farrés González Sarabia Amelia Ma. Guadalupe

Fecha: 14/09/2010



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

Dr. Juan Genescá Llongueras
Coordinador del Programa
Presente

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada:

BRAM: Dilucidación de los fenómenos de taponamiento y su control

Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en el C. de Conocimiento de Ingeniería Ambiental que presenta el alumno:

Herrera Robledo Miguel

Considero que el trabajo SI es satisfactorio, por lo que SI lo apruebo sin otorgarle créditos académicos.

Quedo enterado de que formaré parte del jurado en la fecha y hora que se me comunicará posteriormente.

Atentamente,



Dr. Buitrón Méndez Germán

Fecha: 14 de enero de 2011

Agradecimientos técnicos:

Además de la inmensa influencia de los criterios de los miembros del comité tutor definitivo en la realización y desarrollo de esta investigación, se agradecen los consejos y recomendaciones del Dr. Pedro Martínez-Pereda, miembro del jurado durante el examen de candidatura (Mayo 20, 2008).

Esta investigación formó parte integral del Proyecto DGAPA-PAPIIT (IN115308), el cual otorgó los recursos para poder asistir a varias reuniones académicas. Esta investigación, además fue subconjunto del proyecto CONACyT (083670) el cual otorgó recursos materiales para reactivos y equipamiento para el dispositivo experimental del laboratorio.

A todo el personal académico y administrativo del Instituto de Ingeniería, sobre todo al grupo de investigación en Procesos Anaerobios (GIPA), que guía el Dr. Adalberto Noyola, quienes me permitieron llevar a cabo prácticamente todo lo que se me ocurrió en el laboratorio de Ingeniería Ambiental. Mención especial requiere el Maestro Lauro Santiago Cruz (Coordinación de Instrumentación) y su grupo quienes desarrollaron el sistema LabView que fue fundamental para la adquisición precisa de datos a nivel laboratorio. El maestro Víctor Franco (Hidráulica) fue muy gentil tanto en consejos como en lo económico cuando lo requerí.

El Dr. Víctor Castaño y la Dra. Concepción Arenas fueron fundamentales para la ejecución de análisis instrumentales en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA-UNAM). El Dr. Castaño contribuyó además con ideas valiosas para enriquecer esta investigación, sobre todo las relacionadas con potencial químico y teoría de percolación. De CFATA, también se agradecen las contribuciones de los doctores Rogelio Rodríguez, Ana Laura Hernández, Verónica Saucedo y Carlos Velasco, quienes aportaron ideas valiosas sobre ciencia de materiales, además de ofrecer audiencia de lujo para las reuniones intergrupales IINGEN-CFATA, semillero de un grupo de investigación en desarrollo. Alicia del Real estuvo a cargo de los análisis de microscopía electrónica y de EDX.

La Dra. Maricarmen Quirasco (Facultad de Química, UNAM) y los visistantes de Genetic ID NA, (Bernd Schoel y Pradheep Chayillil), nos compartieron sus conocimientos y habilidades para mejorar la extracción de ADN y apuntalar

hacia estudios de PCR en tiempo real, todo bajo la coordinación de la Dr Amelia Farrés en el ya lejano mayo de 2007.

El Dr. Eduardo Vivaldo (Facultad de Química, UNAM) y su grupo de investigación (Gabriel Jaramillo y Pedro Morán) contribuyeron con la determinación de tamaño de partícula en las mezclas evaluadas en los capítulos 4 y 5.

Se agradece a la coordinación del posgrado en Ingeniería, bajo mando del Dr. Joan Genescá, la cual aportó los recursos para que el autor pudiera asistir a dos conferencias en el extranjero. Al SACC de Ambiental por integrarme a la dinámica y a los criterios de la ingeniería.

Las contribuciones y charlas con Eduardo Villarreal (Instituto de Ciencias Físicas, UNAM), Alejandro Heredia (Universidade de Aveiro, Porto, Portugal), Iván Hernández (Facultad de de Ciencias, UNAM), Omar Novello (Instituto de Investigación en Materiales, UNAM), Marco Álvarez Jr. (Facultad de Odontología, UNAM) y Akihiko Terada (DTU, Dinamarca), sobre biomineralización fueron trascendentales.

Gracias mil para el personal de la Biblioteca Enzo Levi por preservar y tener siempre a tono uno de los acervos más importantes y modernos de la Universidad Nacional.

Resumen

Los bioreactores con membrana (BRAM) constituyen un mercado en expansión dentro del sector de reutilización de agua residual municipal. No obstante, los inherentes problemas de taponamiento de membranas han detenido su diseminación y constituyen uno de los temas de investigación que más atención ha recibido. Esta tesis tuvo como objetivo dilucidar el desarrollo de capa taponante en BRAM operados a presión constante (membrana externa) y lo hizo a través de tres investigaciones relativamente independientes, que utilizaron el mismo tipo de membrana. En la primera de ellas (Capítulo 3) se evaluó la eficiencia del sistema y se analizó además, el taponamiento irreversible de un BRAM operado a escala piloto (Volumen = 0.89 m³, área de membrana = 5.1 m²). El efluente del sistema cumplió la NOM para reutilización directa debido a que no presentó patógenos y a que su demanda química de oxígeno fue de 30 mg l⁻¹ en promedio (93% remoción). El procedimiento de limpieza (HClO⁻¹ a 300 mg l⁻¹ por 30 minutos) no fue tan efectivo como se esperaba (13% de remoción de masa acumulada por unidad de área). La capa taponante remanente a la operación de limpieza fue analizada y presentó una relación material orgánico / material inorgánico (“*o/i*”) de 4.5, valor mayor que el obtenido para la capa taponante (3.5), situación que sugiere una masiva secreción de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) por parte de los colonizadores primarios (10⁵ células por cm de capa), como respuesta frente al agente biocida. Presumiblemente, esta secreción de SPE se ve acompañada de una espontánea coordinación con cationes metálicos (Ca, Mg, Fe y Si) en el medio extracelular, situación que favorece el desarrollo de híbridos orgánico-inorgánicos, estructuras capaces de persistir a operaciones convencionales de limpieza. En la segunda investigación (Capítulo 4), se buscó identificar el origen y funciones estructurales de los referidos híbridos, a través de la utilización de polímeros ácidos (albúmina sérica bovina –ASB- y quitosan –Q-) y CaCO₃; mediante ultra filtración (UF) a presión transmembrana (PTM) constante (180 ± 10 kPa, 6 horas). Los mecanismos de bloqueo de poro fueron analizados con base en expresiones matemáticas, encontrando que se inicia con un bloqueo interno (“estándar”) que precede a la formación de capa taponante (FC). Al ser analizadas mediante microscopía electrónica, las capas taponantes aparecieron como películas delgadas mineralizadas (grosor: 0.6-1.8 μm) en las cuales se desarrollaron matrices vesiculares como evidencia de biomineralización temprana. Con base en dos argumentos de biomineralización, se propuso un modelo conceptual de desarrollo de taponamiento irreversible en BRAM. En la tercera investigación (Capítulo 5), se midieron las propiedades hidráulicas y estructurales de las capas taponantes desarrolladas mediante filtración por etapas (40±7, 75±7, 135±7, 260±14, 310±14, 408±14 y 540±21 kPa) de las mezclas ASB/Q evaluadas en la investigación previa. Cada etapa de PTM fue sostenida por 900s. Así mismo se evaluó la influencia de la adición de CaCO₃ (0.5, 1.5 y 3 mM) sobre los índices de compresibilidad (n), resistencia hidráulica (R), permeabilidad remanente (K), bloqueo de poro y *o/i* de las capas taponantes. Los índices n de las mezclas oscilaron entre 0.61 y 1.2 (estructuras compresibles). La R de las capas se vio incrementada con la adición de CaCO₃ mientras que la K disminuyó; debido a la acción de interacciones no covalentes entre los polímeros y la sal. El mecanismo predominante de bloqueo de poro fue combinado: estándar-formación de capa. A medida que aumenta la cantidad de carbonato en las corridas de UF, disminuye la relación *o/i*, situación que indica una mayor coordinación de la sal con los polímeros a nivel de capa taponante. Se proponen las etapas del proceso de formación de estructuras mineralizadas tomando en cuenta criterios termodinámicos y estructurales. Tal proceso llevaría a un taponamiento irreversible e inevitable y por lo tanto, sería el principal blanco para el desarrollo de operaciones de limpieza de nueva generación.

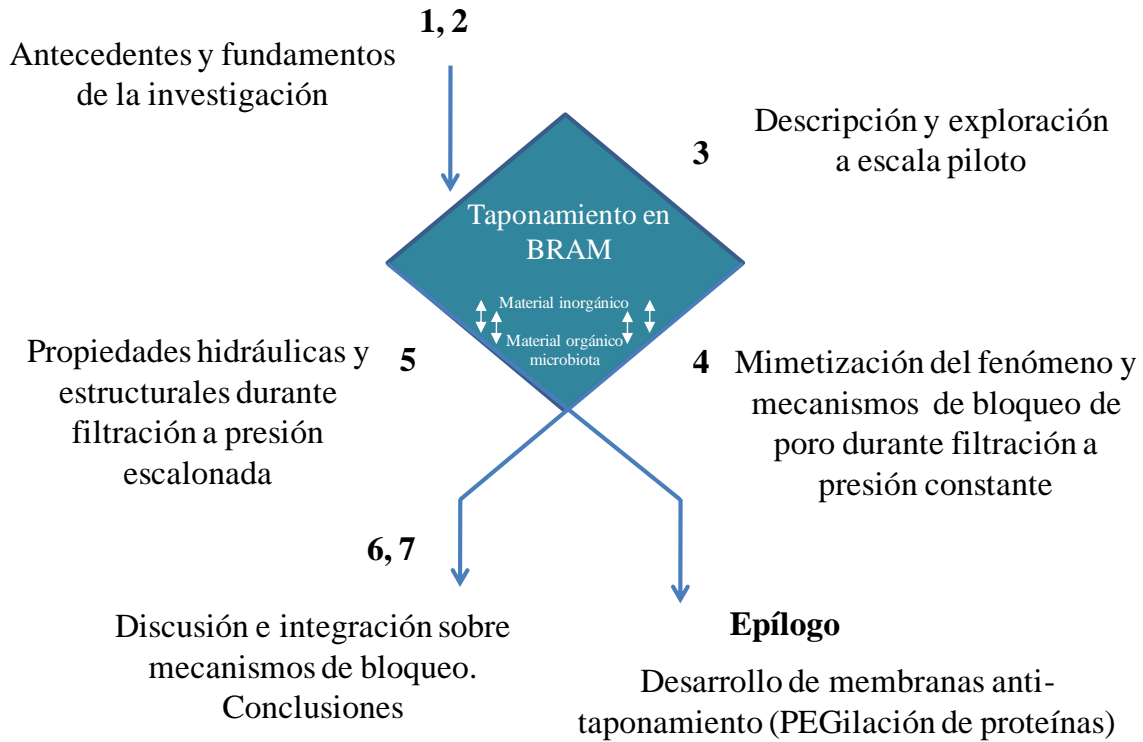
Abstract

There is a lack of understanding associated to anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) operation treating low-strength wastewater, mostly on fouling layer structure and formation. This situation is hindering the dissemination of this technology in the rapid-increasing field of municipal wastewater reclamation. On this concern, this thesis had the objective to elucidate biofouling progression at constant-pressure AnMBR operation (external membrane). In order to attain the objective, three relatively independent researches were conducted using the same kind of membrane. In the first one (Chapter 3), a pilot-scale AnMBR evaluation was performed (0.849 m³ volume, membrane area = 5.10 m²). AnMBR permeate was a clear, suspended solids-free effluent with nearly 30 mg l⁻¹ of chemical oxygen demand (removal of 93%) and no fecal coliforms or parasite ova, meeting Mexican NOM criteria for direct water reclamation. An experimental cleaning procedure (NaClO at 300 mg l⁻¹, for 30 min) was evaluated; however, it was not as effective as expected, based on the limited removal of fouling mass per unit area (13%). The remnant fouling layer was analyzed and confirmed a higher organic to inorganic matter ratio (o/i = 4.5) than the associated to biofouling (3.5). It seems that during cleaning procedure, the colonizing microbiote (10⁵ cells per cm²) secrete extracellular polymeric substances (EPS) at high-rate as response to biocide, favoring EPS coordination with divalent cations (Ca, Mg, Fe and Si) in the extracellular matrix, creating organic-inorganic hybrids, structures able to persist after conventional cleaning procedures. In the second research (Chapter 4), by using low molecular weight chitosan (LC) and bovine serum albumin (BSA) mixtures (LC/BSA = 0.25, 0.42, 0.75, 1.49 and 1.85) biofouling progression was mimicked in order to elucidate extracellular hybrids genesis and their structural characteristics, at constant transmembrane pressure (TMP = 180 ± 10 kPa). Pore-blocking mechanisms were estimated for each filtration test by using mathematical models. Standard pore blocking (SB, internal) by inorganic colloids and BSA preceded cake layer development (CF). After the filtration tests, biofouling emerged as compacted thin-films (0.6-1.8 μm), in which matrix vesicles were noticed by scanning microscopy exploring, suggesting premature biomineralization spots along biofouling surface. A conceptual model supported on biomineralization was proposed for MBR biofouling progression. In the third research (Chapter 5), cake layer hydraulic and structural properties were measured. Using the same polymer mixtures tested in the previous chapter, series of pressure-step runs were conducted. Eight different pressure-steps (40±7, 75±7, 135±7, 260±14, 310±14, 408±14 and 540±21 kPa) were applied. Each pressure-step was held for 900 s. CaCO₃ was added to LC/BSA mixtures at 0.5, 1.5 and 3 mM in order to assess their influence over compressibility index (n), hydraulic resistance (R), remnant permeability (K) and o/i ratio. CaCO₃ addition to biopolymer mixtures resulted in K decrease and R increase since biopolymer-CaCO₃ complexation is a thermo dynamically spontaneous. Fouling mechanism was combined (SB-CF). Biopolymer-CaCO₃ pressure-step filtration created compressible cake layers (n= 0.6 to 1.2). As CaCO₃ augments, o/i ratio decreases, suggesting a higher coordination between polymers and the salt in cake layer. A sequence of steps for the formation of mineralized structures is proposed, based on structural and thermo dynamical arguments. This process would lead to irreversible and unavoidable fouling, constituting the target for the development of novel cleaning procedures.

Resumen/Abstract	10
Índice	12
Mapa conceptual del texto	14
1. Bioreactores con membrana y el desafío de controlar el taponamiento	15
2. Objetivo, Hipótesis y Cronología	23
Objetivo general	24
Hipótesis de colapso/compresión de capa taponante	24
Cronología del texto	25
3. Exploración y descripción del taponamiento en BRAM	26
Antecedentes	27
Materiales y Métodos	
Condiciones de operación del bioreactor	28
Análisis de los componentes del agua residual	28
Productos microbianos solubles en el efluente UASB	29
Desarrollo (cosecha) de capa taponante	29
Análisis post-utilización	30
Resultados y Discusión	32
Eficiencia del bioreactor	32
Productos microbianos solubles en el efluente UASB	33
Composición/distribución de la capa y biomineralización	33
Estructura de la torta y huecos internos	36
Capa taponante remanente a procesos de limpieza	37
Conclusiones	38
Referencias	38
4. Mimetización del desarrollo de capa taponante en BRAM	41
Antecedentes	42
Materiales y Métodos	42
Propiedades fisicoquímicas de las mezclas tipo	42
Dispositivo experimental	44
Filtración de mezclas en condiciones supra-críticas	45
Análisis post-utilización	46
Resultados y discusión	47
Evolución de <i>flux</i> y mecanismos de bloqueo de poro	47
Evolución de presión transmembrana en la “zona” de bloqueo estándar	49
Biomineralización y soporte estructural en la capa taponante	51
Bio capa taponante como película delgada de nueva síntesis	52

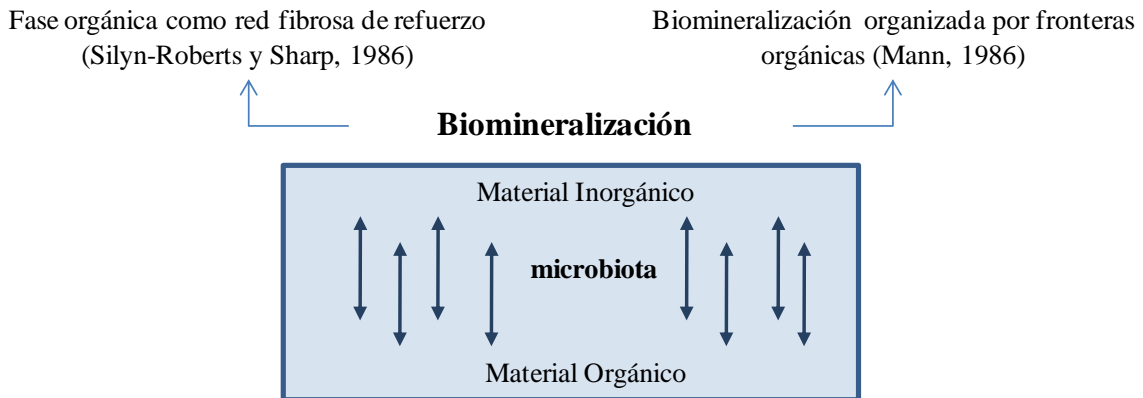
Masa específica de membrana	54
Conclusiones	55
Referencias	56
5. Propiedades de la capa taponante y génesis de bloques constructores mineralizados	57
Antecedentes	58
Materiales y Métodos	
Reactivos y dispositivo experimental	58
Filtración bajo presión transmembrana escalonada	58
Permeabilidad/Resistencia de la capa taponante y bloqueo de poro	59
Teoría	59
Análisis de datos	59
Análisis post-utilización	60
Resultados y discusión	61
Formación de capa y propiedades asociadas (m, R_c , n)	61
Análisis de la superficie de la capa taponante	65
Mecanismo de desarrollo de bloques constructores mineralizados	65
Conclusiones	67
Referencias	68
6. Discusión e integración	70
Modelo secuencial de desarrollo de capa taponante en BRAM	72
7. Conclusiones	74
Epílogo	76
Anexos. Datos experimentales	
A. Condiciones supra-críticas	79
B. Presión escalonada	88
C. Trayectoria del proyecto BRAM en el II-UNAM	96
D. Lista de Tablas, de Figuras y Abreviaturas	99

Mapa conceptual del texto*



* Los números corresponden a los capítulos

Foco de los capítulos 4 y 5



Capítulo 1

Bioreactores con membrana y el desafío de controlar el taponamiento

El tratamiento y reutilización de agua residual municipal es un tema prioritario cuyo desenvolvimiento requiere de esfuerzos técnicos, sociales y gubernamentales. Desde hace 30 años, los procesos ingenieriles aplicados para este fin combinan procesos biológicos con operaciones físicas y químicas. Durante la última década, los alcances de estos procesos se han potenciado debido a la conjunción de (al menos) tres fuerzas (Rittmann, 2007): 1) Los avances en las técnicas de biología molecular, que han permitido controlar las funciones y potencial aplicación de consorcios microbianos; 2) Los avances en el desarrollo de materiales de nueva síntesis, cuyas propiedades por diseño han permitido mejorar procesos de separación y 3) la necesidad de depurar contaminantes complejos (endocrino disruptores a nano escala), cuya implicación en salud pública es incierta.

De esta manera, la tecnología de bioreactores con membrana (BRM), combina procesos biológicos de degradación (aerobia y anaerobia) con separación directa sólido-líquido a través de membranas de ultra y micro filtración. Los sistemas BRM permiten una completa retención de flóculos bacterianos y de virtualmente la totalidad de sólidos suspendidos del efluente biológico. Como efecto, los BRM poseen algunas ventajas sobre los procesos tradicionales de tratamiento de agua residual, tales como: buena calidad del efluente, capacidad de desinfección, alta carga volumétrica y menor producción de lodo, todo en instalaciones compactas (Judd, 2006). Con estas ventajas, el mercado de BRM se encuentra en franco desarrollo y se estima que al final de 2010 alcance los 365 millones de dólares por año (Atkinson, 2006). No obstante, la capacidad de filtración de los módulos utilizados en BRM decrece con el tiempo de filtración. Esto es debido a la deposición de sólidos solubles y particulados sobre y dentro de la membrana, fenómeno generalmente atribuido a interacciones entre los componentes del efluente biológico y la membrana. De esta manera, el taponamiento constituye la mayor limitación de este proceso y se ha encontrado bajo investigación desde el desarrollo de los sistemas BRM (en la década de 1960), y aún se mantiene como el principal desafío que encaran los BRM en la presente época (Le-Clech *et al.*, 2006; Drews, 2009).

Mecanismos de taponamiento en BRM

Los bioreactores con membrana pueden ser operados en dos modos, a presión constante o bien a flujo constante. Para el primer caso se utilizan membranas externas (presión positiva) mientras que para el segundo se utilizan comúnmente membranas sumergidas (presión negativa o succión).

Operación a presión trans membrana (PTM) constante

En BRM, al igual que otros procesos de separación a presión constante, un fuerte decremento de *flux* ocurre durante etapas tempranas de filtración. Así, la velocidad de taponamiento decrece hasta alcanzar un estado estacionario. Después del análisis de la filtración de efluentes de BRM, Bae y Tak (2005) propusieron un modelo hipotético de tres etapas para explicar la formación de capa taponante en BRM externos: Fase 1 ó de decremento logarítmico de *flux*, como consecuencia de deposición irreversible de moléculas solubles y biopolímeros en la membrana (condicionamiento); Fase 2 ó de atenuación del decremento de *flux*, como consecuencia de la deposición de partículas de lodo sobre la superficie condicionada (adhesiva) y Fase 3 ó de equilibrio, en la cual el *flux* se estabiliza, indicando que un equilibrio entre la filtración y el retro transporte es alcanzado.

Para describir el decremento de flux de la fase 1, se propusieron cuatro modelos matemáticos empíricos (Grace, 1956; Hermia, 1982, Tabla 1.1, Figura 1.1), los cuales se encuentran fundamentados en la tasa de transporte en la membrana. Actualmente se han propuesto otros modelos que posibilitan la estimación de bloqueo de poro para filtración a presión constante de biopolímeros (Ye *et al.*, 2005) y de coloides inorgánicos (Wang & Tarabara, 2008), entre otros componentes.

Tabla 1.1. Mecanismos de bloqueo de poro a presión constante (Le-Clech *et al.*, 2006)

Fenómeno	Causa física	Descripción	Ecuación
Formación de torta	Capa taponante sobre el filtro	Deposición de partículas más grandes que los poros de la membrana (sobre)	$t/V = AV + B$
Bloqueo completo	bloqueo de poro	Oclusión de poros por partículas sin superposición de ellas	$\ln(J/J_0) = At + B$
Bloqueo intermedio	absorción a largo plazo	Oclusión de poros por partículas con superposición de ellas	$1/J = At + B$
Bloqueo Estándar	absorción directa	Deposición de partículas más pequeñas que los poros de la membrana (interno)	$t/V = At + B$

Donde V es el volumen de permeado acumulado al tiempo t, J el flux y J₀ el flujo inicial

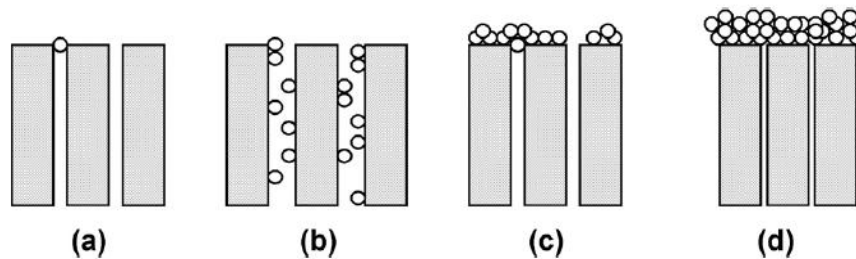


Figura 1.1. Representación gráfica de los cuatro principales mecanismos de bloqueo. (a) Bloqueo completo, (b) bloqueo estándar, (c) Bloqueo intermedio y (d) Capa taponante

Operación a flux constante

Aún en esta operación, la convección de moléculas taponantes no disminuye e incluso se ha reportado que el taponamiento se auto-acelera, posibilitando que eventualmente se produzca un nítido incremento de PTM. Dado que la velocidad de taponamiento se incrementa con el flux, la operación de BRM a flux constante se prefiere a flujos modestos con la finalidad de limitar el taponamiento.

En este modo de operación, la evolución del taponamiento en función del tiempo se ha conceptualizado en tres etapas (Le-Clech *et al.*, 2006): Etapa 1, Taponamiento condicionante, Etapa 2, Taponamiento lento y Etapa 3, Incremento exponencial de PTM.

Etapa 1. Al igual que la operación a PTM constante, las interacciones entre la superficie de la membrana y los biopolímeros presentes en el licor mezclado son las responsables de la primera etapa del taponamiento en operación a *flux* constante (Zhang *et al.*, 2006; Ognier *et al.*, 2002). Como resultado, la membrana se “condiciona”, situación que favorece la posterior adhesión de flóculos, bacteria y otros sólidos sobre ella.

Etapa 2. Incluso cuando los BRM son operados a flujos muy bajos (condiciones sub-críticas) se produce una intermitente deposición de flóculos, polímeros y bacteria a lo largo de la membrana, situación que sirve como germen para el desarrollo de capa taponante (“*cake layer*”). A medida que el tiempo de filtración aumenta, este fenómeno también se agudiza. La velocidad de deposición de biopolímeros (y el predecible incremento de PTM) se espera que aumente a medida que el tiempo de operación lo haga, teniendo como consecuencia final una etapa 2 de menor duración. Además, debido a que disturbios en flujo, fuerzas de cizalla o flux son comunes en BRM, patrones irregulares de deposición de sólidos/taponamiento pueden ser la consecuencia predecible.

Etapa 3. Con regiones o poros de la membrana mayormente taponados que otros, se espera que exista un decremento significativo en el *flux*. De esta manera, la producción global de permeado experimenta una re distribución hacia áreas o poros menormente constreñidos, en las cuales el flujo local se incrementa, provocando en consecuencia una mayor acumulación de sólidos sobre dichas zonas. Este fenómeno es auto-favorecido y, si la operación se mantiene, suele tener como resultado la consolidación de taponamiento severo, caracterizado por incrementos exponenciales en la PTM del sistema. Las causas macromoleculares de este incremento súbito de PTM son inciertas y algunos mecanismos han sido postulados para explicar los citados incrementos de PTM en una condición dada (Zhang *et al.*, 2006):

(i) Modelo de taponamiento no homogéneo (pérdida de área)

Propuesto por Cho y Fane (2002) al filtrar efluente de reactor anaerobio en membrana plana. El “salto” de PTM coincide con la pérdida de permeabilidad local en diferentes secciones a lo largo de la membrana, debido a la acumulación de biopolímeros. Se argumenta que la re distribución de flux (para mantener un flux constante promedio) provoca que en ciertas regiones se alcance un flux

crítico que provoca mayor deposición de sólidos y como corolario un incremento drástico en PTM.

(ii) Modelo de taponamiento no homogéneo (pérdida de poro)

Propuesto por Ognier et al., (2004) y Ye et al., (2005b). Este mecanismo se explica a través de un modelo que involucra re distribución de flux entre los poros abiertos. Las velocidades de filtración locales (por cada poro) por lo general exceden el flujo crítico y así bloquean rápidamente los poros. Mientras que el modelo de pérdida de área considera una re distribución macro molecular, este modelo se encarga de conceptualizar el fenómeno a escala microscópica.

(iii) Modelo de presión de succión crítica

Propuesto por Chang et al., (2005) al evaluar filtración “punto final” de coloides. Tanto la autopsia de la membrana como el modelado matemático sugieren la existencia de una presión crítica de succión en la cual ocurre coagulación en las vecindades de la membrana. La capa densa y delgada observada en la membrana confirma que un incremento en la resistencia de la torta conduce el “salto” de PTM. Un requerimiento para este modelo es que el taponamiento continúa ocurriendo hasta que la presión crítica de succión es alcanzada y que los compuestos depositados tienen el potencial de colapsar.

(iv) Teoría de Percolación

Propuesto por Hermanowicz (2004). De acuerdo a la teoría de percolación, la porosidad de la capa taponante se reduce gradualmente debido a la continua deposición de sólidos. En una condición crítica, la capa taponante pierde conectividad hidráulica y resistencia mecánica (se colapsa) y de esta manera, la PTM se incrementa rápidamente.

Los mecanismos listados arriba corresponden a fenómenos auto-acelerantes y es probable que más de uno de ellos se lleve a cabo de manera simultánea cuando un BRM alcanza la condición de incremento súbito de PTM.

Mitigación del taponamiento en BRM

Limpieza física y química

Las técnicas de limpieza física aplicadas en BRM incluyen relajación de membrana (cuando la filtración es intermitente) y retro lavado (en el cual, el permeado es bombeado en dirección reversa). Estas técnicas han sido incorporadas a la mayoría de los BRM como estrategias de operación estándar para limitar el taponamiento.

La relajación de la membrana mejora de manera significativa la productividad de la membrana. Bajo relajación, el retro transporte de moléculas taponantes se favorece debido a gradientes de concentración y de esta manera se favorece su desprendimiento de la membrana. La eficiencia de remoción de taponamiento obtenida mediante este método

puede incrementarse mediante el uso de aire (Sun *et al.*, 2004). Sin embargo, las remociones obtenidas a través del uso de esta técnica no son completas.

La eficiencia del retro lavado ha sido estudiada en detalle (Bouhabila *et al.*, 2001; Psoch *et al.*, 2005 y 2006). Los parámetros clave en el diseño de esta operación son frecuencia, duración, la relación entre ambos parámetros y la intensidad. Operaciones de retro lavado estándar (600 s filtración/45 s retro lavado y 200s/15s) se ha aplicado con éxito en la remoción de la mayoría de taponamiento reversible causado por bloqueo de poro. Sin embargo, esta operación puede hacer poco con el taponamiento irreversible, común tanto al interior como sobre la membrana después de utilizar BRM en la depuración de agua residual.

La efectividad de la limpieza física decrece debido a la acumulación de taponamiento irreversible en la membrana. En este momento se requiere la aplicación de operaciones de limpieza química, la cual puede clasificarse en tres tipos:

- Retro lavado mejorado con productos químicos (diaria)
- Limpieza de mantenimiento con alta concentración (semanal)
- Limpieza de recuperación o intensiva (una o dos veces al año)

La limpieza de mantenimiento es utilizada para mantener la permeabilidad de diseño y ayuda a reducir la frecuencia de lavado intensivo. Esta última operación es llevada a cabo cuando la filtración no puede considerarse “sostenible” debido a la elevada presión. Se entiende como flujo sostenible aquel que puede mantenerse en un valor relativamente constante, por un periodo de operación largo, sin necesidad de paro para efectuar una limpieza. Cada uno de los cuatro principales productores de BRM (Kubota, Memcor, Mitsubishi y Zenon) propone una estrategia de limpieza, la cual difiere en términos de concentración y métodos. Los agentes químicos usualmente utilizados son hipoclorito de sodio (para taponantes orgánicos) y ácido cítrico (para inorgánicos). La Tabla 1.2 resume los protocolos de limpieza intensiva recomendados por los productores de BRM.

Tabla 1.2. Protocolos de limpieza intensiva recomendados por los fabricantes de BRM (Le-Clech *et al.*, 2006)

	Tipo de limpieza	Químicos	Concentración (%)	Protocolo
Mitsubishi	Limpieza en línea	NaOCl	0.3	Retro lavado (2h) + remojado (2h)
		Ácido cítrico	0.2	
Zenon	Limpieza con tanque aislado	NaOCl	0.2	Retro pulsos y recirculación
		Ácido cítrico	0.2-0.3	
Memcor	Limpieza con tanque aislado	NaOCl	0.01	Recirculación hacia los lumenes del licor mezclado y aire
		Ácido cítrico	0.2	
Kubota	Limpieza en línea	NaOCl	0.5	Retro lavado y remojado (2h)
		Ácido cítrico	1	

Desafío: Membranas anti-taponamiento (antifouling) “deslizantes” con vistas a aplicación en BRM

Es posible prevenir el taponamiento antes de su aparición considerando tres condiciones: 1) Operar de BRM bajo condiciones específicas (de bajo flux), 2) Realizar un pre tratamiento

sobre la biomasa para limitar su papel en el taponamiento y 3) Mejorar las propiedades anti-taponamiento (*antifouling*) deslizantes de las membranas. En esta sección sólo se revisará a detalle el punto tres.

Las modificaciones químicas de la superficie de la membrana han mejorado las propiedades anti-taponamiento de los módulos de filtración de BRM. Dado que se espera un taponamiento más importante cuando se utilizan membranas hidrofóbicas, los esfuerzos de investigación se han enfocado en incrementar el grado de hidrofiliidad a través de modificación química.

Las membranas utilizadas en MBR son por lo general de ultrafiltración, desarrolladas con materiales porosos. Por lo general cuando se desea mejorar la resistencia al taponamiento en estos materiales se recurre a polimerización injertada con monómeros hidrofílicos (Bhattacharya *et al.*, 2004). Este tipo de metodologías presentan la desventaja de utilizar equipo de alto costo: utilización de radiación gamma y tratamiento con plasma, factores que tienen como consecuencia altos costos de fabricación. Además de que las membranas resultantes son vulnerables a taponamiento en su porosidad interna, lo cual detiene el desarrollo de estos materiales (Asatekin *et al.*, 2006).

En 2004, el grupo de la Dra. Anne Mayes, del Instituto de Tecnología de Massachusetts, reporta el desarrollo de una nueva membrana con vistas a aplicaciones en BRM. Esta membrana de nano-filtración (NF) fue desarrollada a partir de membranas comerciales de PVDF las cuales fueron recubiertas por un co-polímero de naturaleza anfifílica: el Metacrilato de poli-(oxi-etileno) injertada a un esqueleto de PVDF. La nueva membrana, PVDF / PVDF-g-POEM, fue catalogada como película delgada de nano-filtración (Akthakul *et al.*, 2004 y 2005).

Las membranas nano-estructuradas de PVDF / PVDF-g-POEM que mejor respuesta ofrecieron frente al taponamiento fueron las desarrolladas con alto contenido de Poli-óxido de etileno (>40% p/p). Fueron sometidas a pruebas de filtración con las membranas base, de PVDF. Estas pruebas consistieron en llevar a cabo filtración controlada de moléculas comunes en el agua residual (proteínas, carbohidratos y sustancias húmicas), mediante arreglos a un sistema comercial de separación (AMICON). Los resultados fueron relevantes ya que la membrana nano-estructurada, a diferencia de la de base, no presentó taponamiento irreversible, incluso después de 10 días de operación en continuo (Asatekin *et al.*, 2006).

En este punto es preciso destacar que las membranas de NF, a diferencia de las UF, tienen la capacidad de retener contaminantes de bajo peso molecular, tales como las sustancias endocrino-disruptoras, farmacéuticos y otros tóxicos nocivos para la salud humana (Wintgens *et al.*, 2002). En estudios con BRM acoplados a NF, (Choi *et al.* 2002 y 2005) proponen que las membranas “modelo” para asegurar altos flujos deben ser aquellas que presenten un alto rechazo de materia orgánica y bajo rechazo de sales inorgánicas. Esta situación debida a que un efluente con estas características presentaría escaso potencial de taponamiento, si se desea re-utilización avanzada de agua mediante ósmosis inversa.

Se debe hacer notar que, a partir de membranas comerciales de base, la química de polímeros permite abrir los horizontes de aplicación de BRM. Otros casos emergen de ese grupo de investigación, un ejemplo es el injerto de membranas de poli-acrilonitrilo (PAN) con aditivos de óxido de poli-etileno (OPE), llamadas PAN / PAN-g-PEO (Asatekin *et al.*, 2007, Kang *et al.*, 2007); las cuales son capaces de soportar largos tiempos de operación sin necesidad de limpieza química, debido a su naturaleza hidrofílica. Los autores recomiendan utilizar estas membranas no sólo en BRM sino también en separaciones de mayor selectividad.

Kang *et al.*, (2007) desarrollaron durante su experimentación con PAN-g-OPE una planta escala laboratorio de BRM (tubular externa). Lograron proponer el mecanismo de rechazo (*anti-fouling*) al filtrar de manera tangencial soluciones de proteínas. Con base en estudios de microscopías electrónica y de fuerza atómica identificaron que los filamentos hidrofílicos (cadenas poliméricas de OPE) evitan el desarrollo de capas condicionantes que podrían generar taponamiento irreversible.

Los experimentos que por lo general se desarrollan durante estas investigaciones se encuentran limitados a niveles de laboratorio; sin embargo, en un futuro cercano podrían emerger investigaciones desarrolladas a escala piloto o incluso a escala real, de acuerdo a las perspectivas de los autores (Kang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008).

Enlace del marco teórico con el trabajo experimental

Existe una carencia de conocimiento acerca del desarrollo de capa taponante durante la operación de bioreactores con membrana conducidos a presión transmembrana constante. No existe una vinculación clara entre las interacciones electrostáticas que ocurren entre biopolímeros y cationes inorgánicos durante el proceso de filtración y su influencia sobre la estructura de la capa taponante. Con la finalidad de contribuir al entendimiento sobre estos temas, la estrategia general de investigación de la tesis (Ver Mapa conceptual en la página 5) planteó un proceso de etapas sucesivas que parte de la descripción del fenómeno a escala piloto continua con la mimetización de este proceso y culmina con la discusión e integración de los capítulos previos.. El desarrollo de membranas deslizantes basadas en PEGilación (“*PEGylation*”) de proteínas se convirtió en la principal implicación del análisis general de resultados y se presenta en el Epílogo.

Referencias

- Akthakul, A. Salinaro, R. y Mayes, M. (2004) Antifouling polymer membranes with sub nanometer size selectivity, *Macromol.*, 37: 7663-7668.
- Akthakul, A. Hochbaum, A. Stellacci, F. y Mayes M. (2005) Size fractionation of metal nanoparticles by membrane filtration, *Adv. Mat.*, 17:532-535.
- Asatekin, A. Menniti, A. Kang, S. Elimelech, M. Morgenroth, E. y Mayes, M. (2006) Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers, *J. Membr. Sci.* 285:81-89.
- Asatekin, A, Kang, S. Elimelech, M. y Mayes, M. (2007) Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymers additives, *J. Membr. Sci.*, 298:136-146.

- Atkinson S. (2006). Research studies predict strong growth for MBR markets. *Membr. Technol.* 2006:8-10.
- Bae T. Tak T-M. (2005). Interpretation of fouling characteristics of UF membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *J. Membr. Sci.* 264:151-160.
- Bhattacharya A. Misra N. (2004) Grafting: a versatile means to modify polymers-techniques, factors and applications, *Progress in Polymer Science*, 29: 767-814.
- Bouhabila E, Ben Aim R, Buisson H. (2001). Fouling characterization in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.* 22-23:123-132.
- Chang S. Fane A. Waite D. (2005). Effect of coagulation within the cake layer on fouling transitions with dead-end hollow fiber membranes, in: *Proceedings of the international congress on membranes and membrane process (ICOM)*, Seoul, Korea.
- Cho B., and Fane A., (2002) Fouling Transients in nominal sub-critical flux operation of a Membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.*, 209:391-403.
- Drews A. (2009). Membrane fouling in membrane bioreactors –Characterization, contradictions, causes and cures. *J. Membr. Sci.* 363 (1-2): 1-28.
- Grace H.P. (1956). Structure and performance of filter media. *AIChF J.* 307-315.
- Hermanowicz S. (2004). Membrane filtration of biological solids: a unified framework and its applications to MBR, in: *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference, Seoul, Korea.*
- Judd S. (2006). The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment. Elsevier. Oxford.
- Hermia J. (1982) Constant pressure blocking filtration law: application to power law non-Newtonian fluids, *TICHE* 60, 183–186.
- Kang, S. Asatekin, A. Mayes, A. y Elimelech, M. (2007) Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive, *J. Membr. Sci.*, 296:42-50.
- Le-Clech P. Chen V. Fane AG. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 284: 17-53.
- Ognier, S. Wisniewsk, C. y Grasmick, A. (2002) Characterization and modeling of fouling in membrane bioreactors, *Desal.*, 146:141-147.
- Ognier, S. Wisniewsk, C. y Grasmick, A. (2004) Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept, *J. Membr. Sci.*, 229:171-177.
- Psoch C. Schiewer S. (2005) Critical flux aspect of air sparging and back flushing on membrane bioreactors. *Desal.* 175:61-71.
- Psoch C. Schiewer S. (2006). Resistance analysis for enhanced wastewater membrane filtration. *J. Membr. Sci.* 255:99-106.
- Rittmann, B., (2007), The Membrane Biofilm reactor: The natural partnership of membranes and biofilms, *Memorias del Congreso: Membranes for water and wastewater treatment, realizado en Harrogate, Reino Unido, Mayo 15-17.*
- Sun Y. Huang F. Chen F. Wen X. (2004). A dual functional filtration/aeration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, in: *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul. Korea.
- Wang F. Tarabara V. (2008). Pore-blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 328:464-469.
- Wintgens, T. Gallenkemper, M. y Melin, T. (2002) Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology, *Desal.*, 146:387-391.
- Ye Y. Le-Clech P. Chen V. Fane AG (2005a). Evolution of fouling during cross-flow filtration of model EPS solutions. *J. Membr. Sci.* 264:190-199.
- Ye Y. Chen V. Fane AG. (2005b). Modeling long-term subcritical filtration of model EPS solutions. *Desal.* 191: 318-327.
- Zhang J. Chua H. Zhou J. Fane AG. (2006). Effect of activated sludge properties and membrane operation conditions on fouling characteristics in membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.* 284 (1-2): 54-66
- Zhang G. Ji S. Xue G. Zhongzhou L. (2008). Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 309 (1-2): 28-35.

Capítulo 2

23

Objetivo, Hipótesis y Cronología del texto

Referencia Básica: *“La teoría general de formación de biopelículas (“biofilms”) sobre soportes no porosos en condiciones de flujo turbulento, describe a este proceso en cinco etapas: (1) Desarrollo de superficie condicionada/adhesiva (2) Lo propicio de “aquellas” condiciones que transportan a los colonizadores a la superficie (3) La adhesión (ir-) reversible de los colonizadores (4) El crecimiento/desarrollo/división de los mismos y (5) El desprendimiento soporte-biopelícula”*

Percival S, Walker J, Hunter P. (2000). *Microbiological aspects of biofilms and drinking water*, CRC Press, Boca Raton, USA

Objetivo General

Dilucidar los mecanismos de taponamiento que ocurren durante la ultrafiltración de efluente anaerobio y determinar si este taponamiento puede ser descrito bajo el modelo supra molecular propuesto en la hipótesis de colapso-compresión.

Hipótesis de colapso/compresión de la capa taponante

- I. Los productos microbianos solubles –PMS-, presentes en el efluente anaerobio, al absorberse sobre la membrana polimérica/piezoeléctrica/hidrófoba, incrementarán la polaridad de la superficie filtrante, tanto al interior como sobre ella (*Creación de una superficie condicionante*).
- II. Los microorganismos colonizadores primarios son transportados, junto a otros componentes, a alta tasa desde el efluente hacia la superficie condicionante, debido a las condiciones de turbulencia imperantes al interior de la membrana (*Dinámica de fluidos favorable; adhesión de microorganismos*).
- III. Las sustancias poliméricas extracelulares –SPE- que rodean el espacio adyacente a los microorganismos colonizadores primarios, modificarán las propiedades del microambiente formando un *glycocalix*, el cual les proporciona además de estabilidad mecánica, protección frente a un medio hostil y dinámico (*Crecimiento de microorganismos y formación de colonias*).
- IV. En ese medio biogénico, se favorecen las interacciones entre el efluente anaerobio y la capa taponante en desarrollo. Es posible que algunos componentes de baja solubilidad logren ser cristalizados al interior del *glycocalix* vía mineralización biológicamente inducida, principalmente por acción de grupos ácidos de biopolímeros (*Formación de estructuras híbridas –orgánicas e inorgánicas- que fortalecen mecánicamente la capa taponante*).
- V. El desarrollo de tejido mineralizado al exterior de las células fortalecería la estabilidad de la capa taponante, dificultando su remoción por agentes de limpieza (*Formación de taponamiento irreversible*).
- VI. La estabilidad mecánica de la capa taponante se incrementará gradualmente como consecuencia de las interacciones no covalentes entre biopolímeros y compuestos inorgánicos, hasta un punto de re-distribución de flujo a través de la capa, seguido de un incremento súbito de la presión de operación debido al colapso de la estructura de la capa taponante. La superficie colapsada actuará entonces como una “nueva” superficie condicionante que en su interior contendrá un esqueleto/soporte estructural conformado por bloques constructores mineralizados.

Cronología del texto

La Figura 2.1 describe la cronología del texto de acuerdo a los capítulos del mismo. La planeación científica fue enfocada hacia la dilucidación de los fenómenos fisicoquímicos y biológicos que ocurren durante el taponamiento de membranas, esto a partir de la premisa fundamental de que durante la ultrafiltración de efluente anaerobio “las interacciones no covalentes entre polímeros y sales inorgánicas pueden llegar a formar híbridos extracelulares cuya estructura puede ser clave para el desarrollo de taponamiento irreversible”.

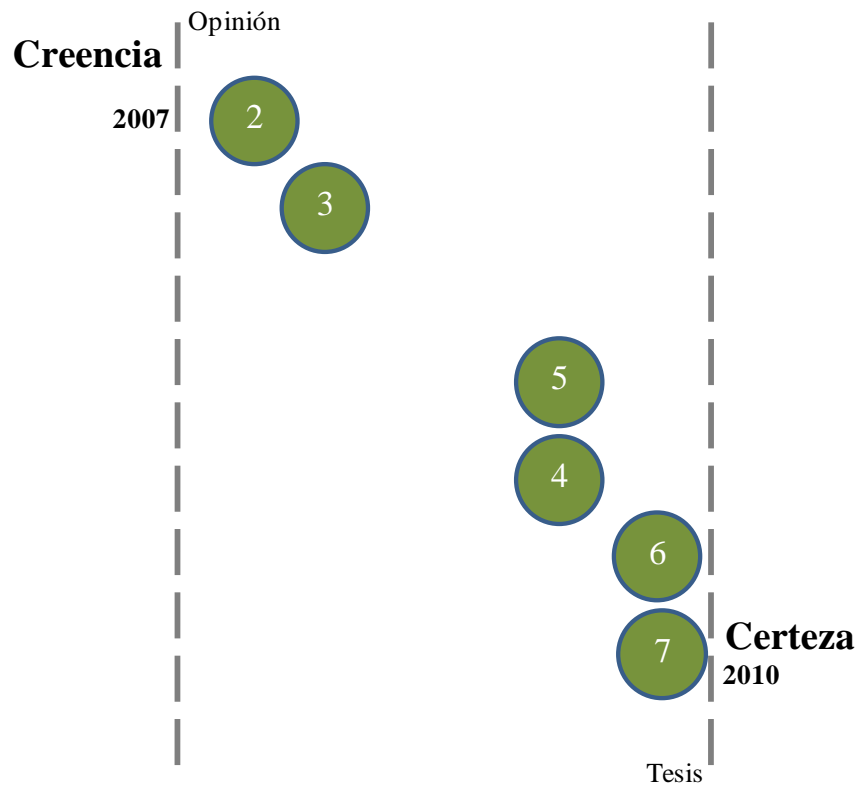


Figura 2.1 Cronología del texto. Los números corresponden a los capítulos.

Capítulo 3

Exploración y descripción del taponamiento en BRAM

Referencia Básica: *“Biofouling formation is a multistage process that begins when a clean membrane surface is exposed to an aqueous solution, containing microorganisms, dissolved organic and inorganic foulants. The sequence of these steps of the process has been described in the literature, but the mineralization has been one of the most tenacious and least understood forms of membrane foulingDuring biofilm formation and colonization, a net-like structure is formed and biomineralization progresses. The iron metabolized by these bacteria is precipitated on the organic matrix as crystals. So the mineralization is caused by a compound of iron and silica as microorganisms’ action, then the complex structure is formed”*

Wei M, Zhao Y, Wuang L. 2007. *The pre-treatment with enhanced coagulation and UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis*, *Desalination*. 203 (1-3): 256-259.

Antecedentes

Las aplicaciones de bioreactores con membrana (BRM) se encuentran en franco desarrollo y constituyen el objeto de estudio de numerosos esfuerzos de investigación (Meng *et al.*, 2009). Además de producir agua libre de microorganismos, que generalmente cumple los criterios de reutilización. Estos bioreactores híbridos, mayormente aerobios, se encuentran ampliamente distribuidos y han sido instalados con éxito a escala real (Le-Clech *et al.*, 2006; AMEDEUS 2009; Meng *et al.*, 2009). No obstante, el taponamiento de la membrana (un fenómeno inherente ligado a su operación), requiere del continuo uso de procedimientos de limpieza química, que provocan una operación intermitente (arranque/paro), característica que ha restringido su diseminación más amplia. El control del taponamiento es una meta común de muchos proyectos de investigación y representa casi el 80% del total de la literatura técnica actual sobre BRM, de acuerdo a lo informado por MBR-network (Yang and Cicek, 2009).

Las ventajas de los tratamientos anaerobios en relación con los aerobios (menores requerimientos energéticos y baja producción de lodos, recuperación de metano) han volcado la atención sobre la combinación de bioreactores anaerobios y membranas. Como consecuencia, los bioreactores anaerobios con membrana (BRAM), han sido aplicados en la depuración de agua residual industrial y drenaje urbano (Liao *et al.*, 2006). Sobre esta última aplicación, reportes enfocados en tratamiento de aguas municipales (Lettinga *et al.*, 2001), consideran a la operación de reactores anaerobios en condiciones de psicofilia (ca. 20⁰ C) como técnicamente factible, sin embargo, recomiendan incrementos en el tiempo de retención celular (TRC) hasta el doble que aquellos aplicados para su operación en mesofilia, lo que resulta en 120-180 días. No obstante, considerando las limitaciones del metabolismo anaerobio en estas temperaturas, podría esperarse conversiones parciales de ácidos grasos volátiles en metano así como hidrólisis parcial de otros sólidos, incrementando en consecuencia el contenido de sólidos solubles y coloidales en los efluentes (Kashyap *et al.*, 2003).

En este tema, las sustancias poliméricas extracelulares (SPE), libres o ligadas a material particulado y coloidal, y los productos microbianos solubles (PMS) juegan un papel significativo en el desarrollo del taponamiento, dado que su sorción sobre la superficie de la membrana favorece la adhesión de microorganismos y el desarrollo de capa taponante. Mientras que algunos autores han identificado a las macromoléculas orgánicas (proteínas y carbohidratos) como las principales causantes de decrementos de flux (Park *et al.*, 2005; Rosenberger *et al.*, 2006); otros postulan como significativa la contribución de SPE (insolubles) sobre el bloqueo de poro y el desarrollo de capa taponante durante operación de BRM (Cho y Fane 2002; Germain *et al.*, 2005). Encarando la controversia, Huang *et al.* (2008), evaluaron la producción específica de SPE y PMS durante la evaluación de un BRAM (TRH = 12 h, TRC entre 60-90 d) y lograron identificar la relación de carbohidratos y proteínas (C/P) asociada a cada grupo de macromoléculas; en relación a SPE se registraron menores relaciones C/P (0.3-0.4) comparadas con las observadas con PMS (0.5-1.1). Las contrapartes aerobias también han comenzado a usar relaciones C/P (de 0.12-0.5)

como parámetro indicador para evaluar su influencia en el taponamiento de membrana (Arabi y Nakhla; 2008).

Considerando la escasez de datos experimentales acerca de operación de BRAM al depurar agua residual municipal y la carencia de entendimiento acerca del desarrollo de la capa taponante resultante, este capítulo tuvo como objetivos (1) Evaluar la operación de un proceso BRAM (TRH = 6 h; TRC = 180 d), utilizado para depurar aguas municipales además de (2) contribuir al entendimiento del taponamiento de BRAM a través de la caracterización de la capa taponante.

Materiales y Métodos

Condiciones de operación del bioreactor

Un reactor de lecho de lodos con flujo ascendente (UASB, fabricado de acrílico, cubierto por lámina de acero, con volumen de 0.849 m³, 3.85 m de altura de operación y 0.53 m de diámetro), fue alimentado con agua residual municipal en el campus central de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El bioreactor fue operado a un tiempo de retención hidráulica de seis horas (Q de 0.14 m³ h⁻¹ y velocidad ascendente de 0.64 m h⁻¹) sin la realización de purgas de cama de lodos durante el periodo experimental (seis meses). El efluente del reactor UASB era recibido en un tanque y bombeado hacia una unidad tubular externa de ultrafiltración (UF) mediante una bomba centrífuga de multi-etapas (2 hp, Goulds 3AB2/GB, NY). La presión transmembrana (PTM) de operación se estableció en 87 kPa (120-130 y 45-50 l m⁻² h⁻¹ como flux inicial y sostenible, respectivamente), medida con un transductor de presión y controlada mediante válvulas de globo; la velocidad de la filtración transversal fue de 2.25 m s⁻¹. El arreglo de membranas constó de seis módulos ULTRA-COR® conectados en serie (10-HFM-251-UVP, Koch Membrane Systems, MA). Cada módulo agrupó siete tubos de membranas de PVDF (100 kDa corte molecular), con diámetro interno de 1.27 cm y tres metros de longitud; el área total de membrana en el sistema fue de 5.1 m². La Figura 3.1 es una representación esquemática del dispositivo experimental.

Como solución química de limpieza se utilizó NaClO (a 300 mg l⁻¹), esta concentración se ajusta al intervalo recomendado para procesos de limpieza aplicados sobre módulos de membrana comerciales (0.01 – 0.5%, de acuerdo a Le-Clech *et al.*, 2006). Los referidos protocolos comerciales de limpieza química combinan la acción del hipoclorito con ácido cítrico para la remoción de taponantes orgánicos e inorgánicos.

Análisis del agua

El agua residual, el efluente anaerobio y el permeado de la membrana fueron muestreados de manera periódica. Los siguientes parámetros fueron medidos: pH, sólidos totales (ST), volátiles (STV) y fijos (STF); sólidos suspendidos totales (SST), volátiles (SSV) y fijos (SSF); demanda química de oxígeno total y soluble (DQO_T y DQO_S); coliformes fecales (CF) y huevos de helmintos (HE). Todas las concentraciones de estos parámetros fueron cuantificadas siguiendo las metodologías estándar (APHA, AWWA, WPCF, 1989) a excepción de los HE y los CF, las cuales fueron realizadas siguiendo el procedimiento de la

legislación oficial mexicana (NOM-001-SEMANRNAT-1996) además del pH, (Oakton 510 IL). El amonio y el fósforo total fueron medidos a través del uso de productos comerciales (SpectroQuant-Merck, 114428 y 14729 respectivamente) y un espectrofotómetro.

Las concentraciones de calcio, magnesio y hierro fueron medidas a través de espectroscopia de absorción atómica utilizando un equipo GF95 (THERMO AA, MA), de manera simultánea a la obtención de capa taponante durante los últimos cinco días de operación del reactor.

Evaluación en dispositivo de laboratorio de productos microbianos solubles

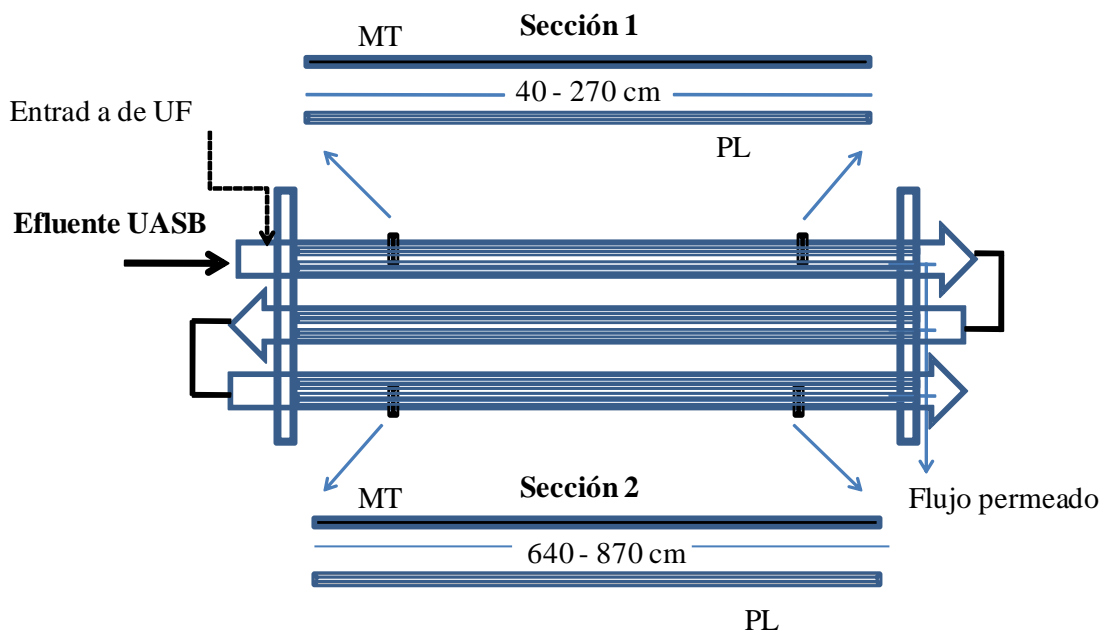
El efluente UASB piloto fue colectado diariamente a las 10:00 am durante un periodo de cinco días y el contenido y la distribución molecular de PMS fueron evaluados como sigue: se filtró inicialmente en papel Whatman GF/A (1.6 μm poro nominal, Whatman, MA) para remover sólidos suspendidos. Entonces, el filtrado se transfirió hacia un dispositivo de filtración punto final (Amicon 8400, Millipore, MA) para separación por peso molecular a través de la utilización de membranas planas circulares de PVDF con 76 mm de diámetro (cortes utilizados: 500, 100 y 10 kDa; Millipore, MA). Las concentraciones de carbohidratos y de proteínas fueron medidas en muestras de cada permeado, de acuerdo a las metodologías de Dubois *et al.* (1956) y Lowry *et al.*, (1951).

Obtención de capa taponante y autopsia de los módulos de ultrafiltración

Una vez que la evaluación sobre remoción de contaminantes concluyó en el sistema piloto (aproximadamente 2400 h de filtración efectiva), el arreglo de membranas fue lavado de manera extensiva (agua “de la llave” durante 6 h seguida de una solución de NaOCl 300 ppm durante 6 h). Después de este proceso, el efluente UASB fue filtrado en corridas experimentales de 11 horas sin limpieza intermedia (relajación de membrana = 13 h) durante un periodo de cinco días (55 horas de filtración total). Después de esto, dos módulos ULTRA-COR® fueron abiertos y tubos filtrantes de 230 cm de largo fueron extraídos (un tubo por cada sección/módulo, 1 y 2, ver Figura 3.1). Las dos piezas resultantes fueron almacenadas a 4°C y denominadas MT (“membrana taponada”). Los módulos de membrana abiertos fueron sellados y el sistema de ultrafiltración fue regresado a operación con el fin de que la capa taponante fuera removida a través del uso de NaOCl (300 ppm) durante 30 minutos. Después de hecho esto, los mismos módulos fueron reabiertos y otros dos tubos de membrana fueron extraídos en cada sección, los cuales fueron almacenados en refrigeración. Estas dos piezas de membrana fueron denominadas PL (“parcialmente lavadas”). Las cuatro piezas resultantes (dos MT y dos PL) fueron cortadas cada 17 cm y los tres cm finales de cada segmento fueron cortados en pequeños cuadros (0.25 cm²), los cuales fueron posteriormente secadas (105°C durante dos horas) previo a la determinación de su masa y área. Veinte de los cuadrillos fueron seleccionados al azar de la condición PL y se aplicó sobre ellos una limpieza química avanzada para convertirlas en membranas sin capa taponante ó “blanco” como se describe enseguida: las membranas y partículas abrasivas de vidrio (425-600 μm , Sigma MO) fueron agitadas por 24 h en tubos de 2 ml que contenían NaOH (pH = 10) (Yoon *et al.*, 1999 y Lee *et al.*, 2001) y después transferidas a nuevos tubos que contenían HCl (pH = 2) (Choo *et al.*, 2000), con

la finalidad de remover depósitos biológicos e inorgánicos de la superficie de membrana. Los pH de ambas operaciones fueron seleccionados considerando los límites de exposición de la membrana, de acuerdo a información del fabricante. Finalmente la masa y superficie de estos 20 cuadrillos, fueron determinadas después de una operación de secado (2 h, 105°C) y estos valores fueron agrupados en el parámetro denominado masa específica de membrana ($MEM = \text{mg cm}^{-2}$). Los valores de MEM correspondientes a estas membranas “blanco” (25.9 ± 0.5) fueron utilizados como base para la estimación de masa específica de “biofouling” (MEB) a lo largo de las membranas taponadas y parcialmente lavadas.

Figura 3.1. Representación esquemática de la unidad de ultrafiltración del BRAM en la que se muestran las secciones de membrana estudiadas y otros detalles.



Análisis Post-utilización

Muestras de ambas condiciones experimentales (MT y PL) fueron analizadas mediante análisis termo gravimétrico (TGA) desde 25 hasta 900°C, con rampa de 2°C/min (TGA Q500, TA Instruments, DE). Los sólidos volátiles (materia orgánica) y fijos a 550°C (material inorgánico) fueron estimados a partir del análisis TGA a través del uso de los *termogramas* obtenidos del análisis comparativo entre las condiciones MT y PL y los obtenidos a partir de membranas vírgenes. El proceso de aislamiento de ADN fue realizado sólo en la condición MT como se explica enseguida: rodajas pequeñas de membrana (ca. 0.2 x 0.5 cm) fueron colocados en un mortero estéril que contenía dos ml de buffer de lisis y entonces el material fue sometido a abrasión manual por 10 min (asistida por el pistilo del mortero, también estéril); la suspensión fue transferida a tubos de 1.5 ml y el proceso de extracción fue completado siguiendo las encomiendas del fabricante del kit (FAST-ID NA, Genetic-ID, IA), sólo utilizando el doble de las cantidades sugeridas de acuerdo a la recomendación de Genetic ID NA (Bern Schoel, comunicación personal). Se utilizó espectroscopia a 260 nm para determinar la concentración del extracto. Se utilizó y aplicó la relación ADN /biomasa reportada por Flemming *et al.*, (2000) para estimar la masa

celular presente en la capa taponante (cada mg de ADN corresponde a 16.6 mg de biomasa de *bacteria*), considerando que la totalidad del ADN extraído corresponde a células vivas.

Muestras de las condiciones MT y PL fueron observadas mediante microscopia electrónica de barrido a través de microscopios JSM-6060LV (JEOL Instruments, MA) y Stereoscan 440 (Leica, UK). Las muestras analizadas mediante el Stereoscan fueron fijadas con OsO₄ y secadas a punto crítico de acuerdo a Pirbazari *et al.*, (1990); las analizadas mediante el JSM-6060 fueron almacenadas en refrigeración previo a su foto-ionización con oro. Se realizaron micro análisis en sitios específicos de las muestras a través de espectroscopia de rayos X (EDX) y un detector de estado sólido Si/Li (Oxford, PentaFET, UK), con la finalidad de identificar los metales representativos de la capa taponante (condición MT) y sus remanentes a operaciones parciales limpieza (condición PL).

Resultados y Discusión

Eficiencia del bioreactor

El sistema BRAM produjo efluentes libres de sólidos con DQO_s muy baja (27 ppm) y aseguró la completa retención de coliformes y huevos de parásitos evaluados, de esta manera cumple con la calidad establecida para reutilización con contacto directo en nuestro país (NOM-003-SEMARNAT-1997). Además debe resaltarse que el fósforo se retiene en la membrana (73% del total) mientras que el amoniaco se mantiene sin variaciones importantes durante todo el proceso. La Tabla 3.1 resume las características de las corrientes del proceso y la eficiencia del mismo. Calcio, magnesio y hierro, metales asociados a biomineralización, fueron completamente retenidos en la membrana (56.1 mg por día), situación que sugiere su sorción en la capa taponante ya que su masa es considerablemente menor que la de los poros de la membrana. La formación de biominerales (“productos de biomineralización”) constituye el objeto de estudio en las secciones subsiguientes, además de ser uno de los motivos de haber realizado una limpieza incompleta (sólo usando HClO sin el complemento de ácido cítrico, como recomiendan los protocolos de limpieza para membranas comerciales de acuerdo a Le-Clech *et al.*, 2006).

Tabla 3.1. Componentes del agua residual, efluente UASB y permeado, Tabla completada a partir de datos de Cid-Léon (2007)

Parametro ^a	Muestras	Agua cruda	Efluente UASB	Efluente BRAM	Remoción global (%)
pH	70	7.2 ± 0.2	7.1 ± 0.2	6.9 ± 0.2	NA
DQO _T	70	445 ± 138	133 ± 38	33 ± 8	93
DQO _s	70	236 ± 20	109 ± 17	27 ± 7	89
Sólidos Totales	70	698 ± 50	437 ± 25	350 ± 29	50
Volátiles	70	352 ± 33	162 ± 17	114 ± 13	68
Fijos	70	346 ± 35	275 ± 20	236 ± 10	32
Sólidos suspendidos	70	173 ± 26	50 ± 6	0	100
Volátiles	70	122 ± 16	34 ± 5	0	100
Fijas	70	51 ± 13	16 ± 4	0	100
Sólidos disueltos ^b	70	525	387	350	33
Volátiles	70	230	128	114	50
Fijos	70	295	259	236	20
Amonio	10	18 ± 2	14 ± 2	14 ± 2	0
Fósforo Total	10	11 ± 2	13 ± 2	3 ± 1	73
Coliformes fecales (NMP 100 ml ⁻¹)	6	(3.9-4.9) × 10 ⁰⁶	(3.6-4.7) × 10 ⁰⁶	0	100
Huevos de Helminthos (HH l ⁻¹)	6	25 ± 5	10 ± 2	0	100
Calcio	5	9.9 ± 0.02	10.08 ± 0.01	< 0.001	100
Magnesio	5	6.5 ± 0.02	6.34 ± 0.02	< 0.001	100
Hierro	5	0.4 ± 0.002	0.3 ± 0.002	< 0.001	100

^a Sus unidades son mg l⁻¹, excepto para pH, coliformes fecales y huevos de helminthos

^b Valores de la sustracción de sólidos suspendidos a partir de los totales

Productos microbianos solubles en el efluente anaerobio

La evaluación del bioreactor UASB durante seis meses reveló que los principales componentes del efluente anaerobio son solubles, particularmente sólidos inorgánicos (63%), mientras que los componentes orgánicos representan el 37% restante (128 ppm). En este sentido, los valores promedio de sólidos disueltos orgánicos son ligeramente más altos si los comparamos con los obtenidos durante la evaluación de un reactor anaerobio con membrana sumergida (116 ppm, de acuerdo a lo reportado por Aquino *et al.*, 2006).

Para conocer a fondo la naturaleza y tamaño de los orgánicos disueltos, se utilizó un sistema de UF a escala laboratorio (Amicon 8400) y muestras de efluente del reactor UASB obtenidas a “hora pico” (10:00 am). Los PMS en dichos efluentes presentan una amplia distribución de tamaño (Tabla 2.2). Para simplificar el análisis, los PMS fueron divididos en dos grupos: “más grandes” y “más pequeños” que el corte nominal del utilizado en la membrana del piloto (100 kDa). La cantidad de los primeros constituyó el 62 % (144 ppm) y se esperaba su retención en la membrana mientras que las segundas podrían pasar a través de los poros o bien absorberse en la superficie del material filtrante.

La sorción de PMS sobre la superficie de la membrana crea mayores atracciones electrostáticas entre los sólidos y la frontera de la membrana y produce en consecuencia el desarrollo de superficies condicionadas ó adhesivas (Loeb and Neihof, 1975; Bryers, 1987; Characklis *et al.*, 1990). En este escenario, la sorción de sólidos orgánicos “pequeños” incrementa el bloqueo estándar (“al interior de los poros”) actuando de manera conjunta con las sales inorgánicas y otros coloides. La heterogeneidad de los PMS expone también la necesidad de adoptar nuevos índices para evaluar su efecto sobre el taponamiento. La Tabla 3.2 muestra que los valores de la relación carbohidrato / proteína (C/P) oscilan entre 0.65 y 1.19 y que pueden ser asociados a fracciones moleculares específicas.

Como consecuencia de la continua acumulación biótica y abiótica sobre la superficie condicionada se esperaba la formación de una capa taponante como se ha documentado para taponamiento temprano en BRM aerobios (Shin *et al.*, 2003; Chu y Li, 2003; Park *et al.*, 2005).

Tabla 3.2. Productos microbianos solubles del efluente anaerobio, agrupados como fracciones de peso molecular. La relación C/P aquí descrita fue la base para establecer algunos fundamentos de los capítulos 4 y 5.

Nomenclatura	Fracción Molecular (Da)	Carbohidratos (mg l ⁻¹)	Proteínas (mg l ⁻¹)	C/P ratio
PMS +grandes	x > 500 000	50.2 ± 4.1	77 ± 8.5	0.65
	500 000 > x > 100 000	8.3 ± 1.2	8.2 ± 2.1	1.01
PMS +pequeños	100 000 > x > 10 000	14.3 ± 2.3	12 ± 1.9	1.19
	x < 10 000	26.4 ± 2.1	36 ± 3.1	0.73
PMS totales		99.2	133.2	0.75

Distribución/composición de capa taponante y mineralización inducida biológicamente

La capa taponante desarrolla al filtrar durante 55 horas efluente anaerobio se encuentra compuesta por material orgánico no celular (casi 80%) y materiales inorgánicos (Tabla

3.3). La cantidad estimada de células ($4.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) sugiere la existencia de un sistema influenciado por actividad de micro organismos, en donde patrones de migración vienen a añadirse al complejo sistema que representa la capa taponante.

Tabla 3.3. Masa de capa taponante y composición orgánica en membranas taponadas (MT) y parcialmente lavadas (PL).

Membrana	Masa específica (mg cm^{-2})	MEB ^a (mg cm^{-2})	% materia orgánica	Masa de células (# células) ^b	o/i ratio
Biotaponada (BM)	42.55 ± 2.21	16.65	77.8 ± 3.4	128.6 ng cm^{-2} ($4.6 \times 10^5 \text{ cells cm}^{-2}$)	3.5
Parcialmente Lavada (PL)	40.45 ± 1.99	14.55	81.7 ± 2.6	No evaluada	4.5

^a La masa específica de "biofouling" fue calculada a través de la resta del valor de MEM correspondiente a la membrana lavada químicamente ($25.9 \pm 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$)

^b Estimación basada en la correlación ADN/biomasa reportada por Flemming et al. (2000) y el peso bacteriano unitario (0.29 pg) reportado por Neidhardt et al. (1990)

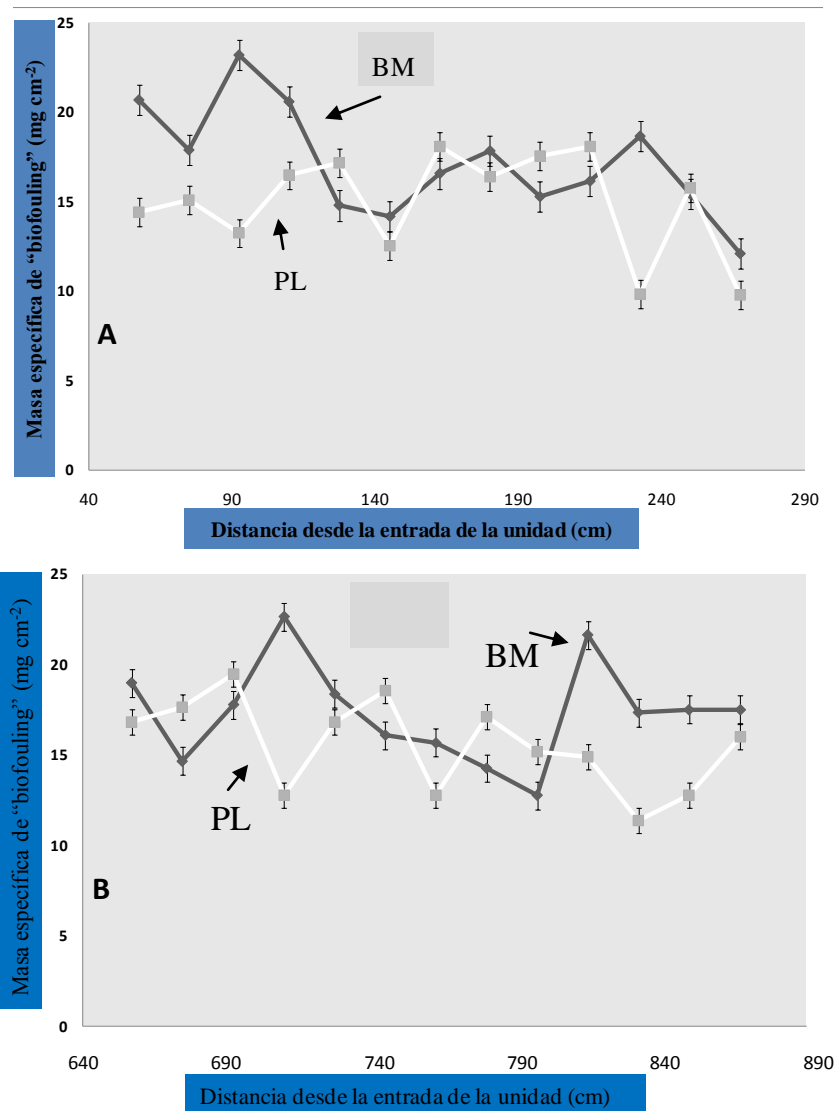


Figura 3.2. Distribución de sólidos a lo largo de las membranas evaluadas como masa específica de "Biofouling" (MEB): A representa la sección 1 (desde 40 hasta 270 cm de la entrada de la unidad) mientras que B representa a la sección 2 (desde 640 hasta 870 cm de la entrada).

En los hechos, la deposición de masa a lo largo de los tubos capa taponante fue medida (Figura 3.2) y su distribución levemente irregular puede ser interpretada como una consecuencia de su propia evolución dinámica: debido a la acción de fuerzas de cizalla y a

la velocidad de filtración, fragmentos “inmaduros” de capa se desprenden para después acumularse en sitios corriente abajo ó sobre sitios con mayores flujos locales (J_L) a lo largo del tubo, situación que provoca un continuo cambio estructural y una deposición no homogénea de sólidos, como Cho y Fane (2002) y Ognier *et al.*, (2003) observaron para capas taponantes de BRMs. Los sitios de mayor acumulación de sólidos constituyen un nicho para el desarrollo biótico, en medio del cual los micro organismos intentarán sobrevivir mediante la secreción de SPE, como se ha observado en ultrafiltración de agua (Kim *et al.*, 2008).

De esta manera y tomando en cuenta que las interacciones no covalentes (“supramoleculares”) entre biopolímeros e inorgánicos de baja solubilidad (Ca, Mg, Fe) se amplifican en las fronteras de las células (Lakshminarayanan *et al.*, 2008; Golub, 2009; Chan *et al.*, 2009), es probable que ocurra una síntesis termodinámicamente favorecida de bloques constructores mineralizados (BCM) al interior de la biocapa taponante, por acción de mineralización inducida biológicamente. Esta aseveración se encuentra basada en los resultados de Wei *et al.*, (2007), Kim *et al.*, (2008), Ahn *et al.*, (2008) y Herrera-Robledo *et al.*, (2010) quienes han sugerido la existencia de estructuras biomineralizadas al interior de la capa taponante desarrollada en BRM. En este escenario, los BCM pueden funcionar como soportes de las micro colonias o bien favorecer su adhesión al material filtrante. De esta manera la formación de estructuras compuestas por BCM constituiría el inicio del taponamiento irreversible reforzando una tendencia emergente que considera a la estructura (y no la masa) de la capa taponante como blanco de nuevas operaciones de limpieza (Houari *et al.*, 2010).

La micro sonda EDX identificó C y O en la superficie de la capa taponante revelando que los carbohidratos son los principales componentes del medio extracelular en detrimento de las proteínas. Además la presencia de Fe, Cu, Al, Mg, Ca y Si fue registrada y podrían constituir centros de estabilización de los bloques constructores mineralizados, considerando las relaciones entre materiales orgánicos/inorgánicos (o/i) obtenidas después del análisis de los termogramas (Tabla 3.3). Los factores que rigen el desarrollo de taponamiento son múltiples (Percival *et al.*, 2000; Klausen *et al.*, 2003) y por lo tanto algunas partes del proceso permanecen confusas considerando la carencia de datos sobre el papel biótico durante la formación de biocapa taponante en BRM y representa retos para la investigación sobre este tema.

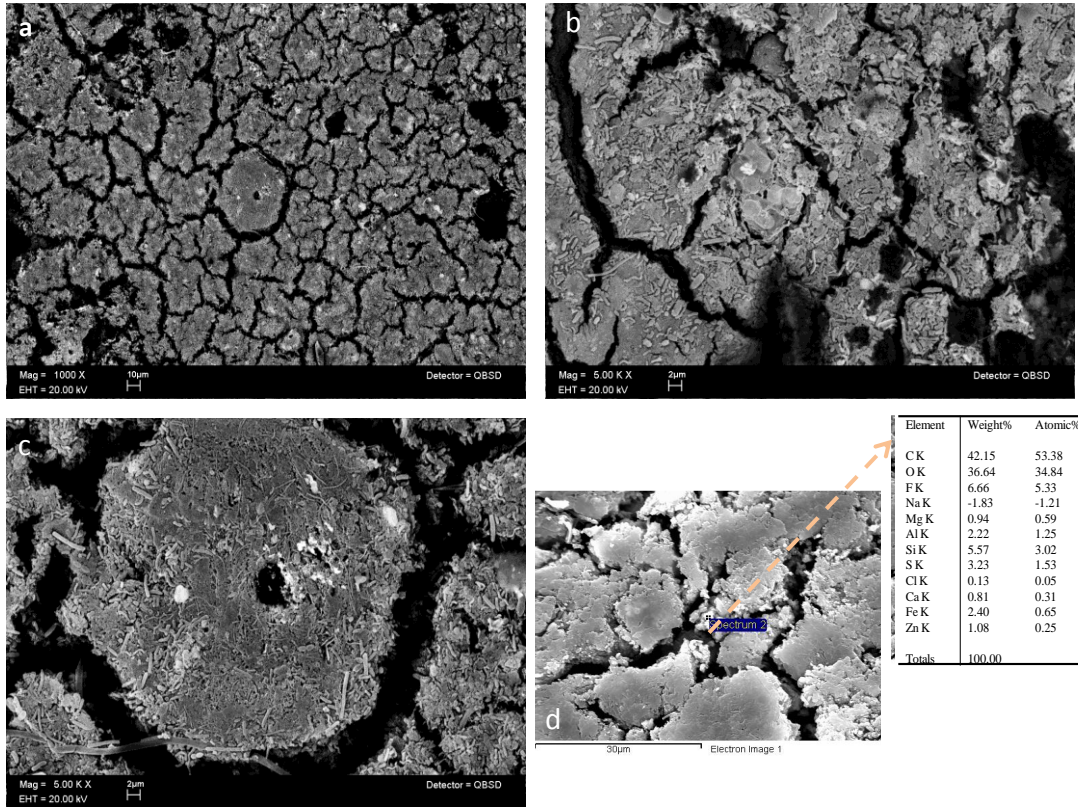


Figura 3.3. Las micrografías muestran la superficie de la capa taponante (Sección 2, 757 cm del origen de la línea de ultrafiltración): a) Vista general sobre la superficie (1000X), b) Acercamiento sobre la capa (5000X), c) Colonia microbiana (5000X) y d) Micro análisis sobre la capa taponante (a, b y c fueron tomadas utilizando Stereoscan 440; el microscopio JSM-6060 fue usado para obtener la micrografía d y el reporte EDX). Los resultados de EDX se presentan como porcentajes relativos del área total del espectro EDX).

Estructura de la capa taponante y huecos internos

La observación de la biocapa taponante se muestra en la Figura 3.3. Las interacciones al azar entre los componentes del efluente UASB (biopolímeros y sales) producen un taponamiento masivo sobre la membrana; sin embargo, hay abundancia de fisuras intersticiales y diferentes tipos de células agrupadas en colonias, ambos son los elementos fundamentales del modelo heterogéneo de biopelículas (Lewandowsky *et al.*, 1994). Considerando que la PTM de operación durante las corridas experimentales permaneció inalterada (87-88 kPa) se puede asumir que esas fisuras o huecos en la capa proveen de suficiente área hidráulica para mantener el flujo sostenible. Esa estructura se espera que cambie a medida que el tiempo de filtración pase, y eventualmente se convierta en susceptible a compresión física. Sobre este tema, fundamentado en teoría de percolación, Hermanowicz (2004) y Hermanowicz *et al.*, (2008) han asumido que durante el desarrollo de capa taponante, las redes de sólidos llegan a un punto en el cual la porosidad es muy limitada y los canales huecos se desconectan incrementando drásticamente la PTM. Esta situación explicaría la compresibilidad de capa taponante, un fenómeno reportado durante evaluación de BRM a escala laboratorio (Hermanowicz 2008; Herrera-Robledo *et al.*, 2010).

Remanentes de capa taponante después de limpieza química parcial

La capa taponante después de la operación parcial de limpieza (Figura 3.4) es también masiva y heterogénea pero bastante diferente en estructura con micro-esferas (con diámetro de entre 5 y 10 μm) embebidas y sobre la capa taponante remanente. La micro sonda EDX identificó carbono, oxígeno, fósforo y silicio como los componentes de las micro esferas (Figura 4 c). Su presencia en la capa taponante después de la limpieza con NaClO puede estar asociada a secreción extracelular dado que la “liberación” de SPE se encuentra ligada a protección de la integridad celular en contra de biocidas (Barker y Dudley, 1998).

En la matriz extracelular, las interacciones supra moleculares entre las micro-esferas (superficies de área mínima) y silicio producen híbridos orgánico-inorgánicos, con capacidad de prevalecer operaciones convencionales de limpieza. El hecho de que las relaciones o/i se incrementan después de las operaciones de limpieza (Tabla 3.3), evidencia una masiva secreción de biopolímeros (como escudos de protección frente al biocida), los cuales espontáneamente reaccionan con el silicio. En este contexto debe hacerse notar que la operación de limpieza evaluada sólo remueve el 13% de la biocapa taponante, como se expone en la Tabla 3.3.

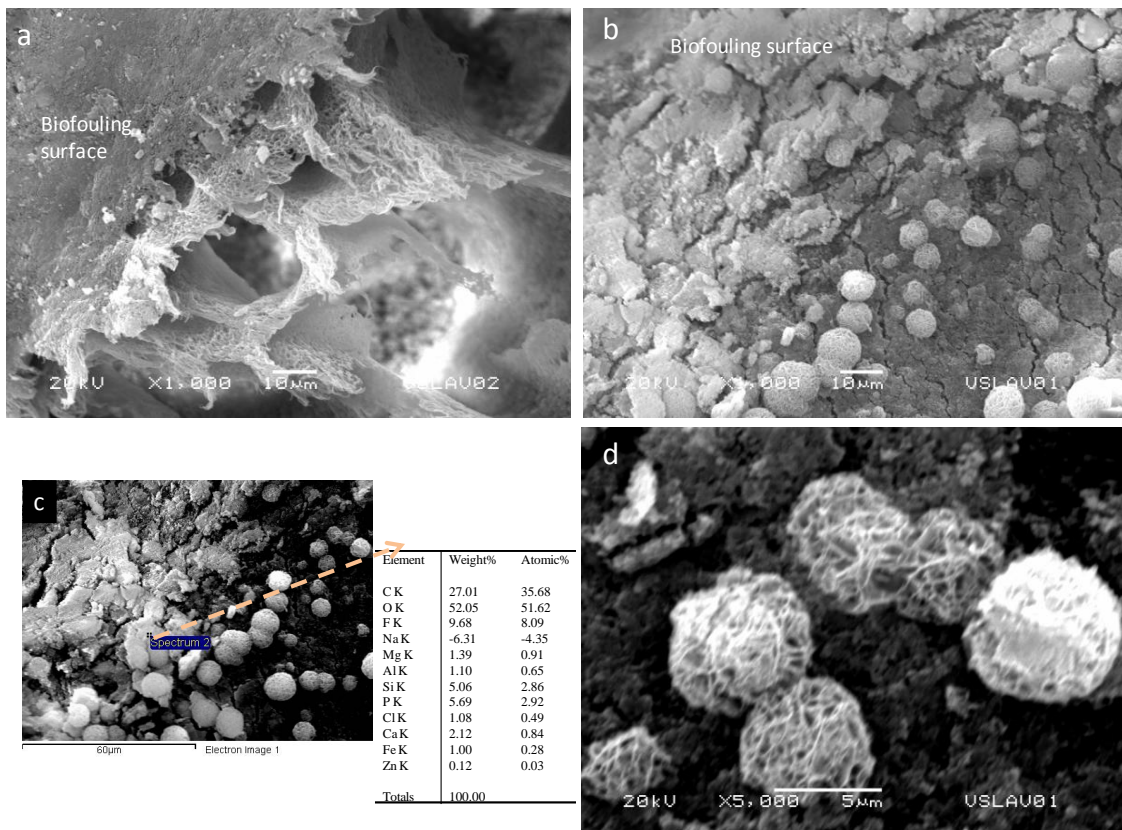


Figura 3.4. Capa taponante después de limpieza vía NaClO (Sección 2, 757-774 cm del origen de la línea de ultrafiltración): a) Corte transversal (1000X), b) Panorama sobre la superficie mostrando agregados esféricos (1000X), c) Microanálisis puntual sobre las estructuras esféricas y d) Acercamiento sobre ellas (5000X). Todas las micrografías fueron obtenidas mediante el microscopio JSM-6060. Los resultados de EDX se presentan como porcentajes relativos del área total del espectro EDX.

Conclusiones

El bioreactor anaerobio con membrana operado a TRH = 6 h, produjo efluentes libres de sólidos suspendidos. La remoción de DQO fue de 93% y se alcanzó una completa retención de coliformes fecales y huevos de helmintos, cumpliendo con la normatividad mexicana para reutilización de agua residual. Calcio, Magnesio y Hierro, metales asociados a biomineralización, fueron completamente retenidos en la ultra filtración.

Los productos microbianos solubles que forman parte de los efluentes anaerobios presentan una amplia distribución en cuanto a peso molecular, oscilando desde 10 hasta 500 kDa. La relación carbohidrato/proteína imperante en ellos fue de 0.75 ± 0.25 y se reporta una concentración total de SMP de 230 mg l^{-1} .

La distribución de masa depositada a lo largo de los tubos filtrantes no es homogénea, posiblemente a consecuencia de erosión de sólidos durante la formación de capa taponante.

La biocapa evaluada se encuentra principalmente compuesta por material orgánico no celular (80%) y una densidad de microorganismos colonizadores estimada en 4.6×10^{05} células por cm^2 .

La estructura y morfología de la capa remanente a las operaciones parciales de limpieza con NaClO sugieren que una masiva secreción de SPE ocurre sobre la biocapa durante la operación de lavado. Como resultado, las SPE secretadas podrían agruparse con silicio en las fronteras de las células a través de mineralización inducida biológicamente. Las estructuras biomineralizadas resultantes constituyen un importante componente en la capa taponante remanente (ó irreversible) y por lo tanto, el principal objeto de estudio sobre nuevos procedimientos de limpieza.

Referencias

- Ahn W-Y, Kalinichev A, Clark M. 2008. Effects of background cations on the fouling on PES membranes by NOM: Experimental and molecular modeling study. *J. Membr. Sci.* 309 (1-2): 128-140.
- AMEDEUS project final report. 2009. ISBN: 978-3-9811684-6-4, 120 pages.
- APHA, AWWA, WPCF. 1989. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 17th Ed., Clesceri L, Greenberg A, Trussell R (Eds.), Am. Public Health Association. Washington DC, USA.
- Aquino S, Hu A, Akram A, Stuckey D. 2006. Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs), *J. Chem. Technol. Biotech.* 81:1894-1904.
- Arabi S, Nakhla G. 2008. Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.*, 324:142-150.
- Baker JS, Dudley LY. 1998. Biofouling in membrane systems –A review. *Desal.* 118:81-90.
- Bryers J, Biologically active surfaces: process governing the formation and persistence of biofilms, *Biotechnol. Progress* 3:2 (1987) 57-68.
- Cho B, Fane A. 2002. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.* 209: 391-403.
- Choo KH, Kang IJ, Yoon SH, Park H, Kim JH, Adiya S, Lee CH. 2000. Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors. *Water. Sci. Technol.* 41(10):363-369.
- Chan C, Fakra S, Edwards D, Emerson D, Banfield J. 2009. Iron oxyhydroxy mineralization on microbial extracellular polysaccharides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73:3807-3818.

- Characklis W, McFeters G, Marshall K, Physiological ecology in biofilm systems, in: Biofilms, W. Characklis, G. A. McFeters and K. Marshall (Eds.), John Wiley, NY, USA. 1990. 341-415.
- Chu H, Li X. 2005. Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): sludge cake formation and fouling characteristics. *Biotechnol. Bioeng.* 90:323-331.
- Cid-León DM. 2007. *Municipal wastewater treatment using a pilot scale anaerobic membrane bioreactor*, Master dissertation, Environmental Engineering, National Autonomous University of Mexico, June 19th 2007 (in Spanish).
- Dubois M, Gilles K, Hamilton J, Rebers F, Smith F. 1956. Colorimetric Method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28(3):350-356.
- Flemming H, Szewzyk U, Griebe T. 2000. *Biofilms: Investigative Methods and Applications*. 1st ed. Lancaster PA: Technomic.
- Germain E, Stephenson T, Pearce P. 2006. Biomass characteristics and membrane aeration: Toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactors (MBRs). *Biotechnol. Bioeng.* 90: 316-322.
- Golub E. 2009. Role of matrix vesicles in biomineralization. *Biochimica et Biophysica Acta* 1790: 1592-1598.
- Hermanowicz S. 2004. Membrane filtration of biological solids: a unified framework and its applications to membrane bioreactors. *Proceedings of the Water Environment Membrane Technology Conference*; 2004 June 9-11; Seoul, South Korea. Seoul: University of Seoul. ISBN: 1-84339-490-1.
- Hermanowicz S, Cho JW, Trussell RS, Merlo RP, Jenkins D, Dozzi R. 2008. Dynamic aspects of cake formation in membrane filtration. *Proceedings of the IWA North American Membrane Research Conference (CD)*; 2008 August 10-13; Amherst MA, USA Amherst: University of Massachusetts, Amherst.
- Herrera-Robledo M, Morgan-Sagastume JM, Noyola A. 2010. Biofouling and pollutant removal during long-term operation of an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater, *GBIF* 26:(1),23-30.
- Houari A, Seyer D, Couquard F, Kecili K, Democrate C, Heim V, Di Martino P. 2010. Characterization of the biofouling and cleaning efficiency of NF membranes. *GBIF* 26 (1): 15-21.
- Huang Z, Ong SL, Ng HY. 2008. The effect of HRT and SRT on Performance of Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor (SAMBR) for Low-strength Wastewater Treatment. *Proceedings of the IWA North American Membrane Research Conference (CD)*; 2008 August 10-13; Amherst MA, USA Amherst: University of Massachusetts, Amherst.
- Kashyap DR, Dadhich KS, Sharma SK. 2003. Biomethanation under psychrophilic condition: a review. *Biores. Technol.* 87: 147-159.
- Klausen M, Aaes-Jorgensen A, Soren M, Tolker-Nielsen T. 2003. Involvement of bacterial migration in the development of complex multicellular structures in *Pseudomonas Aeruginosa* biofilms, *Molecul. Microbiol.* 50 (1):61-68.
- Kim J, DiGiano F, Roderick D. 2008. Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment, *Water Res.* 42 (3): 697-706.
- Lakshminarayanan R, Vivekanandan S, Samy RP, Banerjee Y, Chin-Jin EO, Teo KW, Jois SDS, Kini RM, Valiyaveetil S. 2008. Structure, self-assembly and dual role of β -defensin-like Peptide from the Chinese soft-shelled turtle eggshell matrix. *J. Am. Chem. Soc.* 130:4660-4668.
- Le-Clech P, Chen V, Fane A. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 284(1-2):17-53.
- Lee SM, Jung JY, Chung YC. 2001. Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two phase anaerobic reactor. *Water Res.* 35:471-478.
- Lettinga G, Rebac S, Zeeman G. 2001. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends Biotechnol.* 19:363-372
- Lewandowski Z, Stoodley P, Altobelli S, Fukushima E. 1994. Hydrodynamics and kinetics in biofilm systems –Recent Advances and New Problems, *Water Sci Technol.* 29 (10-11): 223-229.
- Liao BQ, Kraemer JT, Bagley D. 2006. Anaerobic membrane bioreactors: Applications and Research directions. *Critical Revs. Env. Sci. Technol.* 34:489-530.
- Loeb G, Neihof R, Marine Conditioning Films, in: R.E. Baier (Ed.), Applied Chemistry at protein interfaces: A symposium, American Chemical Society, USA, 1975, pp 319-335.
- Lowry O, Rosebrough N, Farr A, Randall R. 1951. Protein measurement folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193:265-275.

Meng F, Chae S, Drews A, Kraume, M, Shin H, Yang F. 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43(6):1489-1512

Neidhardt F, Ingraham J, Schaechter M, Physiology of the bacterial cell: a molecular approach, Sinauer Associates, Sunderland, MA USA. 1990.

NOM-001-SEMARNAT-1996. Official Mexican Standard NOM-001-SEMARNAT-1997: Maximum permissible limits of contaminants in wastewaters to national waters and receiving bodies. *Official Journal of the Federation*, January 6th, 1997 (in Spanish).

NOM-003-SEMARNAT-1997. Official Mexican Standard NOM-003-SEMARNAT-1997: Maximum permissible limits of contaminants for treated wastewaters that are reused in public services. *Official Journal of the Federation*, Sept. 21st, 1998 (in Spanish).

Ognier S, Wisniewsky C, Grasmick A. 2004. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: the local critical flux concept. *J. Membr. Sci.* 229: 171-177.

Park N, Kwon B, Kim I, Cho J. 2005. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterization, flux decline and transport parameters, *J Membr. Sci.* 258:43-54.

Percival S, Walker J, Hunter P. 2000. *Microbiological aspects of biofilms and drinking water*, CRC Press, Boca Raton, USA.

Pirbazari M, Voice T, Weber W. 1990. Evaluation of biofilm development on various natural and synthetic media, *Hazardous waste and Hazardous materials*, summer 1990, 7(3), 239-350.

Rosenberger S, Laabs C, Lesjan B, Gnirss R, Amy G, Jekel M, Schrotter JC. 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Res.* 40:710-720.

Shin H, Kang S. 2002. Performance and membrane fouling in a pilot scale SBR process coupled with membranes. *Water Sci. Technol.* 47:139-144.

Wei M, Zhao Y, Wuang L. 2007. The pre-treatment with enhanced coagulation and UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, *Desal.* 203(1-3): 256-259.

Yang W, Cicek N. 2009. Trends in world-wide membrane bioreactor research, in *Proceedings of Final MBR-network workshop*. Lesjan B (Ed). Kompetenz Zentrum Wasser, Berlin, Germany (www.mbr-network.eu)

Yoon SH, Kang IJ, Lee CH. 1999. Fouling of inorganic membrane and flux enhancement in membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Sep. Sci. Technol.* 34:709-718.

Capítulo 4

Mimetización del desarrollo de capa taponante en BRAM

41

Referencia básica: “(in tested fouling layers) the weight fractions of inorganic and organic foulants were approximately equal, suggesting that either or both could contribute to a decline in specific flux with time but a differential in weight fractions caused by UF compared with MF pretreatment was not apparent...In summary, the autopsy results did not provide a clear cut, fundamental explanation of less flux decline for high-pressure membranes that received UF pretreatment. Nonetheless, valuable insights were gained into the possible roles of polysaccharides and inorganic colloids that need to be explored more fully in carefully controlled experiments that were not possible to achieve in these pilot-plant studies”

Kim J, DiGiano F, Roderick D. 2008. *Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment*, *Water Res.* 42 (3): 697-706.

Antecedentes

Las interacciones no covalentes o de química supramolecular (iqs) han sido sugeridas como significativas durante el tratamiento de agua a través de membranas. En este sentido, Wei *et al.*, (2007), propusieron que el taponamiento irreversible era una consecuencia directa de mineralización biológicamente inducida entre polímeros y sales durante ósmosis inversa (OI); además, al comparar la efectividad de dos pre tratamientos para OI (UF y MF), Kim *et al.*, (2008) aseguraron que hubo tanto actividad celular *in situ* como secreción de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) en la interface membrana-capa taponante durante las referidas operaciones. Así mismo, después de evaluar el potencial de taponamiento de varias fracciones (solubles y coloidales) extraídas de un bioreactor con membranas, Teychene *et al.*, (2008) propusieron que las iqs entre grupos carboxilo y coloides inorgánicos eran las responsables de la vasta deposición de calcio al interior de la capa taponante, situación que podría contribuir a fortalecer su estructura.

En el caso particular de bioreactores con membrana, se ha propuesto que el taponamiento biológico comienza con la formación de micro colonias dispersas sobre la capa taponante; posteriormente la conectividad entre ellas (vía SPE y proximidad) incrementa de manera paulatina su estabilidad mecánica (Hermanowicz S, 2004, Hermanowicz *et al.*, 2008). La vía mediante la cual se refuerzan dichas micro colonias es un proceso complejo tomando en cuenta las condiciones de turbulencia imperantes en los módulos de filtración y la heterogeneidad de los efluentes biológicos. Aunque se conoce que algunos polímeros de origen microbiano desempeñan funciones estructurales durante el desarrollo de taponamiento irreversible, no se ha podido precisar con exactitud su papel. Existe incluso controversia sobre las consecuencias de sus interacciones con iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) durante el desarrollo de taponamiento irreversible, ya que los referidos iones pueden tanto coordinarse con los polímeros mediante puentes iónicos así como provocar agregación de material orgánico a nivel de membrana. Estudios focalizados en bioreactores con membrana proponen que algunas interacciones de química supramolecular (puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) entre polímeros y cationes, refuerzan la estructura de la capa taponante debido a la formación de híbridos orgánico-inorgánicos extracelulares (Ahn *et al.*, 2008; Herrera-Robledo *et al.*, 2010). En este escenario, con base en dos argumentos de biomineralización: Fase orgánica como red fibrosa de refuerzo (Silyn-Roberts y Sharp, 1986) y biomineralización organizada por fronteras orgánicas (Mann S, 1986) esta investigación se propuso: (1) Evaluar la influencia del CaCO_3 sobre la pérdida de flujo permeado y sobre los mecanismos de bloqueo imperantes al filtrar mezclas heterogéneas de polímeros extracelulares y (2) Mimetizar el proceso de taponamiento de membranas acopladas a un reactor anaerobio tipo UASB, con el fin de explorar el desarrollo y las propiedades fisicoquímicas de la capa taponante.

Materiales y Métodos

Propiedades fisicoquímicas de las mezclas tipo

Con base en las concentraciones de productos microbianos solubles presentes en el efluente de un reactor UASB alimentado con agua residual de tipo municipal (capítulo 3 Tabla 3.2) se seleccionaron macromoléculas modelo para evaluarlas de manera simultánea bajo una

sola variable independiente, la relación carbohidrato/proteína (“C/P ratio”). Como polisacárido se seleccionó al quitosán de bajo peso molecular (350 kDa; 1953 como número promedio de monómeros; 80 % de desacetilación, número de catálogo: 448869, comprado a Sigma-Aldrich, MO), mientras que como modelo para proteínas, la selección fue la albúmina sérica bovina (Masa molecular: 66.4 kDa; 583 residuos de aminoácidos, pI: 4.9-5.3; Estructura secundaria estimada de acuerdo al fabricante: 54% de hélice α y 18% lamina β , número de catálogo: 9048468, comprada a Aldrich, MO).

Se diseñaron mezclas quitosán de bajo peso molecular/albúmina sérica bovina (“LC/ASB”) con base en las concentraciones reportadas en la Tabla 3.2. Las relaciones LC/ASB evaluadas fueron las siguientes: 0.25, 0.42, **0.75**, 1.49 y 1.85 (w/w), la masa total asociada a cada mezcla fue de 233 mg y fue aforada hasta dos litros de agua destilada (pH entre 6.24 y 7.16). La densidad de carga eléctrica (DCE) fue estimada en cada mezcla de biopolímeros de acuerdo a los cálculos recomendados por de la Torre *et al.*, (2009). Para este fin, se partió del hecho de que cada monómero de glucosamina (179.15 masa molecular), presenta dos grupos hidroxilo libres y un grupo amino, es decir presenta tres cargas netas por monómero (dos negativas y una positiva). Para el caso de la DCE asociada a las moléculas de proteína, se partió del hecho que su estructura primaria presenta 21 residuos ácidos (es decir, cada molécula de ASB contribuirá con 21 cargas negativas). El tamaño de partícula de la mezclas fue medido a través de difracción de laser (Mastersizer 2000, Malvern Ltd, UK). La Tabla 4.1 muestra las principales características de las suspensiones.

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas LC/ASB.

LC/BSA	[LC]*	[BSA]*	Grupos ⁻ cargados en LC	Grupos ⁺ cargados en [LC]	Total de grupos cargados en [LC]
0.25	1.19E-05	1.41E-06	4.63E-02	2.32E-02	6.95E-02
0.42	1.78E-05	1.23E-06	6.95E-02	3.48E-02	1.04E-01
0.75	2.56E-05	1.00E-06	9.98E-02	4.99E-02	1.50E-01
1.49	3.58E-05	7.00E-07	1.40E-01	6.99E-02	2.10E-01
1.85	3.86E-05	6.10E-07	1.51E-01	7.54E-02	2.26E-01

* mol l⁻¹

Grupos ⁻ cargados en ASB	DCE ** en LC (66% negativa)	DCE en ASB	DCE negativa total
2.95E-05	3.88E-04	2.61E-07	2.56E-04
2.57E-05	5.82E-04	2.27E-07	3.84E-04
2.10E-05	8.36E-04	1.85E-07	5.52E-04
1.46E-05	1.17E-03	1.29E-07	7.73E-04
1.29E-05	1.26E-03	1.14E-07	8.33E-04

** Densidad de Carga Eléctrica = [# cargas mol g⁻¹]

Para evaluar el efecto de los sólidos disueltos fijos (SDF) sobre la filtrabilidad de las mezclas LC/ASB, se utilizó como compuesto modelo al CaCO₃ (Sigma-Aldrich, MO), el cual se adicionó en concentraciones relacionadas con los SDF presentes en el efluente UASB: 0.5, 1.5 y 3 mM (50, 150 y 300 ppm). A partir de las concentraciones de los componentes orgánicos (LC y ASB) e inorgánicos (CaCO₃) se calculó la energía libre parcial de Gibbs (μ o potencial químico: “la medida de la espontaneidad de reacción entre los componentes de una mezcla en medio líquido”) en condiciones estándar de presión y

temperatura de acuerdo a Chang (2005). La tabla 4.2 presenta los cálculos de potencial químico y de entropía entre las mezclas LC/ASB y las distintas concentraciones de carbonato de calcio.

Tabla 4.2 Potencial químico y entropía asociadas a las mezclas evaluadas

Biopolímero-[CaCO ₃ = 0.5 mM]			Biopolímero-[CaCO ₃ = 1.5 mM]			Biopolímero-[CaCO ₃ = 3 mM]		
Energía parcial molar de Gibbs (μ o ΔG_{mix})								
	ΔG_{mix} LC-CaCO ₃ [J]	ΔG_{mix} BSA-CaCO ₃ [J]		ΔG_{mix} LC-CaCO ₃ [J]	ΔG_{mix} BSA-CaCO ₃ [J]		ΔG_{mix} LC-CaCO ₃ [J]	ΔG_{mix} BSA-CaCO ₃ [J]
0.25	-80.3937519	-16.7452992	0.25	-111.5628137	-20.50910601	0.25	-131.4847097	-22.88748256
0.42	-103.5360981	-15.01520705	0.42	-149.6688368	-18.29960234	0.42	-179.3421459	-20.37462562
0.75	-127.6359993	-12.71009565	0.75	-193.0709345	-15.38145259	0.75	-235.5097046	-17.06874318
1.49	-151.742653	-9.503737784	1.49	-241.621388	-11.37470819	1.49	-300.5393865	-12.55606714
1.85	-157.2592416	-8.485928045	1.85	-253.6945158	-10.11661207	1.85	-317.0942646	-11.14614883
Entropía (ΔS_{mix})								
	ΔS_{mix} LC-CaCO ₃ [JK ⁻¹]	ΔS_{mix} BSA-CaCO ₃ [JK ⁻¹]		ΔS_{mix} LC-CaCO ₃ [JK ⁻¹]	ΔS_{mix} BSA-CaCO ₃ [JK ⁻¹]		ΔS_{mix} LC-CaCO ₃ [JK ⁻¹]	ΔS_{mix} BSA-CaCO ₃ [JK ⁻¹]
0.25	0.274381406	0.057151192	0.25	0.380760456	0.069996949	0.25	0.448753276	0.078114275
0.42	0.353365522	0.05124644	0.42	0.510815143	0.062455981	0.42	0.612089235	0.069537971
0.75	0.435617745	0.043379166	0.75	0.658945169	0.052496425	0.75	0.803787388	0.058255096
1.49	0.517893014	0.032435965	1.49	0.824646375	0.03882153	1.49	1.025731695	0.042853471
1.85	0.536720961	0.028962212	1.85	0.86585159	0.034527686	1.85	1.082232985	0.038041464

Dispositivo experimental

Para llevar a cabo los experimentos se utilizó una membrana recomendada para filtración de agua residual (Tabla 4.3, Figura 4.1). La membrana fue asociada a un sistema de adquisición de datos (SAD) para evaluar la presión de operación “en línea”. El referido SAD se diseñó a partir de los siguientes elementos: 1. Transductor de presión (0 – 2100 kPa, 68001: Cole-Parmer, IL), 2. Tarjeta de adquisición de datos (Ni-USB-6009, National Instruments, TX), 3. Aplicación LabView™ 8.5 (90 muestreos por minuto) y sus respectivos periféricos. La velocidad de filtración fue aplicada mediante el uso de una bomba de desplazamiento positivo (Moyno 33201, ½ HP, con control Nema 4x DC DRIVE, Baldor, AR). La PTM fue controlada de manera manual mediante dos válvulas de globo de ½”. Se utilizaron mangueras de alto rendimiento para asegurar la estabilidad del sistema (Pliovic plus 3/8”, Goodyear, USA). El flujo permeado fue medido en probetas de vidrio de 100 ml en intervalos de tiempo fijos.

Tabla 4.3. Principales características de la unidad de membrana.

Membrana	Polimérica/piezoelectrica
Material	PVDF (hidrofóbica)
Corte nominal	100 kDa
Tamaño de poro (nominal)	0.025 μ m
Área	23.5 cm ²
Marca	Abcor™ (Koch, MA)

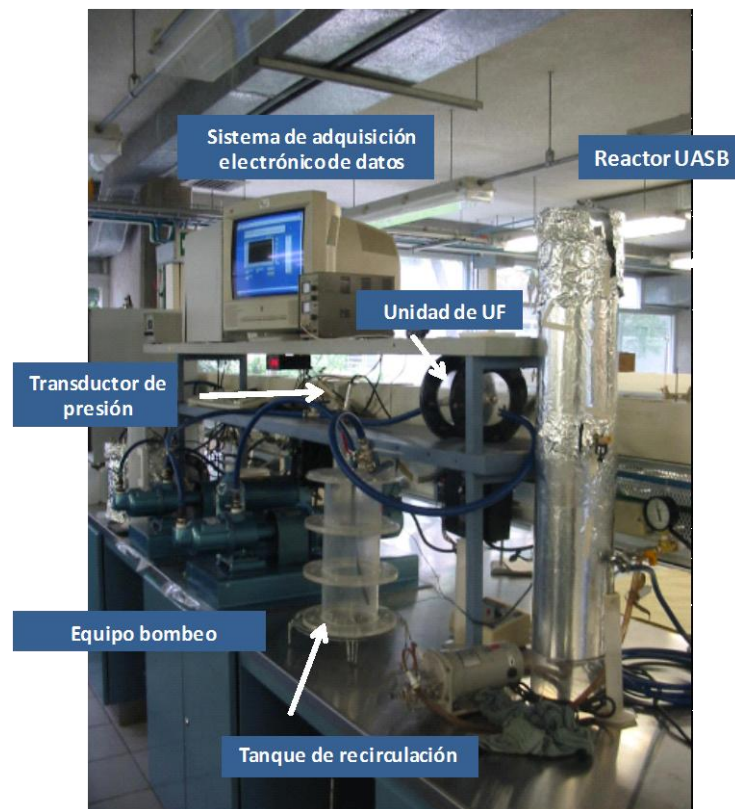


Figura 4.1. BRAM_2: Dispositivo automatizado para evaluación de taponamiento a escala laboratorio.

Filtración de mezclas en condiciones supra-críticas y cálculo del mecanismo de bloqueo de poros

Dos litros de cada mezcla de biopolímeros- CaCO_3 fueron inoculados con 20 ml de efluente proveniente de un reactor UASB piloto utilizado en la depuración de drenaje municipal e incubado a temperatura ambiente ($20\text{-}22^\circ\text{C}$) durante 8 horas. Los experimentos de UF se llevaron a cabo a PTM supra-crítica (“aquella presión de operación en la cual el taponamiento de membrana se favorece”): 180 ± 10 kPa, durante seis horas. El decremento en el flujo fue medido de manera volumétrica en intervalos fijos de tiempo y comparado en bloques a través de su relación con el flux inicial (flujo normalizado). Este decremento en flux provocó así mismo leves incrementos en la PTM, que fueron utilizados para indicador de taponamiento, como se describe más adelante.

Los mecanismos de bloqueo de poro fueron estimados en cada corrida experimental a través del uso de las cuatro leyes clásicas de la filtración a presión constante –Hermia, 1982- aplicadas tanto para filtración de sustancias poliméricas extracelulares como para coloides inorgánicos (Ye *et al.*, 2005; Wang & Tarabara, 2008, respectivamente). La Tabla 4.4 presenta las ecuaciones utilizadas para tratar los datos experimentales; aquella ecuación que presentaba mayor coeficiente de regresión, se consideró que describía el tipo de taponamiento del conjunto de datos experimentales (corrida). La aplicación de estas ecuaciones fue hecha en dos conjuntos independientes, de acuerdo a lo presentado por Ye *et al.*, (2005) y por Wang & Tarabara (2008).

Tabla 4.4 Ecuaciones utilizadas para analizar los datos experimentales de *flux* permeado.

Mecanismo	Aplicación para SPE (Ye <i>et al.</i> , 2005)	Aplicación para coloides (Wang & Tarabara, 2008)
Bloqueo completo	$t/V = aV + b$	$J = J_0 - K_b V$
Bloqueo estándar	$-\ln (J/J_0) = at + b$	$K_s t / 2 = t/V - 1/J_0$
Bloqueo intermedio	$t/V = at + b$	$K_i V = \text{Ln} (1 + K_i J_0 t)$
Formación de capa	$1/J = at + b$	$J = J_0 - K_c = 2t / V - 2/J_0$

Donde t es el tiempo de filtración, V es volumen acumulado, J_0 es el flux inicial; a , b , K_b , K_s , K_i y K_c son constantes

Análisis post-utilización

Al finalizar cada corrida experimental, la membrana fue secada a 105 °C durante dos horas. Posteriormente fue cortada en pequeños pedazos (*ca.* 0.5 x 0.5 cm) a los que les fue medida la masa y superficie; los resultados fueron expresados como masa específica (masa por unidad de superficie de membrana, MEM = mg cm⁻²). Con la finalidad de calcular la masa de material taponante depositado sobre la membrana, veinte de esas piececillas seleccionadas al azar fueron utilizadas como “blanco” posterior a la aplicación de limpieza química superficial utilizando ácidos y bases en presencia de partículas abrasivas, como se describió a detalle en el capítulo 2. La estructura del taponamiento fue explorada mediante microscopía electrónica de barrido (JSM 5310LV, Jeol, USA) sin fijación biológica previa.

Resultados y discusión

Evolución de flux y mecanismos de bloqueo de poro

Las curvas de evolución de flujo permeado *versus* tiempo de filtración pueden ser analizadas dividiéndolas en dos etapas (Figura 4.2, Anexo de resultados A). La etapa inicial de decremento logarítmico que se lleva a cabo entre la primera y segunda horas puede asociarse con bloqueo estándar (interno), provocado por acción conjunta de la proteína modelo (66 kDa) y el coloide inorgánico, de acuerdo a los resultados de estimación de mecanismos de bloqueo de poro (Tabla 4.5). En este sentido, la deposición al interior de los poros de ambos compuestos sería la responsable de una importante caída en el *flux* (entre 22 y 58 % de acuerdo a la Tabla 4.6). Durante esta fase, es de esperarse que, de manera simultánea, la superficie de membrana se “condicione” a consecuencia de sorción de los polímeros modelo sobre la superficie, situación que fomentaría la posterior adhesión de microorganismos colonizadores primarios, algunos de ellos capaces de secretar SPE en condiciones similares de PTM y concentración de nutrientes (Kim *et al.*, 2008; Yeon *et al.*, 2009).

Figura 4.2. Evolución de flux en la condición LC/ASB = 0.75 con la adición de CaCO_3 . Gráficos similares se obtuvieron en las demás condiciones evaluadas. La zona sombreada corresponde al intervalo de transición. Para mayores detalles ver Anexo de resultados A.

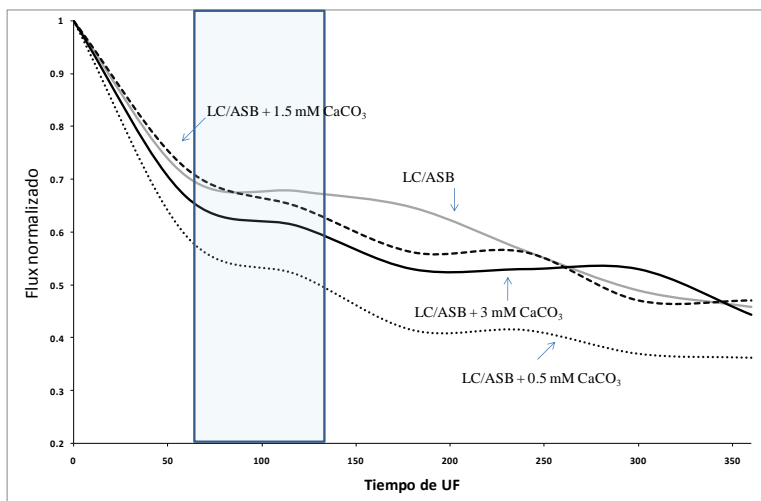


Tabla 4.5. Mecanismos de bloqueo de poro imperantes. Aproximación considerando filtración de biopolímeros –A, según Ye *et al.*, 2005- y coloides inorgánicos –B, según Wang & Tarabara, 2008-. Los símbolos ○ y ● indican bloqueo estándar y formación de torta, respectivamente. BI y BC representan bloqueos interno y completo respectivamente.

A Mezclas	Tiempo transcurrido (min)						Global	B Mezclas	Tiempo transcurrido (min)						Global	
	0-60	61-120	121-180	181-240	241-300	301-360			0-60	61-120	121-180	181-240	241-300	301-360		
0.25	○	○	○	○	○	●○	○	0.25	○	○	○	○	●○	●	●	○
0.25 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	●○	●○	●○	0.25 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	●	●	○
0.25 + 1.5 mM CaCO ₃	○	-	○	●○	●○	●○	●○	0.25 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	●	●	○
0.25 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	○	●○	●○	●○	●○	0.25 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	○	○	●○	○	●	○
0.42	○	○	○	○	●○	●○	○	0.42	○	○	○	○	●○	●	○	○
0.42 + 0.5 mM CaCO ₃	○	-	●○	○	○	●○	○	0.42 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	●○	○	○	●	BC	○
0.42 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	-	●○	○	0.42 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	-	●	○
0.42 + 3.0 mM CaCO ₃	○	●○	○	●○	○	●○	○	0.42 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	●	●○	○	○yBC	○yBI	○
0.75	○	○	○	○	●○	○	●	0.75	○	○	○	○	○	○	○	○
0.75 + 0.5 mM CaCO ₃	○	●○	○	○	○	○	●	0.75 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○yBI
0.75 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	●○	●○	○	○	●	0.75 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	●○	○	-	○	○yBI	
0.75 + 3.0 mM CaCO ₃	●○	●○	○	○	○	○	●	0.75 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○yBI
1.49	●	●○	○	○	○	○	●	1.49	○	○	○	○	○	○	○	○
1.49 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	●○	○	○	○	○	1.49 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○
1.49 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	1.49 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	-	○	○	○yBI	
1.49 + 3.0 mM CaCO ₃	●	○	○	○	○	○	○	1.49 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○yBI	
1.85	●	○	○	○	○	○	○	1.85	○	○	○	○	○	○	○	○
1.85 + 0.5 mM CaCO ₃	●	○	○	○	○	○	○	1.85 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○
1.85 + 1.5 mM CaCO ₃	●	○	○	○	○	○	○	1.85 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○yBI	
1.85 + 3.0 mM CaCO ₃	●	○	○	○	○	○	○	1.85 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	○	○	○	○	○	

La coordinación espontánea de CaCO₃ sobre los biopolímeros que conforman la capa taponante podría inducir cambios (tamaño/forma/distribución) en la estructura del “pre-filtro” provocando que mecanismos de bloqueo combinados (estándar/completo/formación de capa) convivan durante el intervalo de transición sugerido en la Figura 4.2 (intervalo de transición).

La segunda etapa se puede relacionar con un equilibrio dinámico en la deposición/erosión de sólidos como secuela del constante recambio biótico (células/micro colonias) y abiótico (LC, ASB y CaCO₃) que tendría como consecuencia última la formación de una capa taponante, de acuerdo a investigaciones realizadas con bioreactores con membrana (Shin *et al.*, 2003; Chu and Li, 2003; Park *et al.*, 2005). Así, la viscosidad asociada a la formación de capa (un *glycocalix*) favorecería el desarrollo de múltiples interacciones electroestáticas entre los componentes de la misma (biopolímeros y CaCO₃ en este caso) que tendrían como resultado el fortalecimiento gradual de su estructura, como algunos autores han sugerido para bioreactores con membrana (Wei *et al.*, 2007; Teychene *et al.*, 2008; Herrera-Robledo *et al.*, 2010).

En resumen, durante la filtración de las mezclas evaluadas ocurre un mecanismo combinado de bloqueo de poro: durante las primeras horas se lleva a cabo un bloqueo generalizado al interior de los poros (ó bloqueo estándar, BS) que precede a la formación de una capa taponante (FC).

No obstante, las mezclas LC/ASB no se comportan de la misma manera y se alcanzan intervalos de transición (de BS hacia FC) más rápidamente en condiciones ricas en quitosan que en condiciones ricas en proteína (ver Tabla 4.6 y Anexo de resultados A). De esta manera, la adición de quitosan agudiza paulatinamente las velocidades de decremento de flux debido a que favorece el desarrollo de capa taponante (Figuras 4.5 y 4.6), provocando así que los intervalos de transición ocurran en menor tiempo.

Tabla 4.6. Tasa de decremento de flux y otras características de la filtración durante el periodo asociado a bloqueo estándar.

LC/ ASB	Tasa de decremento de flux *	Intervalo de transición (min)	Pérdida de flux** (%)	Bloqueo previo por SPE	Bloqueo previo por CaCO ₃
0.25	0.0014	180-240	22	Estandar	Estandar
0.25 + 0.5 mM CaCO ₃	0.0025	150-230	30	Estandar	Estandar
0.25 + 1.5 mM CaCO ₃	0.0014	250-260	28	Estandar	Estandar
0.25 + 3 mM CaCO ₃	0.0037	150-180	45	Estandar	Estandar
0.42	0.0047	90-120	53	Estandar	Estandar
0.42 + 0.5 mM CaCO ₃	0.0031	80-90	36	Estandar	Estandar
0.42 + 1.5 mM CaCO ₃	0.0037	140-180	45	Estandar	Estandar
0.42 + 3 mM CaCO ₃	0.0031	180-200	58	Estandar	Estandar
0.75	0.0049	80-100	31	Estandar	Estandar
0.75 + 0.5 mM CaCO ₃	0.004	100-150	46	Combinado	Estandar
0.75 + 1.5 mM CaCO ₃	0.0029	100-120	31	Estandar	Estandar
0.75 + 3 mM CaCO ₃	0.0032	80-100	37	Combinado	Estandar
1.49	0.0037	110-120	42	Capa taponante	Estandar
1.49 + 0.5 mM CaCO ₃	0.0045	100-120	50	Combinado	Estandar
1.49 + 1.5 mM CaCO ₃	0.0037	80-160	40	Estandar	Estandar
1.49 + 3 mM CaCO ₃	0.0025	150-180	42	Capa taponante	Estandar
1.85	0.005	90-110	33	Capa taponante	Estandar
1.85 + 0.5 mM CaCO ₃	0.005	90-110	33	Capa taponante	Estandar
1.85 + 1.5 mM CaCO ₃	0.0031	100-110	39	Capa taponante	Estandar
1.85 + 3 mM CaCO ₃	0.0032	70-100	39	Capa taponante	Estandar

* min⁻¹, obtenida a partir del análisis de las pendientes de los gráficos de flux normalizado (antes del comienzo de la transición)
 ** Estimada al inicio del intervalo de transición

Dado que al incrementarse la concentración de quitosan también lo hace la densidad de carga eléctrica de las mezclas (DCE, Tabla 4.1), se espera que ocurran incrementos en la magnitud de las interacciones supra moleculares entre el quitosan y el CaCO₃ a medida que la relación LC/ASB aumente. De esta manera, y considerando que la interacción quitosan-Ca²⁺ favorece el desarrollo de geles más robustos (Vold *et al.*, 2003), se podría plantear que la formación de capa taponante se ve asistida tanto por acción electrostática como por las concentraciones de CaCO₃ y quitosan.

Para situar los resultados experimentales, debe referirse que bloqueos combinados (bloqueo estándar-formación de capa) han sido reportados durante micro filtración de proteínas (Ho y Zydney, 2000) así como para ultrafiltración de alginatos extracelulares (Ye *et al.*, 2005), ambos experimentos realizados sobre membranas poliméricas, similares a la utilizada en este estudio.

Evolución de presión transmembrana en la “zona” de bloqueo estándar

Además, las corridas fueron analizadas a través de datos experimentales de presión transmembrana (PTM) en función del tiempo. La Figura 4.3 presenta un gráfico de esta naturaleza para ejemplificar la manera en que los datos fueron analizados. El incremento de PTM durante las primeras horas (Figura 4.3a) fue utilizado para calcular una tasa de taponamiento “experimental” (Figura 4.3b), la cual fue manejada como base para calcular la contribución de la concentración de sal sobre la tasa de desarrollo de bloqueo estándar (Tabla 4.7).

Figura 4.3. Evolución de PTM durante la filtración de la mezcla LC/ASB = 0.25 (sin adición de carbonatos). a) Datos experimentales “crudos” de la prueba y b) línea de tendencia de la recta que describe la tasa de taponamiento.

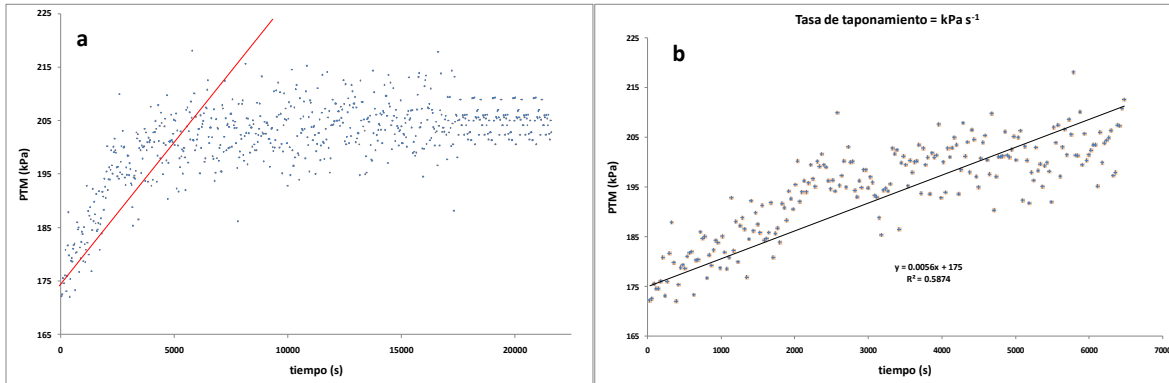


Tabla 4.7. Tasa de taponamiento (kPa min^{-1}) asociada a bloqueo estándar

	Blanco	con 0.5 mM CaCO_3	con 1.5 mM CaCO_3	con 3 mM CaCO_3
0.25	336	324	360	312
0.42	366	240	408	342
0.75	294	246	378	408
1.49	132	336	186	294
1.85	120	132	120	120
PROM	249.6	255.6	290.4	295.2
DEVSTD	115.770463	81.78508421	128.7276194	107.1130244

Tabla 4.8. Tasa de pérdida de flux (min^{-1}) asociada a bloqueo estándar.

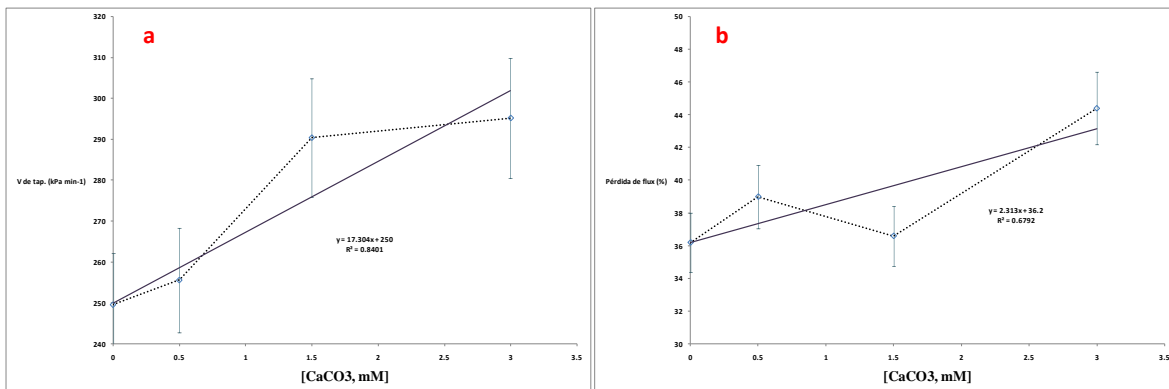
	Blanco	con 0.5 mM CaCO_3	con 1.5 mM CaCO_3	con 3 mM CaCO_3
0.25	22	30	28	45
0.42	53	36	45	58
0.75	31	46	31	37
1.49	42	50	40	42
1.85	33	33	39	39
PROM	36.2	39	36.6	44.2
DEVSTD	11.7770964	8.602325267	6.949820142	8.288546314

Dado que la tendencia de cambio en la tasa de taponamiento no es clara para una misma condición LC/ASB, las fluctuaciones en este parámetro podrían encontrarse relacionadas con erosión/desprendimiento de los sólidos acumulados en la membrana. Esto es, fragmentos inmaduros de sólidos pueden desprenderse por acción de las condiciones hidrodinámicas y producir sitios de “membrana limpia”, en un proceso fundamentalmente regido por el azar (Telgman *et al.*, 2004).

Así, en ausencia de carbonatos, la tasa de taponamiento disminuye conforme aumenta la relación LC/ASB (salvo el primer valor). Este fenómeno se encuentra directamente relacionado con bloqueo estándar (es predominante este tipo de bloqueo a LC/ASB bajas mientras que es prácticamente ausente en el otro extremo, Tabla 4.5), lo que provoca una paulatina disminución del lumen efectivo de la membrana. Con lo anterior, el flujo local (en cada poro) se incrementa, teniendo como efecto final, un incremento en la tasa de taponamiento, como ha sido documentado para micro filtración de efluente UASB y otros efluentes de reactores biológicos (Cho y Fane, 2002; Ognier *et al.*, 2004). Al parecer, la adición de carbonatos, no altera esta tendencia (con algunas excepciones).

De manera análoga a los datos de pérdida de flux (Tabla 4.8), la tasa de taponamiento en función de la PTM no presenta un comportamiento lineal en respuesta a la adición de carbonatos, esto cuando se analiza cada una de las mezclas por separado. De tal manera que para analizar ambos parámetros es necesario partir de comportamientos generales. Así, y considerando que la cantidad de masa de biopolímeros es constante, en cada mezcla los datos fueron analizados considerando la tasa de taponamiento promedio para cada condición de carbonatos. De esta manera, sólo se puede sugerir que la tasa promedio de incremento de PTM (o tasa de taponamiento) aumenta de manera lineal en respuesta a la adición de CaCO_3 de acuerdo a la ecuación “Incremento de PTM = $17.3 [\text{CaCO}_3] + 250$ ”. Es decir, la velocidad de taponamiento durante la etapa de bloqueo estándar parece ser dependiente de la concentración de CaCO_3 (Figura 4.4a) debido a su capacidad para provocar bloqueo interno. En contraste, la relación entre pérdida de flux y la concentración de carbonatos no es clara (Figura 4.4b) y de su análisis sólo puede determinarse que la $[\text{CaCO}_3]$ aumenta la pérdida de flux en una relación no-lineal en los intervalos de 0 a 3.0 mM.

Figura 4.4. Relaciones empíricas entre a) la tasa de taponamiento promedio como función de incrementos en la PTM y b) en relación a la pérdida de flux.



Biomíneralización y soporte estructural en la capa taponante

En el caso particular de bioreactores con membrana (aerobios y anaerobios), el taponamiento biológico comienza con la formación de micro colonias, posteriormente la conectividad entre ellas –vía SPE y proximidad- incrementa su estabilidad mecánica (Hermanowicz S, 2004, Hermanowicz *et al.*, 2008). Así, y considerando que los

experimentos fueron diseñados para proveer los elementos para generar una capa taponante “biológica” (*incubación bacteriana y suplemento de SPE*), podría considerarse que la formación capa taponante ocurre de manera simultánea al desarrollo de micro colonias. A partir de este momento (entre 2 y 4 horas) los microorganismos jugarían un papel preponderante debido a sus actividades asociadas (ejemplos: secreción de SPE y de moléculas involucradas en comunicación bacteriana).

Debido a que las asociaciones entre los compuestos específicos evaluados como agentes taponantes son termodinámicamente favorecidas (Tabla 4.2), la estructura tridimensional interna de la bio-capa taponante debe encontrarse compuesta principalmente por bloques constructores mineralizados (BCM) ya sea realizando soporte estructural de micro colonias o generando espacios vacíos (huecos) entre ellas. De esta manera y tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los polímeros utilizados como modelo, el génesis de dichas estructuras de soporte/anclaje podría proyectarse en dos etapas simultáneas que ocurrirían en la superficie de la membrana:

Etapa 1: La albúmina actuando como superficie de nucleación (“*sitio propicio para generar un cambio de estado*”) fomentando deposición de CaCO_3 amorfo a lo largo de su estructura secundaria, de acuerdo con resultados de biomineralización de CaCO_3 mediada por proteínas (Mann, 1983 Addadi/Weiner, 1985 y Pipich *et al.*, 2008).

Etapa 2: Las cadenas de quitosán actuando como “red fibrosa de refuerzo” (Silyn-Roberts y Sharp, 1986). En este escenario, el polisacárido aniónico y lineal fungiría como andamiaje (“*scaffolding*”), que eventualmente promovería cambios de fase del mineral (amorfo – cristalino), de acuerdo a los hallazgos de Ehrlich *et al.*, (2010). Además, el polisacárido también contribuiría a fortalecer la estructura de la biocapa a consecuencia de sus interacciones electroestáticas con los cationes (Ca^{2+}), evento que además aumentaría la viscosidad del medio circundante, es decir, en el interior de la biocapa.

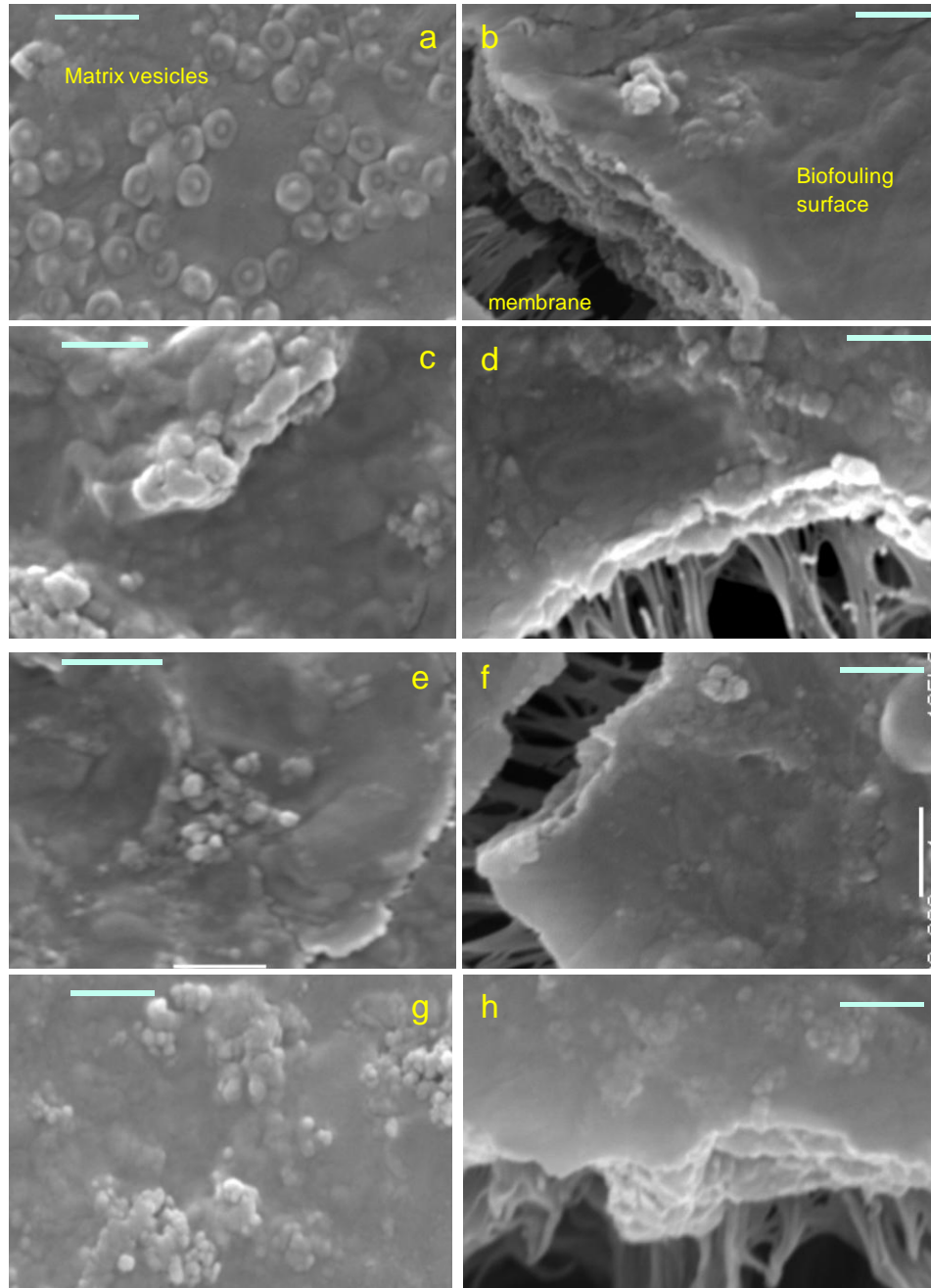
Adicionalmente, este *glycocalix* sintético y aniónico, podría ajustarse con las características de un sistema de biomineralización organizada por fronteras orgánicas (“*boundary-organized biomineralization, BOB*”) propuesto por Mann (1986) en el cual las reacciones de precipitación inorgánica son favorecidas por coacción espacial y estereoquímica de redes extracelulares de polímeros y sobre todo, favorecidas en interfaces.

Bio capa taponante como película delgada de nueva síntesis

De acuerdo a los valores del potencial químico (ΔG_{mix} , Tabla 4.2), la asociación entre el carbonato de calcio y los biopolímeros modelo, es un proceso espontáneo en todos los casos. La filtración en condiciones supra-críticas de las mezclas produce taponamiento generalizado en la membrana (Figura 4.5). Las micrografías muestran a la superficie de la biocapa como una película rugosa y compacta en la que se pueden identificar aparentes matrices vesiculares (MV) como evidencia de procesos tempranos de biomineralización. En este sentido, las MV se definen como estructuras extracelulares (20-200 nm), esféricas y delimitadas por una membrana, que han sido identificadas en procesos tempranos de formación mineral en cartílago, hueso y diente (Blanford *et al.*, 2003; Golub, 2009). Estos indicios permiten construir una analogía estructural entre la biocapa taponante y una

película delgada de nueva síntesis, desarrollada sobre materiales meso porosos. En este sentido, se llevó a cabo una estimación del grosor de la capa taponante presentada en la Figura 4.5, más no se encontró una relación lineal en relación a la concentración de carbonatos. Así, se identificó una capa taponante más gruesa para las condiciones blanco y 3 mM (1.2 y 1.4 μm) mientras que para las condiciones intermedias se desarrollaron películas delgadas y compactas (0.7 y 0.6 μm para 0.5 y 1.5 mM respectivamente).

Figura 4.5. Estructura de la capa taponante desarrollada en la densidad de carga más alta. **a**, LC/BSA = 1.85; **b**, 1.85 + 0.5 mM CaCO_3 ; **c**, 1.85 + 1.5mM CaCO_3 ; **d**, 1.85 + 3 mM CaCO_3 . Las estructuras esféricas menores a 0.5 μm pueden ser relacionadas con matrices vesiculares (MVs) precursoras de mineralización biológica. Las barras representan una micra.



Masa específica de membrana y flux remanente

Para las comparaciones de masa específica de membrana (“*masa de membrana por unidad de área*”) y de flujo remanente (“*flujo al final de la corrida experimental*”) presentadas en la Figura 4.6, sólo se tomaron en cuenta las condiciones de ausencia y máxima de CaCO_3 (3mM), esto debido a que no existieron diferencias significativas ni en la masa de sólidos depositados sobre la membrana (ver **Anexo de Resultados A**) ni en el flujo remanente entre la concentración de ausencia y los valores intermedios de carbonatos (0.5 y 1.5 mM), posiblemente relacionadas con la erosión/desprendimiento de sólidos en la membrana.

De esta manera, esta comparación mostró que no siempre una mayor acumulación de sólidos (Figura 4.6a) se traduce en menores flujos remanentes (Figura 4.6b), sobre todo en las condiciones medias de LC/ASB (0.42 y 0.75). Esta información agrega datos que soportan la tendencia emergente que considera a la estructura de la capa taponante (y no su masa) como el principal objetivo de estudio en la definición de nuevos procesos de limpieza en bioreactores con membrana (Houari *et al.*, 2010).

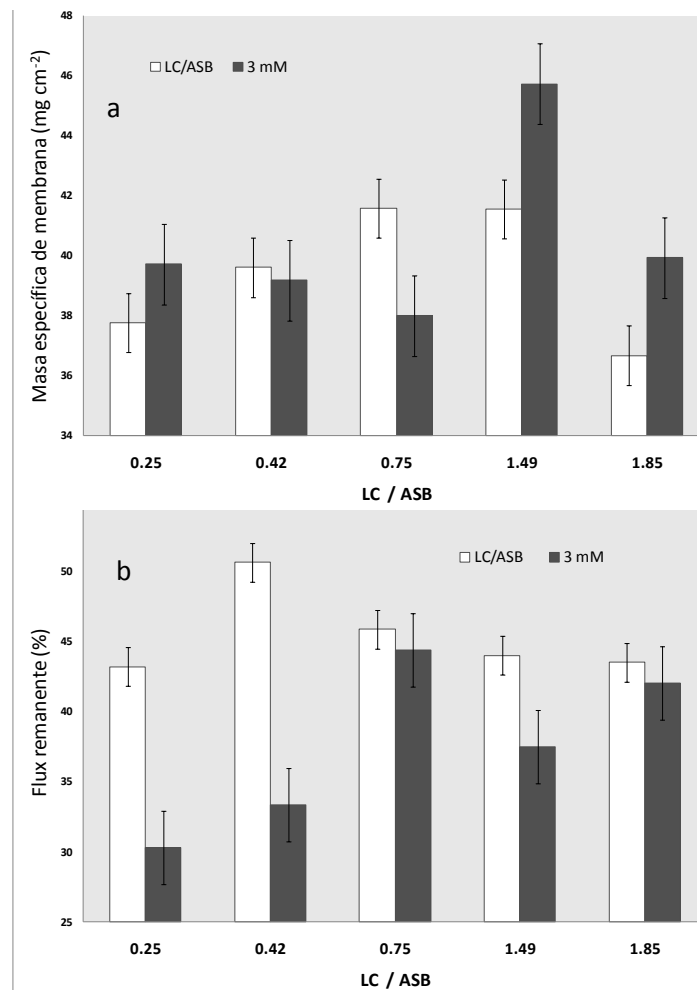


Figura 4.6. a) Masa específica de membrana y b) Flujo remanente después de las pruebas de filtración supra-crítica.

Conclusiones

La ultra filtración de las mezclas de biopolímeros y CaCO_3 en condiciones supra-críticas produce un mecanismo de bloqueo combinado (interno- formación de capa) sobre una membrana polimérica. Las mezclas LC/ASB no se comportan de la misma manera y se alcanzan intervalos de transición (de BS hacia FC) más rápidamente en condiciones ricas en quitosán que en condiciones ricas en proteína.

Durante la etapa inicial (0-120 minutos, según la mezcla) se lleva a cabo bloqueo interno por acción conjunta de la albúmina y el coloide inorgánico que provocan una disminución de *flux* de entre 22 y 60%, convirtiéndose en la etapa determinante de la velocidad del proceso de separación.

La tendencia de cambio en la tasa de taponamiento (kPa min^{-1}) no es clara para una misma condición LC/ASB, posiblemente a consecuencia de erosión/desprendimiento de sólidos por acción de las fuerzas de corte. En ausencia de carbonatos, la tasa de taponamiento disminuye conforme aumenta la relación LC/ASB ya que al aumentar esta variable, el bloqueo de poro prevaleciente cambia de estándar a superficial (formación de capa). La adición de carbonatos, no altera esta tendencia.

La tasa de taponamiento promedio en cada condición de carbonatos (kPa min^{-1}) aumenta de manera lineal en respuesta a la adición de CaCO_3 de acuerdo a la ecuación “*Incremento de PTM = 17.3 [CaCO₃] + 250*”. En contraste, la relación entre pérdida de *flux* y la concentración de carbonatos no es clara.

La segunda etapa de bloqueo corresponde a la formación de capa taponante que representa a un equilibrio dinámico en el *flux* y en la PTM (disminución *flux* de entre 10 y 15 % durante las tres últimas horas de filtración). Durante esta etapa son importantes los fenómenos de biomineralización ya que las interacciones entre biopolímeros y CaCO_3 fortalecen la capa taponante en desarrollo a través de la formación de híbridos orgánico-inorgánicos, la resistencia de estas estructuras contribuye en mayor grado a la disminución de *flux* en comparación con la cantidad de masa depositada sobre la membrana, sobre todo en condiciones intermedias de LC/ASB (0.42 y 0.75).

Referencias

- Ahn W-Y, Kalinichev A, Clark M. 2008. Effects of background cations on the fouling on PES membranes by NOM: Experimental and molecular modeling study. *J. Membr. Sci.* 309 (1-2): 128-140.
- Addadi L, Weiner S. (1985) Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82, 4110-4114.
- Blandford N, Sauer G, Genge B, Wu L, Wuthier R. (2003) Modeling of matrix vesicle biomineralization using large unilamellar vesicles. *J. Inor. Biochem.* 94, 14-27.
- Chang, R (2005). Physical Chemistry for the biosciences, University Sciences Books, ISBN-10: 1891389335.
- Chu H, Li X. 2005. Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): sludge cake formation and fouling characteristics. *Biotechnol. Bioeng.* 90:323-331.
- Ehrlich H, Krajewska B, Hanke T, Born R, Heinemann S, Knieb C, Worch H. (2006). Chitosan membrane as a template for hydroxyapatite crystal growth in a model of dual membrane diffusion system. *J. Membr. Sci.* 273: 124-128.

- Golub E. (2009) Role of matrix vesicles in biomineralization. *Biochim. Biophys. Acta* **1790**, 1592-1598.
- Hermanowicz S. (2004). Membrane Filtration of biological solids: A unified framework and its applications to membrane bioreactors. Proceedings of Water environment membrane technology Technology conference, June 9, Seoul, Korea. University of Seoul: Republic of Korea.
- Hermanowicz S. Cho JW. Trussell RS. Merlo RP. Jenkins D. Dozzi R. (2008) Dynamic aspects of cake formation in membrane filtration. *Proceedings of the IWA North American Membrane Research Conference (CD)*; 2008 August 10-13; Amherst MA, USA Amherst: University of Massachusetts, Amherst.
- Hermia J. (1982) Constant pressure blocking filtration law: application to power law non-Newtonian fluids, *TICHE* **60**, 183–186.
- Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM. Noyola A. (2010). Biofouling and pollutant removal during long-term operation of an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater, *GBIF* **26**(1), 23-30.
- Ho C-C. Zydney A. (2000) A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, 389-399.
- Houari A. Seyer D. Couquard F. Kecili K. Democrate C. Heim V. Di Martino P. (2010) Characterization of the biofouling and cleaning efficiency of nanofiltration membranes. *GBIF* **26** (1), 15-21.
- Kim J. DiGiano F. Roderick D. (2008) Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment, *Water Res.* **42** (3), 697-706.
- Mann S. (1983) Mineralization in biological systems. *Struct. Bonding.* **54**, 125-174.
- Mann S. (1986) On the nature of boundary-organized biomineralization (BOB), *J. Inor. Biochem.* **28**, 363-371.
- Park N. Kwon B. Kim I. Cho J. (2005) Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterization, flux decline and transport parameters, *J Membr. Sci.* **258**:43-54.
- Pipich V. Balz M. Wolf, E. Tremel W. Schwahn D. (2008) Nucleation and Growth of CaCO₃ mediated by the egg-white protein albumin: A time-resolved in situ study using small-angle neutron scattering. *J Am. Chem. Soc.* **130**, 6879-6892.
- Shin H, Kang S. 2003. Performance and membrane fouling in a pilot scale SBR process coupled with membranes. *Water Sci. Technol.* **47**:139-144.
- Silyn-Roberts H. Sharp RM. (1986) Crystal growth and the role of the organic network in eggshell biomineralization. *Proc. R. Soc. Lond. B.* **227**, 303-324.
- Telgman U, Horn H, Morgenroth E. (2004). Influence of growth history and erosion from biofilms. *Water Res.* **38**:3671-3684.
- Teychene B. Guigui C. Cabassud C. Amy G. (2008) Toward a better identification of foulant species in MBR process. *Desal.* **231**, 27-34.
- de la Torre T. Harff M. Lesjan B. Drews A. Kraume M. (2009) Characterization of polysaccharide fouling of an ultrafiltration membrane using model solutions, *Deswater*, **8**, 17-23.
- Vold I. Varum K. Guibal E. Smidsrod O. (2003) Binding of ions to chitosan-selectivity studies. *Carbohydrate Polymers* **54**:471-477.
- Wang F. Tarabara V. (2008) Pore-blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids, *J Colloid Interface Sci.* **328**(2), 464-469.
- Wei M. Zhao Y. Wuang L. (2007) The pre-treatment with enhanced coagulation and UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, *Desal.* **203**(1-3), 256-259.
- Ye Y. Le-Clech P. Chen V. Fane A.G. Jefferson B. (2005) Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desal.* **175**, 7-20.
- Yeon K.G. Cheong W.S. Oh H.S. Lee W.N. Hwang B.K. Lee C.H. Beyenal H. Lewandowski Z. (2009). Quorum sensing : A new biofouling control paradigm in membrane bioreactor for advanced wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **43** :380.

Capítulo 5

Propiedades de la capa taponante y génesis de bloques constructores mineralizados

57

Referencia básica: “The BOB (“*boundary-organized biomineralization*”) concept, in principle, is simple yet far-reaching, and enables a rationalization of many complex processes that have otherwise been subject to much heated debate. In essence, the concept states that the controlled formation of bioinorganic solids arise from the local involvement of organic boundaries, such as lipid, protein, and polysaccharide surfaces, within the mineralization zone.

As will be described below, this involvement provides (i) spatial localization of precipitation reactions; (ii) spatial constraints on mineral development, (iii) chemically specific reaction environments, and (iv) Stereo specific surfaces for nucleation and growth”

Mann S. 1986. *On the nature of boundary-organized biomineralization (BOB)*, *J. Inor. Biochem.* **28**, 363-371.

Antecedentes

En 2003, Le-Clech *et al.*, propusieron un método para determinar flujo crítico (“condiciones de flujo en las cuales la tasa de desarrollo de taponamiento cambia de imperceptible a notable”) en condiciones bien determinadas, el cual consiste en incrementar cada 900 s el flujo de operación y comparar las respuestas de presión transmembrana. A partir de la construcción de relaciones empíricas y de análisis en bloque de las respuestas, esta metodología permite precisar aquel importante parámetro de operación. En el presente estudio, esta metodología fue adaptada a condiciones de filtración externa (incrementos de presión transmembrana constantes) con la finalidad de evaluar algunas propiedades (resistencia, permeabilidad, compresibilidad) de la capa taponante generada por los compuestos específicos descritos en el capítulo 4. Así, el presente capítulo presenta una metodología que no ha sido utilizada con fines similares.

Con la finalidad de profundizar los estudios realizados en el capítulo 4 y de obtener datos experimentales que conduzcan a la creación de un modelo conceptual (basado en el fenómeno de biomineralización) que describa el desarrollo de taponamiento irreversible en bioreactores con membrana, la investigación aquí descrita tuvo como objetivos específicos: (1) Evaluar la influencia de CaCO_3 sobre el decremento de flujo permeado, los mecanismos de bloqueo de poro y algunas propiedades de la capa taponante (resistencia hidráulica, permeabilidad y compresibilidad) durante ultrafiltración en presión escalonada utilizando mezclas de biopolímeros y (2) Realizar autopsias sobre las membranas con la finalidad de identificar la estructura/función de los bloques constructores mineralizados y aportar evidencias sobre su génesis.

Materiales y Métodos

Reactivos y dispositivo experimental

Se utilizaron los mismos reactivos en las mismas proporciones que los descritos en el capítulo 4. Así mismo se utilizó tanto el mismo sistema experimental como la membrana descritas en la Figura 4.1 y la Tabla 4.3 respectivamente.

Filtración bajo presión transmembrana escalonada

Un volumen de dos litros de cada mezcla de biopolímeros- CaCO_3 fue sometido a pruebas de filtración escalonada en las siguientes presiones transmembrana (PTM): 40 ± 7 , 75 ± 7 , 135 ± 14 , 190 ± 14 , 260 ± 14 , 310 ± 14 , 408 ± 14 y 540 ± 21 kPa. Cada escalón de PTM fue sostenido por 900 s. El flujo permeado fue medido cada tres minutos utilizando probetas graduadas de 100 ml. Se estableció para este estudio que la presión crítica fuese aquella en la que la tasa de taponamiento (dp/dt) fuera mayor a 0.001 kPa s^{-1} , en relación directa con la metodología de Le-Clech *et al.*, (2006).

Con fines comparativos, se filtraron en las referidas condiciones dos diferentes grupos de efluentes UASB provenientes de un reactor UASB operado a escala laboratorio y

alimentado con agua residual sintética (**ver Anexo B**, página 79). Las referidas condiciones fueron: la correspondiente a las recomendadas para operación a escala real (tiempo de retención hidráulica = 8 h, sin purga de lodos) y una condición forzada (tiempo de retención hidráulica = 4 h, sin purga de lodos).

Permeabilidad-resistencia de la capa taponante y mecanismos de bloqueo de poro

Teoría

Para evaluar las características de la capa taponante, se aplicó el modelo de resistencias en serie (Choi *et al.*, 2006). Las ecuaciones siguientes fueron las utilizadas para evaluar los datos experimentales. La compresibilidad de la capa (n) fue calculada mediante la ecuación (3), que ha sido utilizada para calcular este valor en capas taponantes generadas en bioreactores con membrana (Zhang *et al.*, 2009).

$$J_v = \Delta P (\mu R_t)^{-1} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_c \quad (2)$$

$$R_c = R_{c0} PTM^n \quad (3)$$

Donde J_v es el flujo permeado, ΔP es la PTM (kPa), μ la viscosidad del permeado (Pa s) mientras que R_m y R_c corresponden a la resistencia de la membrana nueva y a la resistencia de la capa respectivamente (m^{-1}). R_{c0} es la resistencia inicial de la capa mientras que n corresponde al índice de compresibilidad. Si n tiende a cero, la torta es más incompresible y viceversa.

Análisis de datos

En el **apéndice de resultados B** se pueden consultar los “datos base” de todas las corridas experimentales. Cada corrida experimental tuvo una duración de 120 minutos. Durante ese periodo fue medido el *flux* cada tres minutos y la PTM registrada en línea. A partir del volumen de permeado experimental (ml / 3 min) se calculó el *flux* permeado en unidades estándar (Lm^2h^{-1}). A partir del análisis de las curvas de PTM *versus* tiempo se obtuvo la velocidad de taponamiento propuesta por Le-Clech *et al*, 2006, (dp/dt). La permeabilidad (K) fue obtenida a través de la relación experimental *Flux*/PTM. Se utilizó el criterio de $dp/dt > 0.001 \text{ kPa s}^{-1}$ para establecer la condición de PTM crítica (PTM^c, sombreada en cada tabla de datos base). Los mecanismos de bloqueo de poro fueron determinados en cada incremento de presión (900 s); para este fin se utilizaron las ecuaciones postuladas por Ye *et al* (2005). (Revisar Tabla 3.4 y el **Anexo de resultados B**).

Así mismo, tanto los gráficos de “Resistencia de capa sobre Resistencia de membrana *versus* relación quitosan/albúmina” como los de “Permeabilidad remanente *versus* relación quitosan/albúmina” fueron obtenidos a partir del análisis de los datos base, esta vez relacionándolos con los valores de K y resistencia obtenidos con filtración de agua libre de sólidos a través de membranas vírgenes ($K_w = 5.89 \pm 2.39 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{kPa}^{-1}$ y $R_m = 6.89 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$).

La compresibilidad (“ n ”) de capa fue calculada a través de la solución lineal de la ecuación (3), esto es, aplicando la ley fundamental de los logaritmos (4).

$$\text{Log}R_c = \text{Log}R_{c0} + n \text{Log}PTM \quad (4)$$

Análisis post-utilización

Al finalizar cada corrida experimental, la membrana fue secada a 105 °C durante dos horas. Posteriormente fue cortada en pequeños pedazos (*ca.* 0.5 x 0.5 cm) a los que les fue medida la masa y superficie, así los resultados fueron expresados como masa específica por unidad de área de membrana ($\text{MEM} = \text{mg cm}^{-2}$). Con la finalidad de calcular la masa de material taponante depositado sobre la membrana, veinte de esas piecillas seleccionadas al azar fueron utilizadas como “blanco” posterior a la aplicación de limpieza química superficial utilizando ácidos y bases en presencia de partículas abrasivas, como se describió a detalle en el capítulo 2.

La estructura del taponamiento fue explorada mediante microscopía electrónica de barrido (JSM 5310LV, Jeol, USA) sin la realización de fijación previa y se utilizaron técnicas de termogravimetría dinámica (TGA) para estimar el contenido de material orgánico e inorgánico en cada capa taponante mediante el uso de un equipo TGA Q500 v6.3 (intervalo: 25-900° C; rampa: 2 ° C por minuto, TA Instruments, USA). Se utilizaron los espectros TGA de membranas vírgenes como blanco para calcular la cantidad de material orgánico e inorgánico, expresado en los resultados como “o/i ratio”.

Resultados y discusión

Formación de capa y propiedades asociadas (masa, resistencia y compresibilidad)

Al aplicar los modelos empíricos (ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de Ye *et al.*, 2006 que describen el bloqueo de poro provocado por biopolímeros) para estimar el mecanismo de bloqueo imperante en cada escalón de PTM (**Anexo de resultados B**), se corroboró que el patrón de bloqueo de poro prevaleciente en tales experimentos puede ser tanto simple (inmediata formación de torta, CF) como el combinado (bloque estándar previo a formación de capa, SB/CF) tal como fue observado durante la filtración a PTM supra crítica (Capítulo 4). Al parecer no existe evidencia de que la adición del carbonato modifique esta combinación de mecanismos. Sin embargo, a medida que aumenta la presión de filtración, el desarrollo de capa taponante también lo hace y podría considerarse que al final de la evaluación su formación es predominante y abarca la mayoría (90%) de las condiciones evaluadas (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Mecanismos de bloqueo de poro. Las esferas representan el mejor ajuste a las soluciones propuesta por Ye *et al.* (2005) para bloqueo estándar (○) y formación de capa (●). Para consultar las regresiones para cada uno de los cuatro mecanismos de bloqueo, ver el Apéndice de resultados B.

Mezclas	Presión transmembrana (kPa)							
	40±7	75±7	135±7	190±14	260±14	310±14	408±14	540±21
0.25	○	○	●	●	○	●	●	●
0.25 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	○	●	●	●	○	●
0.25 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	●○	●	●	●	●
0.25 + 3.0 mM CaCO ₃	●	●○	○	●	●	●	●	●
0.42	○	○	●	○	●	●	●	●
0.42 + 0.5 mM CaCO ₃	○	●	●	●	●	●	●	●
0.42 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	○	●○	●	○	●	●
0.42 + 3.0 mM CaCO ₃	○	○	●○	●	●	●	○	●
0.75	○	○	●	●	●	●	●	●
0.75 + 0.5 mM CaCO ₃	○	●	●	●	●	●	●	○
0.75 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	●	○	○	●	●	●
0.75 + 3.0 mM CaCO ₃	○	●	○	○	●	●	●	●
1.49	○	●	●	●	○	●	●	●
1.49 + 0.5 mM CaCO ₃	○	○	●	●	●	●	○	●
1.49 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	●○	●	●	●	○	○
1.49 + 3.0 mM CaCO ₃	●	●	●	●	●	●	●	●
1.85	○	○	●	●	●	●	●	●
1.85 + 0.5 mM CaCO ₃	○	●	●	●	●	●	●	○
1.85 + 1.5 mM CaCO ₃	○	○	●	●	●	●	●	●
1.85 + 3.0 mM CaCO ₃	●	●	●	○	●	●	●	●

En la totalidad de las condiciones evaluadas, la resistencia de las capas taponantes se incrementa al adicionar carbonato de calcio, sin embargo esta respuesta es no-lineal (Figura 5.2a). Este incremento de resistencia provoca que la permeabilidad remanente (K_R) de las muestras mineralizadas sea 16 veces menor que la de agua pura mientras que la mezcla de

biopolímeros es sólo de 10 veces, en promedio (Figura 5.2b). Es decir, la capa taponante conformada por quitosán y albúmina sérica se fortalece con la adición de CaCO_3 y provoca una paulatina disminución de permeabilidad.

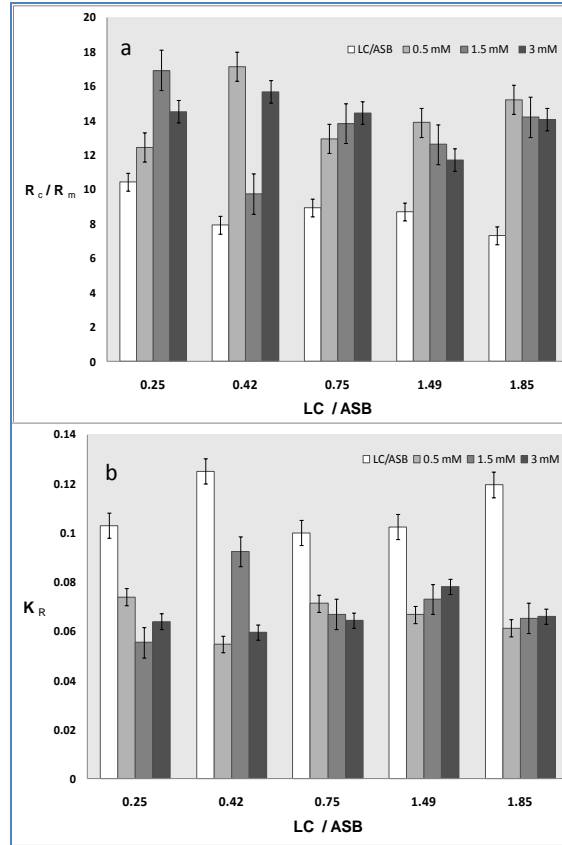


Figura 5.2 a, Resistencia relativa máxima de la capa taponante posterior a los ensayos de filtración escalonada (base: $R_m = 6.89 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$) and **b**, Permeabilidad relativa remanente al final de dichos ensayos con mezclas LC/BSA/ CaCO_3 (base: $K_w = 5.89 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$).

La compresibilidad de las capas taponantes fue calculada y comparada con las obtenidas a partir de la filtración escalonada de efluentes UASB (Figura 5.3a). En todos los casos se consolidaron estructuras compresibles que oscilaron entre 0.6-1.2, mientras que los efluentes del reactor UASB fueron de 0.93 y 0.91 para TRH de 8 y 4 h (alimentados con agua residual sintética), valor comparable con los reportados en taponamiento de MBR aerobios (0.61 y 0.95, en dos condiciones de Ca^{2+} , de acuerdo a Zhang *et al.*, 2009).

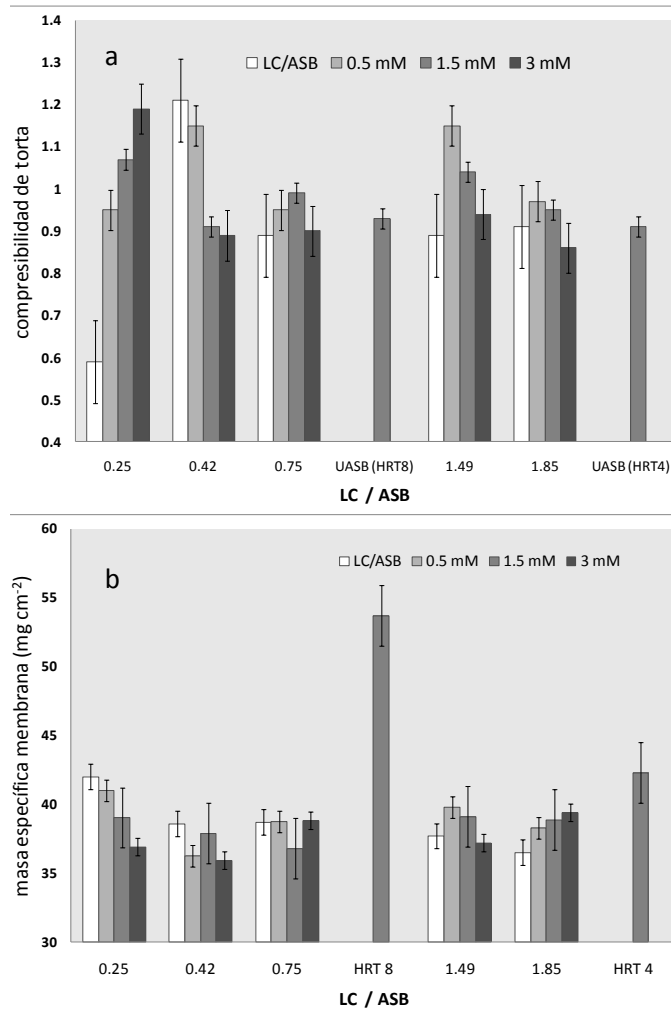


Figura 5.3 a, Compresibilidad de torta (n) y **b**, masa específica de membranas posterior a la evaluación de mezclas LC/BSA/CaCO₃ en ensayos de incremento escalonado de PTM. Se incluyen dos datos experimentales con efluentes de reactor UASB a diferentes tiempos de retención hidráulica (4 y 8 horas) y alimentado con agua residual sintética.

A partir de la masa depositada sobre la membrana al final de la prueba, se calculó su masa específica de membrana (MEM, Figura 5.3b, **Anexo de resultados B**). De esta manera, y tomando en cuenta el valor correspondiente a la membrana sometida a limpieza (es decir, restando $36.1 \pm 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ para cada valor de MEM), es posible estimar la cantidad de material relacionado con la formación de capa taponante. Sin tendencia definida con la adición de CaCO₃, la cantidad de masa asociada a las capas taponantes heterogéneas es irregular y oscila desde 0.82 hasta 5.49 mg cm⁻². Mientras tanto, este parámetro es mayor en las capas relacionadas a efluentes UASB (18 y 6.2 mg cm⁻² para TRH de 8 y 4 h). Esta diferencia quizá revela que la presencia de microorganismos puede llegar a incrementar la estabilidad de la capa taponante (“aumentando su masa”) a través de su actividad biológica (Volesky, 2007; Wei *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2008; Chan *et al.*, 2009).

La capa taponante desarrollada sobre la membrana, además de ser compresible (es decir, con huecos internos) debe ser heterogénea (compuesta por ASB, quitosan y CaCO_3), meso porosa (con diferentes tamaños de poro) e híbrida (compuesta por bloques constructores mineralizados). Con base en estas características, las capas taponantes podrían catalogarse como un material de nueva síntesis.

La relación entre material orgánico e inorgánico en las capas taponantes disminuye a medida que se incrementa la cantidad del carbonato (Figura 5.4). Considerando la espontaneidad de interacción (coordinación) entre los biopolímeros y el carbonato (Tabla 4.2), podría postularse que, en la superficie de la membrana, una misma masa de biopolímeros es capaz de coordinarse con un mayor número de moléculas de CaCO_3 , esta situación en función del aumento en la concentración de carbonatos en el medio. Es decir la cantidad de CaCO_3 en la capa se incrementa a medida que se aumenta su concentración en el medio.

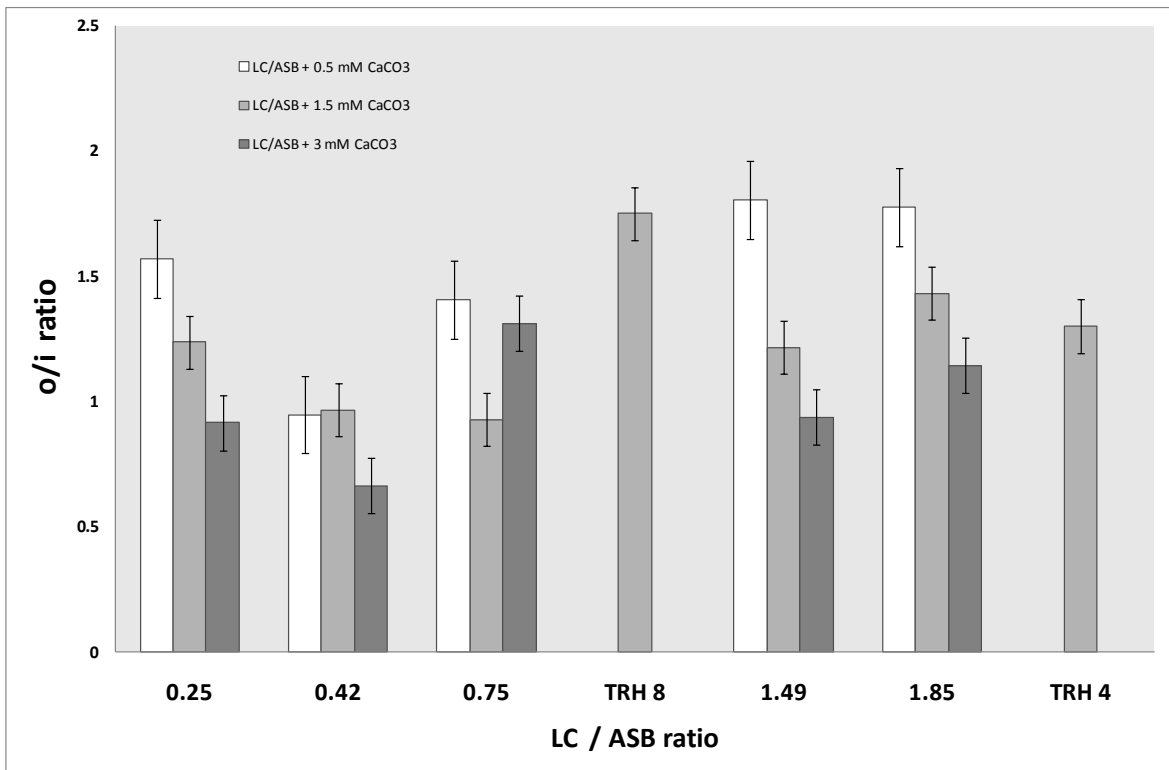


Figura 5.4. Relación materia orgánica/materia inorgánica (o/i) en las capas taponantes generadas durante la ultrafiltración de las mezclas de polímeros y carbonato.

Las relaciones o/i correspondientes a capas taponantes a partir de ultrafiltración de efluentes UASB fueron [1.3 (4h) y 1.75 (8h)]. Relacionando estos datos con la cantidad de masa superficial en cada condición [6.2 mg cm^{-2} (para efluente UASB con TRH = 4 h) y 18 mg cm^{-2} para el efluente con TRH = 8h), ver Figura 4.3b] se puede estimar la masa del material orgánico depositado sobre la membrana: 3.5 mg cm^{-2} (56.5%, 4 h) y de 11.18 mg cm^{-2} (64%, 8h). Debe hacerse notar que la masa total de sólidos desarrollada en la condición

recomendada para operar el reactor a escala real presenta un valor dos veces mayor al de la condición forzada.

Análisis de la superficie del material

La deposición de SPE y carbonatos sobre la membrana polimérica comercial, produce superficies rugosas, regulares y compactas sobre la membrana (Figura 5.5) además al parecer fomenta la presencia de matrices vesiculares, estructuras generalmente relacionadas con biomineralización temprana (Golub *et al.*, 2009). La siguiente sección establece un proceso de formación de las películas mostradas en la Figura 5.5, esto a través de dos argumentos de biomineralización (“biomineralización organizada por fronteras orgánicas” y “fase orgánica como red fibrosa de refuerzo”).

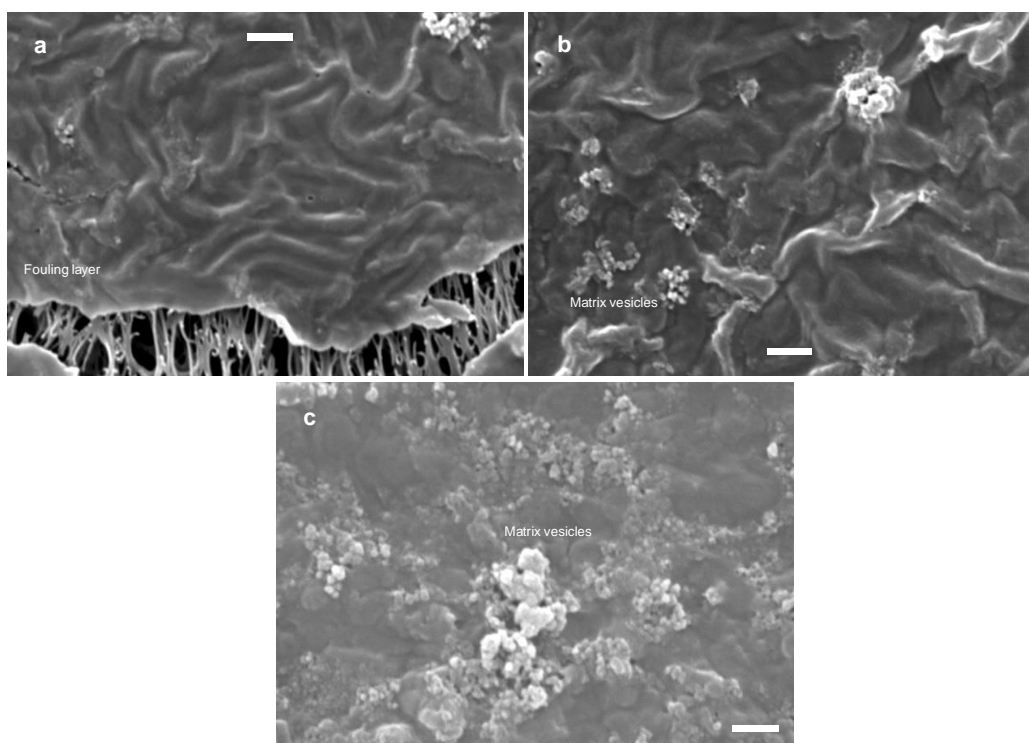


Figura 5.5 **a**, Capa taponante desarrollada al filtrar LC/ASB (1.85) con 0.5 mM CaCO_3 . **b**, Acercamiento sobre la capa desarrollada con LC/ASB (1.85) con 1.5 mM CaCO_3 , y **c**, Capa taponante durante la evaluación de efluente UASB (TRH = 8 h). La barra de escala representa una micra.

Mecanismo de desarrollo de híbridos orgánico-inorgánicos

Para presentar el siguiente modelo (Figura 5.6) de formación de bloques constructores mineralizados (BCM), es necesario precisar que la densidad de carga en todas las suspensiones de biopolímeros se encuentra determinada por el componente fibroso (quitosan) y que el potencial químico (calculado tomando en cuenta las concentraciones de SPE y el coloide) indicó en todos los casos espontaneidad de reacción (Tabla 4.2)

I. La coordinación espontánea entre Ca^{2+} y los polímeros modelo se magnificaría por acción de la presión aplicada y la turbulencia debido a efectos de mezclado. **II.** Mientras que el quitosán conservaría su estructura lineal, la “carga” de iones Ca^{2+} a lo largo de la ASB provocaría cambios en su estructura secundaria y la estructura alfa perdería su predominancia favoreciendo la aparición de lamina plegada beta (fenómeno conocido como transición estructural N-F), situación que favorece la mineralización biológica debido a efecto plantilla (El-Kadi *et al.*, 2003; He *et al.*, 2009; Wan *et al.*, 2009).

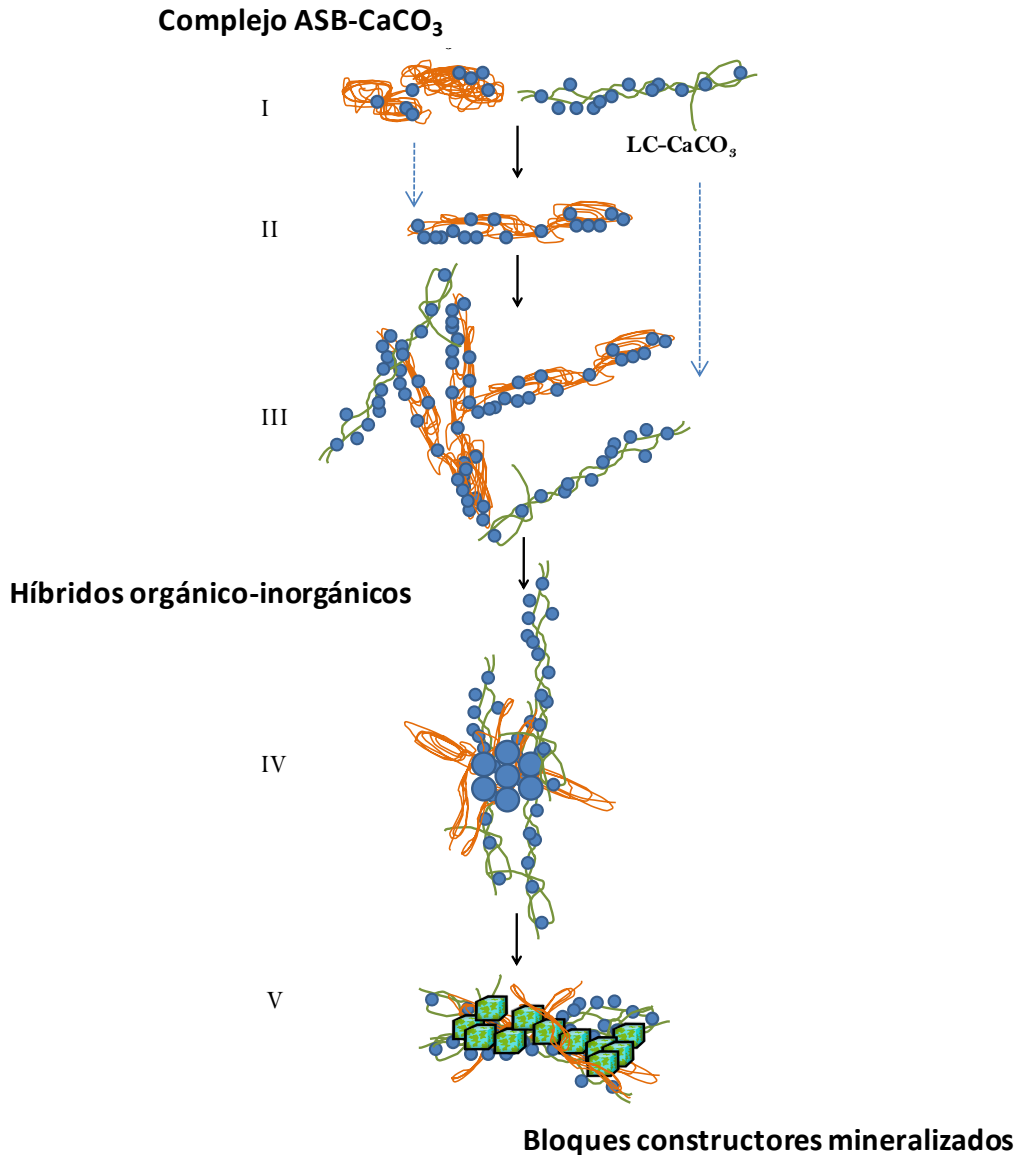


Figura 5.6. Representación esquemática del proceso de formación de sillares estructurales mineralizados al filtrar mezclas LC/BSA/ CaCO_3 . Detalles en el texto.

III. La continua adición de cationes a la ASB desencadenaría el rompimiento de los puentes de hidrógeno que la estabilizaban. Esta situación provocaría entonces la concatenación de aproximadamente 50 monómeros de ASB de acuerdo a cálculos

especializados en cristalización de CaCO_3 mediada por ovoalbúmina (Pipich *et al.*, 2008). Tomando en cuenta el hecho que cada ASB pesa 66 kDa, los hipotéticos híbridos ASB- Ca^{2+} llegarían a formar macromoléculas de al menos 3500 kDa. En este sentido, es conocido que dentro de matrices extracelulares (MEC), los componentes fibrosos presentan funciones de andamiaje, de esta manera, una macro proteína (Laminina, 900 kDa), es considerada como el mayor soporte estructural debido a su capacidad de auto-ensamblaje (Engel *et al.*, 1981; Bruch *et al.*, 1989). A partir de esta premisa, podría sugerirse que los híbridos macromoleculares ayudarían a estabilizar estructuralmente la capa taponante en desarrollo. Debido a su evidente rechazo en la membrana (por su tamaño), las hipotéticas estructuras (además de contribuir al desarrollo de capa taponante), se encontrarían en continua recirculación en el sistema, donde interacciones con otras moléculas de quitosan y con iones Ca^{2+} podrían incrementar su masa, volumen y carga eléctrica. **IV.** Algunas albúminas tienen la función biológica de almacenaje de calcio (Huntington and Stein, 2001) y se ha descrito que logran consolidar partículas de carbonato de calcio amorfo (CCA), debido a que tienden a concentrar al catión a través de su estabilización al interior de aglomeraciones de proteínas (Balz *et al.*, 2005a; Balz *et al.*, 2005b; Loges *et al.*, 2006; DiMasi *et al.*, 2006). A partir de esta “nucleación”, es de esperarse que los híbridos fibrosos conformados por quitosan y Ca^{2+} actúen como una red orgánica de andamiaje para el desarrollo cristalino, tal vez actuando de acuerdo al modelo de biomineralización organizada por fronteras orgánicas de Mann (“*boundary-organized biomineralization*”, 1986). **V.** A través de transiciones de fase provocadas por incrementos en el flujo local o en la PTM aplicada al sistema (e incluso por acción bacteriana), el mineral amorfo puede llegar a formar polimorfos cristalinos, en cuyo interior los polímeros estarían presentes (Silyn-Roberts y Sharp, 1986; Pipich *et al.*, 2008). Estas estructuras híbridas constituirían los bloques constructores mineralizados, cuya estabilidad mecánica permite que sean utilizados como soporte por las bacterias colonizadoras, situación que puede provocar bloqueo estándar irreversible, taponamiento sobre la superficie del filtro, e incluso ambos. La figura 5.6 es una representación gráfica de los pasos descritos.

Conclusiones

Durante estas experimentaciones, las capas taponantes conformadas por quitosan y albúmina sérica se fortalecen con la adición de CaCO_3 situación que provoca una gradual disminución de permeabilidad (e incrementos en su resistencia) siguiendo un patrón no-lineal, posiblemente debido a erosión de la estructura. Además, las capas taponantes son compresibles ($n = 0.65-1.2$), al igual que las generadas durante ultrafiltración de efluentes de reactores UASB (0.91-0.93).

El material desarrollado es una película rugosa, regular y compacta; presumiblemente compuesta por híbridos orgánico-inorgánicos extracelulares y matrices vesiculares. A medida que aumenta la concentración de CaCO_3 en las suspensiones de SPE, también se incrementa su deposición a nivel de membrana.

La masa depositada sobre las membranas al filtrar las suspensiones modelo es menor a la documentada para efluentes de reactores UASB.

Las interacciones supra moleculares entre SPE y coloides inorgánicos producen híbridos orgánico-inorgánicos (ó Bloques Constructores Mineralizados, BCM) a través de mineralización inducida biológicamente. Se propone un mecanismo de cinco etapas para explicar el génesis de estos bloques constructores.

Referencias

Balz M. Therese H. Li J. Gutmann J. Kappl M. Nasdala L. Hofmeiser W. Butt H. Tremel W. (2005a) Crystallization of vaterite nanowires by the cooperative interaction of tailor-made nucleation surfaces and polyelectrolites. *Adv. Funct. Mater.* 15, 683-689.

Balz, M., Barriau, E., Istratov, V., Frey, H., Tremel, W., (2005b). Controlled crystallization of CaCO₃ on hyperbranched polyglycerol adsorbed to self-assembled monolayers. *Langmuir* 21, 3987-3991.

Bruch M. Landwehr R. Engel J. (1989) Dissection of laminin by cathepsin G into its long-arm and short-arm structures and localization of regions involved in calcium dependent stabilization and self-association. *European J. Biochem.* 185 (2), 271-279.

Choi H, Zhang K, Dionysiou D, Oerther D, Sorial G. 2006. Effect of activated sludge properties and membrane operation conditions on fouling characteristics in membrane bioreactors. *Chemosphere* 63 :1699-1708.

DiMasi E. Kwak S-Y. Amos F. Olszta M. Lush D. Gower L. (2006). Complementary control by additives of the kinetics of amorphous CaCO₃ mineralization at an organic interface : In situ Synchrotron X-ray observations. *Phys. Rev. Lett.* 97 :45503/1-4.

El Kadi N, Taulier N, Le-Huérou JY, Gindre M, Urbach W, Nwingwe I, Kahn PC, Waks M. 2006. Unfolding and refolding of bovine serum albumin at acid pH : Ultrasound and structural studies. *Biophys. J.* 91 :3397-3404.

Engel J. Odermatt E. Engel A (1981). Shapes, domain organizations and flexibility of laminin and fibronectin, two multifunctional proteins of the extracellular matrix. *J. Mol. Biol.* 150(1), 97-120.

He W. Zhou W. Wang X. Zhao H. Li Z. Yan S. (2009) Biom mineralization of iron phosphate nanoparticles in yeast cells . *Mater. Sci. Eng. C* 29 (4), 1348-1350.

Huntington J. Stein P. (2001). Structure and properties of ovalbumin *J. Chromatogr. B* 756 :189-198.

Kim J. DiGiano F. Roderick D. (2008). Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment, *Water Res.* 42 (3), 697-706.

LeClech P, Jefferson B, Soung Chang I, Judd S. (2003). Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 227(1-2): 81-93.

Loges N, Graf K, Nasdala L, Tremel W. (2006). Probing cooperative interactions of tailor-made nucleation surfaces and macromolecules : a bioinspired route to hollow micrometer-sized calcium carbonate particles, *Langmuir* 22 :3073-3080.

Mann S. (1986) On the nature of boundary-organized biom mineralization (BOB), *J. Inor. Biochem.* 28, 363-371.

Mendret, J. Guigui C. Schmitz P. Cabassud C. (2009) *In situ* dynamic characterisation of fouling under different pressure conditions during dead-end filtration : compressibility properties of particle cakes. *J. Membr. Sci.* 333, 20-29.

Pipich V. Balz M. Wolf, E. Tremel W. Schwahn D. (2008) Nucleation and Growth of CaCO₃ mediated by the egg-white protein albumin: A time-resolved in situ study using small-angle neutron scattering. *J Am. Chem. Soc.* 130, 6879-6892.

Silyn-Roberts H. Sharp RM. (1986) Crystal growth and the role of the organic network in eggshell biom mineralization. *Proc. R. Soc. Lond. B.* 227, 303-324.

Wan P, Zhao Y, Tong H, Yang Z, Zhu Z, Shen X, Hu J. (2009). The inducing effect of lecithin liposome organic template on the nucleation and crystal growth of calcium carbonate. *Mater. Sci. Eng. C* 29, 222-227.

Wei M. Zhao Y. Wuang L. (2007) The pre-treatment with enhanced coagulation and UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, *Desal.* 203(1-3), 256-259.

Ye Y. Le-Clech P. Chen V. Fane A.G. Jefferson B. (2005) Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desal.* 175, 7-20.

Zhang H, Xia J, Yang Y, Wang Z, Yang F. (2009). Mechanism of calcium mitigating membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *J. Environ. Sci.* 21(8) : 1066-1073.

Capítulo 6

Discusión e integración

La caracterización de los sólidos presentes en efluentes de un reactor UASB piloto (Tablas 3.1, 3.2), además de la exploración/análisis de su deposición sobre una membrana externa de ultrafiltración, permitieron identificar que todos los sólidos presentes en el efluente (sin importar su naturaleza) contribuyen al desarrollo de capa taponante (Figuras 3.3, 3.4; Tabla 3.3). Mientras que los coloides orgánicos e inorgánicos provocan bloqueo al interior de los poros además de que contribuyen al condicionamiento de la membrana (ambas situaciones consideradas como precursoras del desarrollo de capa taponante); los biopolímeros y el material particulado contribuyen sólo al desarrollo de capa taponante, esto al ser retenidos (por su tamaño) sobre la superficie de la membrana. Este mecanismo combinado de bloqueo de poro (interno-formación de capa) se ve influenciado por acción de las fuerzas de cizalla provocadas por la filtración transversal, las cuales provocan constantes cambios (erosión, mudanzas microbianas) en la distribución de sólidos depositados sobre la membrana (Figura 3.2). El hecho que la capa taponante presente una cantidad importante de microorganismos (10^5 células por cm^2) adiciona complejidad al sistema, ya que la actividad microbiana puede influir sobre la naturaleza, morfología, estructura y distribución de sólidos en la capa taponante.

Se determinó que para obtener un control experimental óptimo el desarrollo de capa taponante, se debían utilizar suspensiones heterogéneas sintéticas, compuestas por biopolímeros (quitosan y albúmina sérica bovina) en presencia de coloides inorgánicos (CaCO_3). El hecho de que las concentraciones de estas mezclas heterogéneas fueron establecidas en correspondencia con la cantidad de sólidos inorgánicos fijos y productos microbianos solubles presentes en el efluente de un reactor UASB alimentado con agua residual municipal (Tablas 3.1, 3.2), permitió mimetizar con mayor control las condiciones experimentales de desarrollo de capa taponante. Además, se decidió establecer a la relación carbohidrato/proteína (“*C/P ratio*”) como la principal variable de estudio, en conjunto con la adición de CaCO_3 en tres diferentes concentraciones (0.5, 1.5 y 3 mM).

El quitosan y la albúmina sérica bovina son polímeros ácidos cuya estructura química y propiedades de coordinación son bien conocidas. Su utilización como macromoléculas modelo, permitió, además de tener control experimental sobre la densidad de carga de las suspensiones (# cargas mol g^{-1} , Tabla 4.1), asegurar que el potencial químico de interacción entre los biopolímeros y el CaCO_3 se convirtiera en un proceso termodinámicamente favorecido o espontáneo (Tabla 4.2).

La utilización de estos polímeros (en presencia y ausencia de CaCO_3) en experimentos de ultrafiltración en condiciones de taponamiento a alta tasa (supra críticas), documentaron que provocaban un mecanismo combinado de bloqueo de poro: bloqueo interno (o estándar) por acción combinada de la albúmina y el coloide inorgánico, que precede a la formación de capa taponante (o pre-filtro), causado principalmente por acumulación de fibras de quitosan en la superficie de la membrana (Figura 4.5, Apéndice A).

De esta manera, la etapa de bloqueo interno fue identificada como la determinante de la velocidad de taponamiento (kPa min^{-1} , Tabla 4.7) y se observó que se incrementa de manera lineal con la adición de CaCO_3 (Figura 4.4a). Además se identificó que la duración de esta etapa se ve reducida a medida que la concentración de quitosan aumenta (“cuando aumenta la relación C/P”). En contraste, la etapa de formación de capa taponante representa un estado estacionario, en el cual un equilibrio entre el retro transporte y la filtración es alcanzado. De esta manera, los valores de *flux* reportados en esta etapa (y que corresponden entre el 40 y 60% del *flux* inicial), pueden ser utilizados como indicadores de flux sostenible. En cuanto a los sólidos depositados en la membrana (Masa específica de membrana, Anexo A), no existen diferencias claras entre las condiciones evaluadas, quizá debido a que este parámetro se encuentra fuertemente influenciado por los ya referidos fenómenos de erosión.

En resumen, el complejo fenómeno de desarrollo de capa taponante en bioreactores con membrana pudo ser mimetizado vía suspensiones por diseño. Adicionalmente, la filtración de las mezclas heterogéneas produjo películas delgadas sobre la membrana, cuyo espesor osciló entre 0.7 y 1.4 μm .

Debido a que las interacciones no covalentes (supra moleculares) entre los biopolímeros modelo y el CaCO_3 son termodinámicamente favorecidas (Tabla 4.2), se presume que la formación de bloques constructores mineralizados (BCM, híbridos polímero- CaCO_3) fue un proceso ordinario durante el desarrollo de capa taponante e incluso durante el desarrollo de bloqueo interno. De esta manera, los experimentos con incrementos en la presión transmembrana tuvieron como objetivo identificar cómo la formación de estas estructuras híbridas influye sobre algunas propiedades de filtración (resistencia, permeabilidad, compresibilidad).

De manera general, tanto la resistencia hidráulica relativa (Figura 5.2a) como la permeabilidad remanente (Figura 5.2b) de las capas taponantes se incrementa con la adición de la sal inorgánica, sin embargo este incremento no sigue un patrón lineal, posiblemente debido a la erosión provocada por las fuerzas de cizalla. Similar tendencia fue encontrada con los sólidos depositados en la membrana (Figura 5.3a) con la evidencia de que capas taponantes generadas al ultra filtrar efluente UASB “real”, incrementan considerablemente la cantidad de sólidos depositados sobre la membrana, diferencia probablemente asociada a actividad microbiana.

Las capas taponantes “sintéticas” son compresibles (es decir, presentan porosidad interna, Figura 5.3b) con índices de compresibilidad que oscilaron entre 0.7-1.1, valores cercanos a los medidos para capas taponantes desarrolladas al ultra filtrar efluentes UASB reales ($n = 0.91-0.93$).

La filtración en condiciones de presión escalonada produjo un taponamiento generalizado sobre las membranas, provocando en consecuencia películas delgadas rugosas (Figura 5.5), en las que estructuras esféricas a nano escala, fueron asociadas a matrices vesiculares, estructuras involucradas en fenómenos de biomineralización. Con base en argumentos de este tema (“biomineralización organizada por fronteras orgánicas” y “fase orgánica como

red fibrosa de refuerzo”) se propuso un mecanismo de desarrollo de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos (Figura 5.6) para explicar la consolidación de películas compresibles.

Con base en lo presentado en los párrafos previos, se posibilita la creación de un modelo secuencial de desarrollo de capa taponante al ultra filtrar efluente anaerobio en membranas tubulares poliméricas (externas). De esta manera, para explicar el desarrollo de taponamiento en bioreactores anaerobios con membrana, se propone la siguiente secuencia de etapas:

1. Incremento en las “fronteras” de concentración-polarización en la superficie del material filtrante piezoeléctrico

La membrana utilizada es piezoeléctrica y por acción de la PTM aplicada genera cargas eléctricas en su superficie, las cuales interactúan con los coloides cargados. Estas interacciones electrostáticas provocan constricción de poros y pre-condicionamiento de la membrana durante los primeros segundos de filtración. Así, las interacciones electrostáticas entre la membrana y coloides orgánicos e inorgánicos (PMS y SDF) presentes en el efluente UASB, se favorecen en la interface.

2. Bloqueo estándar gradual y adsorción superficial estocástica

La constricción de poros favorece la adsorción de coloides orgánicos e inorgánicos al interior. Este bloqueo estándar fue simulado utilizando albúmina y CaCO_3 observándose que entre el 25 y el 55% del flujo inicial se pierde a consecuencia de esta acumulación durante las primeras dos horas de ultrafiltración. Además de esta notable pérdida de flux, la membrana se condiciona al depositarse material sobre su superficie, favoreciendo el posterior desarrollo de capa taponante.

3. Formación de capa taponante

La formación de capa taponante es principalmente causada por acumulación de polisacáridos con peso mayor al corte de la membrana (quitosa, 350 kDa), los cuales al hidratarse forman un glycocalix en las vecindades de la misma. Este pre-filtro favorece la adhesión de micro organismos, además de favorecer interacciones entre biopolímeros y coloides inorgánicos.

4. Erosión y distribución irregular de capa taponante

Debido a la acción de las fuerzas de cizalla y la velocidad de filtración, fragmentos de capa se desprenden para después depositarse en sitios “corriente abajo”, provocando un continuo recambio estructural y una distribución no homogénea de sólidos a lo largo de la membrana. Aunque esta erosión es un fenómeno estocástico, la tasa de recambio de sólidos en la membrana alcanza un estado estacionario. Cuando la capa taponante se ha formado puede considerarse que un “flux sostenible” ha sido alcanzado.

5. Biomineralización y soporte estructural de la capa taponante

Las interacciones supra moleculares entre biopolímeros y CaCO_3 son termodinámicamente favorecidas y posibilitan la formación de bloques constructores mineralizados (BCM) al interior de la capa taponante. Estos bloques pueden agruparse y formar macro estructuras que sirven de soporte para desarrollo de micro colonias o bien para favorecer la agrupación entre las mismas, además de dar resistencia mecánica a la capa taponante.

6. Formación de biocapa *per se*

La filtración transversal continua de efluente anaerobio lleva a la consolidación de redes “mineralizadas” de sólidos y a incrementos en la densidad y conectividad de micro colonias. La estructura de esta capa se ajusta al modelo heterogéneo de biofilms (células agrupadas, fisuras y huecos internos). Durante este equilibrio dinámico, la PTM no presenta fluctuación debido a que los poros/fisuras proveen suficiente área hidráulica para mantener un flujo sostenible.

7. Colapso/compresión

La biocapa cambia su forma y estructura a medida que avanza el tiempo de filtración y puede experimentar compresión física. Este momento llega cuando la porosidad de las redes “mineralizadas” y las micro colonias es tan limitada que los huecos pierden conectividad hidráulica, provocando con esto el colapso/compresión de la biocapa. Como consecuencia de este evento, se incrementa drásticamente la PTM.

8. Capas remanentes a operaciones de limpieza

La formación de BCM dificulta las operaciones de limpieza ya que debido a su naturaleza híbrida resisten la acción de compuestos oxidantes y ácidos. Así al comenzar un nuevo ciclo de operación, estas estructuras reducen significativamente el flux recuperado y proveen una superficie condicionada que favorece la recolonización de microorganismos. Se propone como explicación de la presencia de estructuras extracelulares observadas en condiciones de planta piloto (con superficies de área mínima), que su formación se lleva a cabo como respuesta inmediata a la operación de limpieza con NaOCl .

Capítulo 7

Conclusiones

El bioreactor anaerobio con membrana operado a TRH de 6 h, produjo efluentes libres de sólidos suspendidos, una remoción de DQO de 93% y la completa retención de coliformes fecales y huevos de helmintos, cumpliendo con ello la normatividad mexicana para reutilización de agua residual.

La distribución de masa depositada a lo largo de los tubos filtrantes no es homogénea, posiblemente a consecuencia de erosión de sólidos durante la formación de capa taponante. La capa taponante desarrollada al filtrar efluente anaerobio real se encontró principalmente compuesta por material orgánico no celular (80%) y una densidad de microorganismos colonizadores estimada en 4.6×10^{05} células por cm^2 .

La estructura y morfología de la capa remanente a las operaciones de limpieza con NaClO sugieren que una masiva secreción de SPE ocurre en la capa taponante durante la operación de lavado. Como resultado, las SPE secretadas podrían agruparse con silicio en las fronteras de las células a través de mineralización inducida biológicamente, lo que favorecería el taponamiento irreversible.

La ultra filtración de las mezclas de biopolímeros y CaCO_3 en condiciones supra-críticas produce un mecanismo de bloqueo combinado (BS: estándar o interno – FC: formación de capa) sobre una membrana polimérica. Las mezclas LC/ASB no se comportan de la misma manera y se alcanzan intervalos de transición menores (de BS hacia FC) en condiciones ricas en quitosan que en condiciones ricas en proteína.

En la etapa inicial (0-120 minutos, según la mezcla) se lleva a cabo bloqueo interno que provocan una disminución de *flux* de entre 22 y 60%, convirtiéndose en la etapa determinante de proceso de separación.

La tendencia de cambio en la tasa de taponamiento (kPa min^{-1}) no es clara para una misma condición LC/ASB, posiblemente a consecuencia de erosión/desprendimiento de sólidos por acción de las fuerzas de corte. En ausencia de carbonatos, la tasa de taponamiento disminuye conforme aumenta la relación LC/ASB ya que al aumentar esta variable, el bloqueo de poro prevaleciente cambia de estándar a superficial (formación de capa). La adición de carbonatos no altera esta tendencia.

La segunda etapa de bloqueo corresponde a la formación de capa taponante que representa un equilibrio dinámico en el *flux* y en la PTM (disminución *flux* de entre 10 y 15 % durante las tres últimas horas de filtración). Durante esta etapa son importantes los fenómenos de biomineralización ya que las interacciones entre biopolímeros y CaCO_3 fortalecen la capa

taponante mediante la formación de híbridos orgánico-inorgánicos y con ello el desarrollo de taponamiento irreversible.

El material desarrollado es una película rugosa, regular, compacta y compresible ($n = 0.65-1.2$), presumiblemente compuesta por híbridos orgánico-inorgánicos extracelulares y matrices vesiculares. A medida que aumenta la concentración de CaCO_3 en las suspensiones de SPE, también se incrementa su deposición a nivel de membrana.

Es posible que las interacciones supra moleculares entre SPE y coloides inorgánicos produzcan híbridos orgánico-inorgánicos (ó Bloques Constructores Mineralizados, BCM) a través de mineralización inducida biológicamente. Con base en ello, se propone un mecanismo de cinco etapas para explicar el génesis de estos bloques constructores, y con ello contribuir a la validación de la hipótesis de colapso / compresión de la capa taponante durante la ultrafiltración con membranas externas de aguas residuales tratadas. Las estructuras biomineralizadas resultantes constituyen un importante componente en la capa taponante remanente (ó irreversible) y por lo tanto, el principal objeto de estudio sobre nuevos procedimientos de limpieza.

Epílogo

Incorporación de membranas modificadas (vía PEGilación de proteínas) en bioreactores con membrana

Las interacciones electroestáticas (entre biopolímeros, sales y otros componentes) durante los procesos de separación con membranas poliméricas, son inevitables y provocarán el desarrollo de estructuras híbridas (MEBB) que pueden favorecer colonización bacteriana y taponamiento irreversible; para contrarrestar su formación, se requiere de la utilización de tecnologías de vanguardia, como la creación de superficies filtrantes nano estructuradas. En este sentido, y tomando en cuenta que la modificación química de proteínas a nivel de cisteína tiene ya suficiente madurez para aplicación biotecnológica (ver reportes de: Brocchini *et al.*, 2008; Chalker *et al.*, 2009), y el hecho que la PEGilación de proteínas (“el proceso de enlazar covalentemente cadenas poliméricas de poli-etilen-glicol, PEG, a una proteína”), es usual para producción de fármacos a escala piloto (i.e. Veronese y Pasut, 2005), se propone que este proceso de síntesis pueda ser aplicado hacia la creación de aditivos que puedan favorecer la permeabilidad de agua a través de membranas poliméricas comerciales, tal como algunos trabajos de investigación han aplicado con fines de mejorar el desempeño de BRM (Asatekin *et al.*, 2006; Kang *et al.*, 2007; Su *et al.*, 2009).

A través de la utilización de proteínas modelo (BSA, elastina, queratina), en combinación con productos comerciales como moléculas “injerto” (i.e. Carboxi-PEG₈-etilamina, 441 uma, Fisher, IL), se posibilita la creación de aditivos (suspensiones de proteínas PEGiladas que posteriormente serán adsorbidas sobre membranas poliméricas), cuyas propiedades anfífilas pueden favorecer el transporte de agua o bien aplicarse en separaciones selectivas de alto valor comercial (i.e. Hsiue *et al.*, 1989; Zakrzewska-Trznadel, 2003; Talip *et al.*, 2009). La Figura E.1 presenta un esquema de una hipotética membrana de nuevo tipo donde se hace notar que la sorción de una molécula de albúmina PEGilada puede ser superficial o inter poros y que las cadenas de PEG, hidrófilas (y modulables) podrían retardar el desarrollo de capa taponante o bien retener contaminantes a nano escala a través de interacciones inter-poros. Sobre estas bases, se recomienda que para mejorar el transporte de sólidos a través de membranas poliméricas, se persigan los siguientes objetivos: (1) Sintetizar aditivos (partículas absorbentes y recubrimientos) mediante PEGilación de proteínas y, (2) Desarrollar membranas modificadas para el tratamiento y reutilización de aguas residuales.

Metodología general

1. PEGilación in vitro de proteínas modelo (BSA, queratina, elastina)

Síntesis: PEGilación alcalina sobre residuos de Cys en experimentos en bloques de 96 pozos. Filtración/centrifugación sobre soportes de celulosa y PVDF (Millipore)

Ultra estructura y propiedades en suspensión: A través de microscopias electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM), Análisis Dinámico-Mecánico

Complejación e interacciones con células, iones inorgánicos y disruptores: AFM, Dicroísmo circular (DC), Isotermas BET

Absorción y humectabilidad sobre membranas poliméricas de uso en MBR: Isotermas BET, Ángulo de contacto (AC), SEM, AFM.

2. *Modificación in situ de elementos comerciales de UF: tubular y fibra hueca*

Recubrimiento de membrana filtrante: Evaluación de Permeabilidad como función de Presión-transmembrana y concentración de las suspensiones

Determinación de la posición espacial del injerto y ultra estructura del material *antifouling* (FISH, SEM)

Interacciones del material *antifouling* con células, iones inorgánicos y disruptores a través de filtración en bloques de 96 tubos de 200 μ l (tal como los usados en qPCR)

Incorporación a BRAM a escala piloto (utilización de sistemas PURON® de KMS a escala piloto, con membranas modificadas): Evaluación de permeabilidad a largo plazo.

3. *Recubrimiento de membrana con módulos comerciales de UF: tubular y fibra hueca*

Evolución de flujo permeado

Operaciones de limpieza vía proteasa alcalina

Ultra estructura y composición elemental del taponamiento irreversible

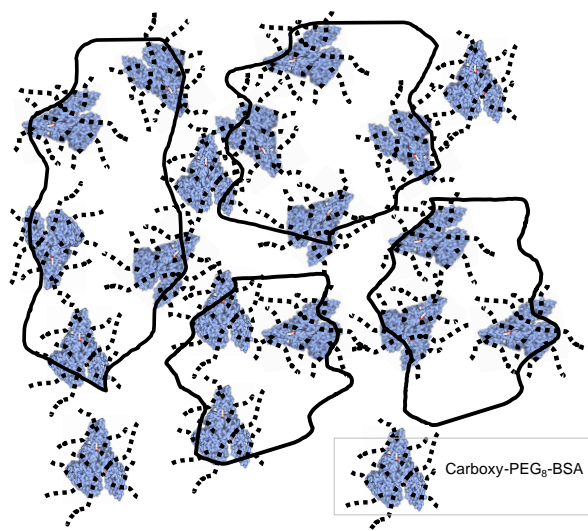


Figura E.1 Membrana *antifouling* de nuevo tipo basada en PEGilación (vista en planta)

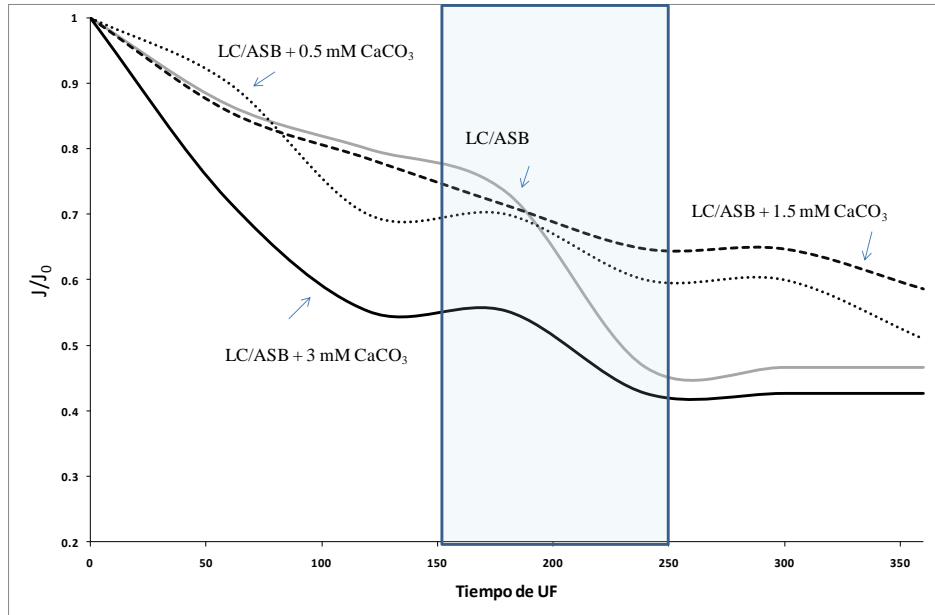
Referencias

- Asatekin A. Menniti A. Kang S. Elimelech M. Morgenroth E. Mayes A. (2006) Antifouling nanofiltration membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers. *J. Membr. Sci.* **285**, 81-89.
- Brocchini S. Godwin A. Balan S. Choi J-w. Zloh M. Shaunak S. (2008) Disulfide bridge based PEGylation of proteins. *Adv. Drug Del. Revs.* **60**, 3-12.
- Chalker J. Bernardes G. Lin Y. Davis B. (2009) Chemical modification of proteins at cysteine, Opportunities in Chemistry and Biology. *Chem, Asian J.* **4**, 630-640.
- Hsiue G-O. Pung L-S. Chu M-L. Shie M-C. (1989) Treatment of uranium effluent by reverse osmosis. *Desal.* **71**(1), 35-44.
- Su Y-L. Cheng W. Li C. Jiang Z. (2009) Preparation of antifouling membranes with poly (ethylene glycol) –graft-polyacrylonitrile copolymers, *J. Membr. Sci.* **329**, 246-252.
- Talip Z. Eral M. Hiçsönmez Ü. (2009) Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. *J. Environ. Radioactivity* **100**, 139-143.
- Veronese F. Pasut G. (2005) PEGylation , successful approach to drug delivery. *Drug Discovery Today* **10** (21), 1451-1458.
- Zakrzewska-Trznadel G. (2003) Radioactive solutions treatment by hybrid complexation –UF/NF process. *J. Membr. Sci.* **225**, 25-39.

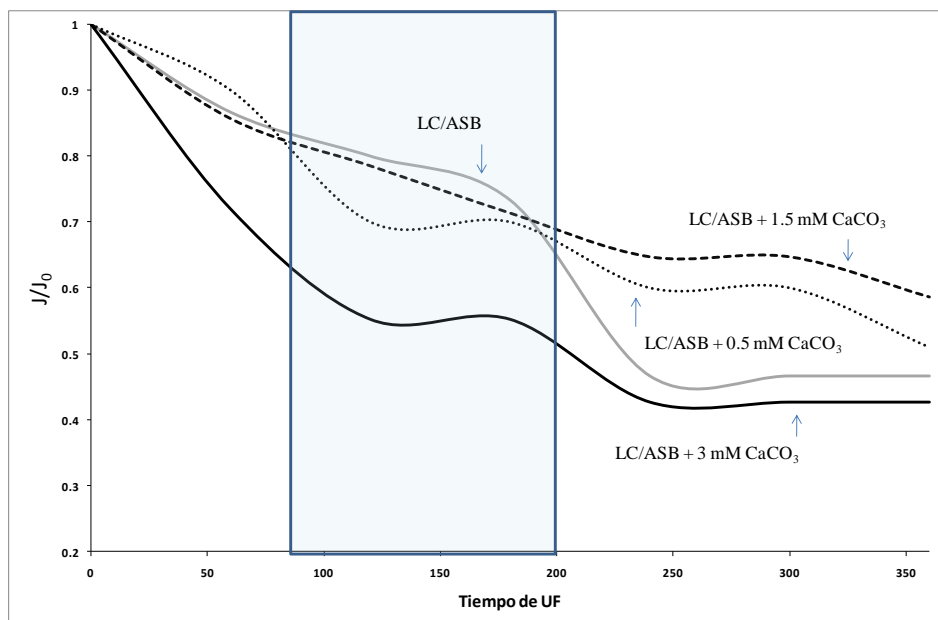
A. Condiciones supra-críticas

1. Evolución de flujo normalizado

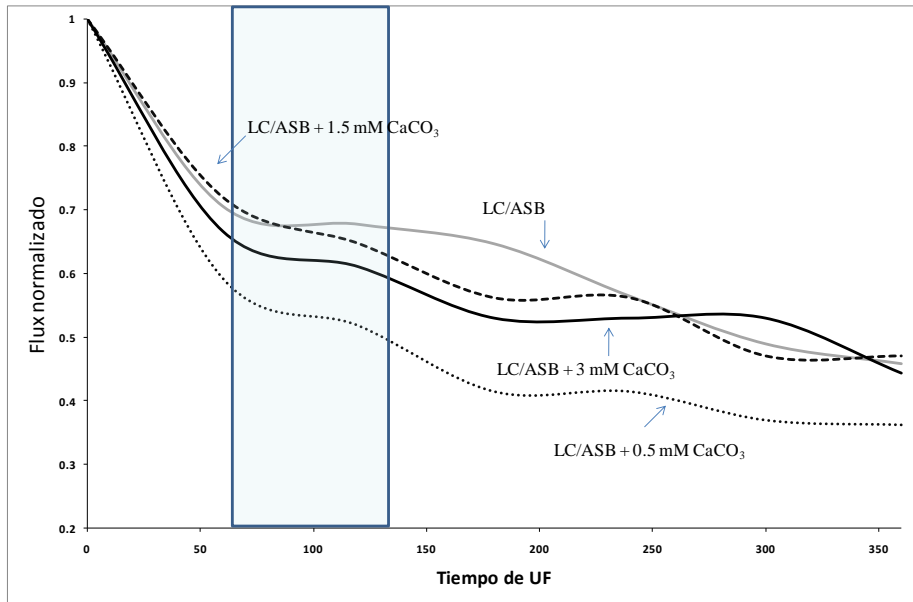
Condición 0.25



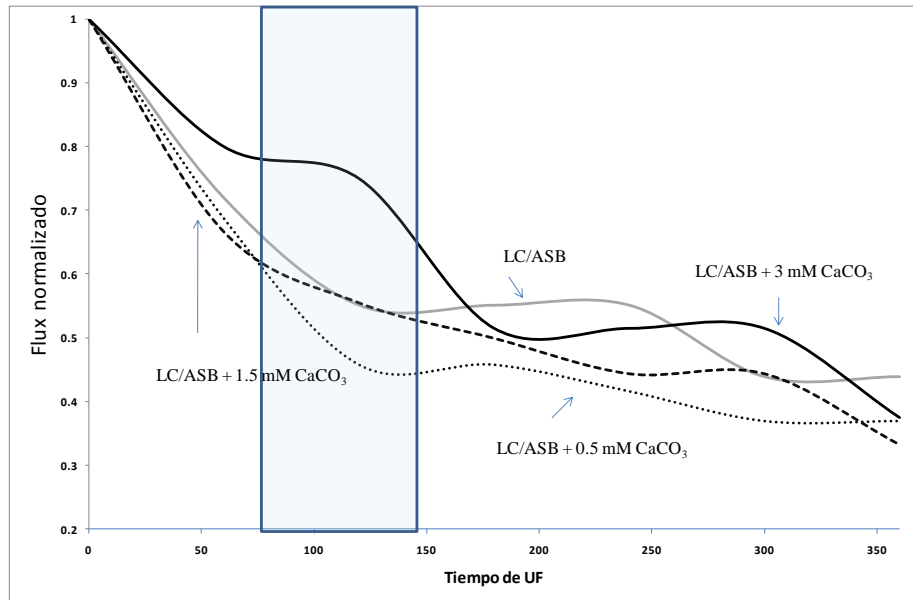
Condición 0.42



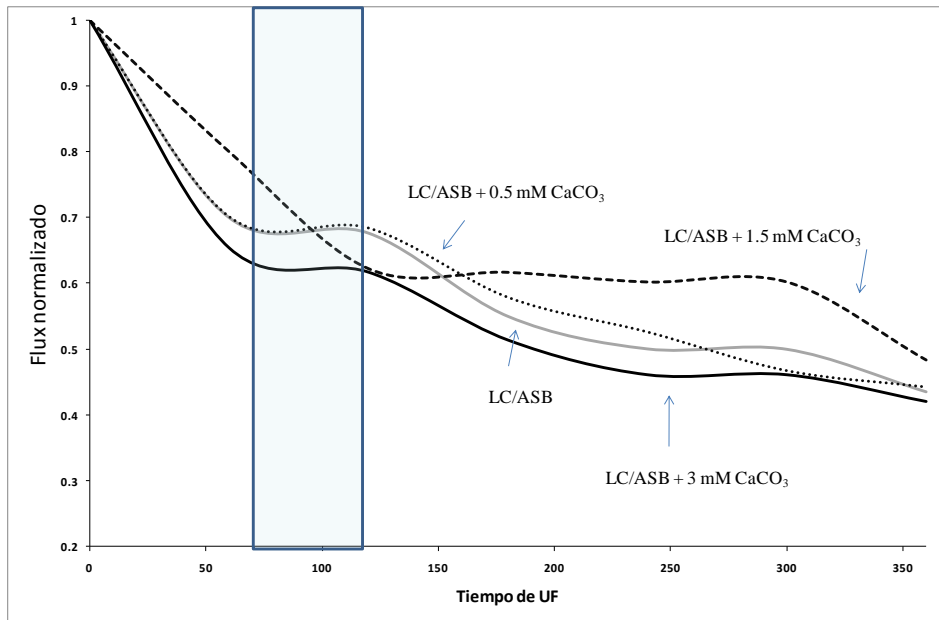
Condición 0.75



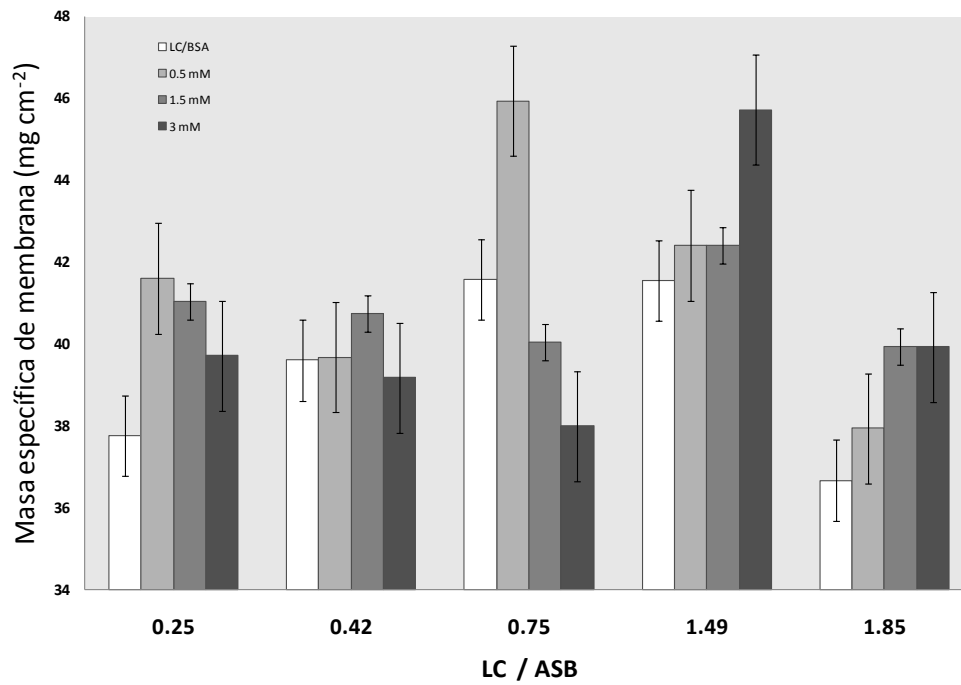
Condición 1.49



Condición 1.85



2. Masa específica de membrana



Condición Blanco						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.60481826	0.73217917	0.67130284	0.02737765	0.03775646	37.7564612
DEVEST	0.29610128	0.88810394	1.44877045	0.06044744	0.00829808	8.298075951
0.42						
PROM	0.58515999	0.76541306	0.62446144	0.02445473	0.03960325	39.60325173
DEVEST	0.21126138	0.89323228	1.13460751	0.04241355	0.00876117	8.7611701
0.75						
PROM	0.62885319	0.77259593	0.65260708	0.02639127	0.04157765	41.57765284
DEVEST	0.20366259	0.87859457	1.13522219	0.04399736	0.00833874	8.338741345
1.49						
PROM	0.65611884	0.74871554	0.67757445	0.02926417	0.04155022	41.55021624
DEVEST	0.21737013	0.88519328	1.23959403	0.05490386	0.00723032	7.230321117
1.85						
PROM	0.63877603	0.71141865	0.6773597	0.03090442	0.04203212	42.03212189
DEVEST	0.25481413	0.89278966	1.35069945	0.06448949	0.00849772	8.497716828

Condición CaCO ₃ = 0.5 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.59456816	0.74747917	0.68481735	0.02640247	0.03919538	39.19537752
DEVEST	0.27556015	0.85276396	1.36541883	0.04962585	0.00752038	7.520378758
0.42						
PROM	0.56763496	0.75263798	0.69704569	0.02964811	0.04480408	44.80407607
DEVEST	0.28994342	0.88111266	1.45402517	0.06015934	0.01092271	10.92271075
0.75						
PROM	0.57256785	0.75483554	0.65825186	0.03028441	0.04813853	48.13852731
DEVEST	0.24597224	0.91050638	1.29181847	0.05742136	0.00888199	8.881991013
1.49						
PROM	0.55706684	0.79382479	0.63934396	0.0294962	0.04637378	46.37377826
DEVEST	0.22016851	0.89853939	1.1815823	0.05358822	0.0092681	9.268104853
1.85						
PROM	0.5776904	0.76822011	0.72397174	0.03337064	0.04455024	44.55023812
DEVEST	0.30812541	0.87790244	1.52779177	0.07099523	0.00875537	8.75537046

Condición CaCO ₃ = 1.5 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.55752147	0.73674007	0.62478325	0.02883463	0.04103317	41.03317315
DEVEST	0.2240367	0.88695516	1.20929915	0.05965863	0.00826826	8.268261326
0.42						
PROM	0.59556732	0.74404461	0.68767322	0.02804851	0.03968299	39.6829856
DEVEST	0.27087976	0.88317738	1.40092007	0.05635519	0.00700004	7.000038866
0.75						
PROM	0.60174861	0.75334795	0.70319982	0.02911589	0.05238776	52.38776149
DEVEST	0.28275783	0.87953221	1.45289486	0.05901765	0.0705357	70.53570332
1.49						
PROM	0.59169754	0.73112843	0.67331828	0.02718904	0.04241589	42.41588922
DEVEST	0.25774628	0.88609005	1.35393391	0.05417332	0.00767879	7.678790765
1.85						
PROM	0.58814326	0.78071628	0.64400664	0.02546217	0.03793722	37.93721606
DEVEST	0.20479815	0.87410996	1.14278245	0.04667831	0.00735802	7.358024216

Condición CaCO ₃ = 3 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.62152477	0.75933753	0.68715234	0.02649054	0.03577775	35.77775086
DEVEST	0.24115959	0.88061762	1.31561471	0.05283212	0.00679047	6.790466752
0.42						
PROM	0.60954433	0.73789356	0.65737545	0.02509402	0.03479719	34.7971908
DEVEST	0.2224415	0.88648377	1.24773985	0.05078131	0.00648144	6.481439055
0.75						
PROM	0.59097331	0.75458888	0.66131882	0.0255783	0.0370558	37.05579636
DEVEST	0.23596669	0.88027137	1.27259794	0.04993515	0.00809356	8.09356436
1.49						
PROM	0.65136684	0.7732858	0.69944518	0.02790693	0.04105534	41.05533924
DEVEST	0.24009918	0.8762464	1.26006143	0.04758004	0.00874708	8.747084259
1.85						
PROM	0.66161753	0.76446137	0.71893438	0.03115229	0.03993045	39.93044664
DEVEST	0.25177166	0.87824354	1.33837546	0.06149936	0.00782237	7.822369751

3. Mecanismos de bloqueo de poro

Valores de coeficiente de determinación (R^2) de acuerdo a las soluciones lineales de la ecuación de Hermia (1982) presentadas por el grupo de membranas de UNESCO (Ye *et al.*, 2005) y por PERMEANT (Wang & Tarabara, 2008) para el estudio de filtración de sustancias poliméricas extracelulares (rojos) y coloides inorgánicos (azules) respectivamente.

Modelo para Sustancias Poliméricas					Modelo para coloides inorgánicos				
0.25					0.25				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.42	0	0.75	0.75	0-60	0.29	0.6	0.99	0.53
61-120	0.26	0	0.95	0.94	61-120	0.32	0.6	0.88	0.69
121-180	0.01	0	0.99	0.98	121-180	0.01	0.6	0.92	0.23
181-240	0.5	0.01	0.99	0.99	181-240	0.5	0.6	0.83	0.82
241-300	0.26	0	0.99	0.98	241-300	0.25	0.6	0.71	0.79
301-360	0.14	0.11	0.99	0.99	301-360	0.14	0.6	0.94	0.33
Global (0-360)	0.9	0	0.96	0.89	Global (0-360)	0.91	0.6	0.95	0.91
0.25 + 0.5 mM CaCO₃					0.25 + 0.5 mM CaCO₃				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.62	0.01	0.98	0.98	0-60	0.61	0.6	0.99	0.71
61-120	0.7	0	0.99	0.98	61-120	0.7	0.5	0.97	0.83
121-180	0.01	0	0.98	0.98	121-180	0.01	0.6	0.93	0.13
181-240	0.54	0.02	0.99	0.99	181-240	0.54	0.6	0.9	0.81
241-300	0.51	0	0.99	0.98	241-300	0.51	0.6	0.78	0.9
301-360	0	0	0.99	0.99	301-360	0	0.6	0.71	0.34
Global (0-360)	0.88	0	0.98	0.99	Global (0-360)	0.88	0.6	0.96	0.89
0.25 + 1.5 mM CaCO₃					0.25 + 1.5 mM CaCO₃				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.43	0.01	0.96	0.96	0-60	0.44	0.6	0.98	0.57
61-120	0.55	0	0.44	0.42	61-120	0.55	0.6	0.98	0.69
121-180	0.35	0	0.99	0.98	121-180	0.35	0.6	0.92	0.62
181-240	0	0.11	0.99	0.99	181-240	0	0.6	1	0
241-300	0.5	0	0.99	0.98	241-300	0.5	0.6	0.79	0.93
301-360	0.39	0.04	1	0.99	301-360	0.39	0.6	0.72	0.88
Global (0-360)	0.86	0	0.94	0.93	Global (0-360)	0.86	0.6	0.96	0.91
0.25 + 3 mM CaCO₃					0.25 + 3 mM CaCO₃				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.84	0.2	0.93	0.94	0-60	0.84	0.6	0.99	0.77
61-120	0.85	0.02	0.99	0.99	61-120	0.85	0.6	0.98	0.91
121-180	0	0	0.99	0.99	121-180	0	0.6	1	0
181-240	0.14	0.13	0.99	0.99	181-240	0.14	0.6	0.88	0.44
241-300	0	0	0.99	0.99	241-300	0	0.6	1	0
301-360	0.71	0	0.98	0.96	301-360	0.71	0.6	0.81	0.98
Global (0-360)	0.86	0	0.98	0.99	Global (0-360)	0.86	0.6	0.92	0.8
0.42					0.42				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.63	0.22	0.93	0.96	0-60	0.63	0.6	0.99	0.59
61-120	0.76	0	0.99	0.98	61-120	0.76	0.6	0.96	0.86
121-180	0	0	0.99	0.99	121-180	0	0.6	1	0
181-240	0.43	0.07	0.99	0.98	181-240	0.44	0.6	0.86	0.12
241-300	0.74	0.01	0.97	0.95	241-300	0.74	0.6	0.89	0.95
301-360	0.74	0	1	0.99	301-360	0.74	0.6	0.96	0.88
Global (0-360)	0.82	0.03	0.89	0.92	Global (0-360)	0.82	0.6	0.96	0.59
0.42 + 0.5 mM CaCO₃					0.42 + 0.5 mM CaCO₃				
Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)					Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				
Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.29	0.17	0.71	0.7	0-60	0.29	0.6	1	0.26
61-120	0.14	0	0.72	0.72	61-120	0.14	0.6	0.96	0.03
121-180	0.23	0.01	0.97	0.96	121-180	0.24	0.6	0.97	0.39
181-240	0.14	0.01	0.4	0.39	181-240	0.14	0.6	0.87	0
241-300	0.38	0	0.79	0.78	241-300	0.38	0.6	0.81	0.81
301-360	0.05	0	0.98	0.97	301-360	0.05	0.6	0.57	0.24
Global (0-360)	0.26	0	0.36	0.36	Global (0-360)	0.26	0.6	0.99	0.24

0.42 + 1.5 mM CaCO ₃					0.42 + 1.5 mM CaCO ₃					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0	0	0.27	0.26		0-60	0	0.6	0.98	0.02
61-120	0.07	0	0.82	0.81		61-120	0.07	0.6	0.96	0.22
121-180	0	0	0.99	0.99		121-180	0	0.6	1	0
181-240	0.27	0.14	0.99	0.99		181-240	0	0.6	1	0
241-300	0.33	0	0.79	0.77		241-300	0.33	0.6	0.28	0.14
301-360	0.82	0	0.95	0.93		301-360	0.82	0.6	0.92	0.96
Global (0-360)	0.49	0	0.79	0.8		Global (0-360)	0.49	0.6	0.96	0.67

0.42 + 3 mM CaCO ₃					0.42 + 3 mM CaCO ₃					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.59	0.03	0.91	0.92		0-60	0.59	0.6	0.99	0.69
61-120	0.78	0	0.99	0.99		61-120	0.78	0.6	0.98	0.86
121-180	0.83	0.11	0.99	0.98		121-180	0.83	0.6	0.94	0.96
181-240	0.55	0	0.99	0.99		181-240	0.55	0.6	0.86	0.81
241-300	0	0	0.99	0.99		241-300	0	0.6	1	0
301-360	0.32	0	0.99	0.99		301-360	0.31	0.6	0.8	0.74
Global (0-360)	0.95	0	0.99	0.98		Global (0-360)	0.95	0.6	0.97	0.81

0.75					0.75					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.54	0.03	0.77	0.78		0-60	0.54	0.6	0.99	0.5
61-120	0	0	0.97	0.97		61-120	0	0.6	0.98	0.05
121-180	0.04	0.01	0.99	0.99		121-180	0.04	0.6	0.95	0.15
181-240	0.5	0.01	0.99	0.99		181-240	0.51	0.6	0.92	0.77
241-300	0.66	0	1	0.99		241-300	0.66	0.6	0.93	0.86
301-360	0.71	0.1	1	1		301-360	0.71	0.6	0.98	0.84
Global (0-360)	0.91	0	0.91	0.91		Global (0-360)	0.91	0.6	0.98	0.88

0.75 + 0.5 mM CaCO ₃					0.75 + 0.5 mM CaCO ₃					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.74	0.15	0.9	0.92		0-60	0.73	0.6	0.99	0.62
61-120	0.59	0	0.99	0.99		61-120	0.59	0.6	0.98	0.72
121-180	0.76	0.13	0.97	0.96		121-180	0.75	0.6	0.92	0.95
181-240	0.03	0	0.99	1		181-240	0.03	0.6	0.95	0.15
241-300	0.44	0.03	1	0.99		241-300	0.43	0.6	0.86	0.79
301-360	0.06	0	1	1		301-360	0.06	0.6	0.79	0.43
Global (0-360)	0.92	0.02	0.94	0.96		Global (0-360)	0.91	0.6	0.98	0.77

0.75 + 1.5 mM CaCO ₃					0.75 + 1.5 mM CaCO ₃					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.7	0.02	0.98	0.99		0-60	0.71	0.6	0.96	0.83
61-120	0.28	0.01	0.99	0.98		61-120	0.27	0.6	0.93	0.55
121-180	0.76	0.01	0.99	1		121-180	0.76	0.6	0.96	0.94
181-240	0.1	0.09	1	1		181-240	0.12	0.6	1	0.06
241-300	0	0.01	0.99	0.99		241-300	0	0.06	0.62	0.35
301-360	0	0	0.99	1		301-360	0	0.6	1	0
Global (0-360)	0.85	0.01	0.94	0.97		Global (0-360)	0.84	0.6	0.99	0.74

0.75 + 3 mM CaCO ₃					0.75 + 3 mM CaCO ₃					
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)			
	Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante			Intermedio	Completo	Estándar	Capa taponante
0-60	0.85	0.01	0.98	0.99		0-60	0.85	0.6	0.99	0.81
61-120	0.07	0	0.98	0.99		61-120	0.1	0.6	0.96	0.2
121-180	0.08	0.01	0.99	0.99		121-180	0.08	0.6	0.92	0.28
181-240	0	0.14	0.99	1		181-240	0	0.6	1	0
241-300	0	0	1	1		241-300	0	0.6	1	0
301-360	0.53	0	0.98	0.96		301-360	0.54	0.6	0.75	0.96
Global (0-360)	0.8	0	0.91	0.94		Global (0-360)	0.8	0.6	0.97	0.69

1.49					1.49						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.37	0.06	0.78		0.89	0-60	0.37	0.6	0.99	0.41	
61-120	0.79	0.01	0.97		0.95	61-120	0.79	0.6	0.97	0.99	
121-180	0	0	0.99		0.99	121-180	0	0.6	1	0	
181-240	0	0	0.99		1	181-240	0	0.6	1	0	
241-300	0.79	0.02	0.96		0.93	241-300	0.79	0.6	0.9	1	
301-360	0	0	1		1	301-360	0	0.6	0.95	1	
Global (0-360)	0.84	0.01	0.93		0.95	Global (0-360)	0.84	0.6	0.97	0.76	
1.49 + 0.5 mM CaCO₃					1.49 + 0.5 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.05	0	0.92		0.19	0-60	0.05	0.6	0.99	0.03	
61-120	0.02	0.03	0.85		0.96	61-120	0.02	0.6	0.95	0.11	
121-180	0.15	0	0.98		0.97	121-180	0.15	0.6	0.88	0.5	
181-240	0	0.02	0.93		0.99	181-240	0	0.6	0.74	0.18	
241-300	0.16	0	0.99		1	241-300	0.15	0.6	0.8	0.86	
301-360	0.05	0	0.96		0.96	301-360	0.05	0.6	0.68	0.94	
Global (0-360)	0.67	0	0.91		0.68	Global (0-360)	0.94	0.6	0.98	0.73	
1.49 + 1.5 mM CaCO₃					1.49 + 1.5 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.6	0.1	0.94		0.89	0-60	0.6	0.6	0.99	0.55	
61-120	0.03	0	0.98		0.97	61-120	0.03	0.6	0.95	0.16	
121-180	0.68	0	0.99		0.99	121-180	0.68	0.6	0.97	0.82	
181-240	0.16	0	0.88		0.94	181-240	0.16	0.6	0.33	0.23	
241-300	0.01	0	0.95		1	241-300	0.01	0.6	0.56	0.88	
301-360	0.14	0	1		1	301-360	0.14	0.6	0.8	0.56	
Global (0-360)	0.85	0	0.92		0.94	Global (0-360)	0.85	0.6	0.96	0.78	
1.49 + 3 mM CaCO₃					1.49 + 3 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.67	0.01	0.92		0.93	0-60	0.67	0.6	0.99	0.71	
61-120	0.1	0.08	0.98		1	61-120	0.1	0.6	0.97	0.22	
121-180	0.54	0.1	0.92		1	121-180	0.54	0.6	0.89	0.96	
181-240	0	0	1		1	181-240	0	0.6	1	0	
241-300	0	0	0.92		1	241-300	0	0.6	1	0	
301-360	0.8	0.01	0.98		0.96	301-360	0.8	0.6	0.89	0.97	
Global (0-360)	0.83	0	0.99		1	Global (0-360)	0.84	0.6	0.94	0.79	

1.85					1.85						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.49	0	0.87		0.89	0-60	0.48	0.6	0.98		0.54
61-120	0.58	0.02	0.99		1	61-120	0.59	0.6	0.91		0.99
121-180	0.75	0.17	1		0.97	121-180	0.75	0.6	0.91		0.94
181-240	0.79	0	1		1	181-240	0.79	0.6	0.96		0.92
241-300	0	0	1		1	241-300	0	0.6	1		0
301-360	0.78	0	1		1	301-360	0.78	0.6	0.92		0.95
Global (0-360)	0.94	0	0.98		0.98	Global (0-360)	0.94	0.6	0.98		0.87
1.85 + 0.5 mM CaCO₃					1.85 + 0.5 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.46	0	0.79		0.89	0-60	0.46	0.6	0.98		0.5
61-120	0.16	0	0.98		1	61-120	0.16	0.6	0.92		0.99
121-180	0.33	0.05	1		0.92	121-180	0.33	0.6	0.88		0.92
181-240	0.04	0	1		1	181-240	0.03	0.6	0.83		0.34
241-300	0.15	0.01	1		1	241-300	0.15	0.6	0.77		0.6
301-360	0.01	0	1		1	301-360	0.08	0.6	0.58		0.82
Global (0-360)	0.91	0	0.95		1	Global (0-360)	0.91	0.6	0.97		0.86
1.85 + 1.5 mM CaCO₃					1.85 + 1.5 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.67	0.1	0.86		0.88	0-60	0.67	0.6	1		0.61
61-120	0	0.01	0.98		1	61-120	0	0.6	0.98		0.03
121-180	0.65	0.19	1		1	121-180	0.65	0.6	0.94		0.88
181-240	0.37	0.06	0.99		1	181-240	0.37	0.6	0.88		0.73
241-300	0	0	1		1	241-300	0	0.6	1		0
301-360	0.1	0.1	0.99		0.99	301-360	0.1	0.6	0.88		0.39
Global (0-360)	0.92	0.02	0.93		0.96	Global (0-360)	0.92	0.6	0.99		0.81
1.85 + 3 mM CaCO₃					1.85 + 3 mM CaCO₃						
Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante	Intervalo evaluado (min)	Mecanismo de Bloqueo (regresión lineal)				Capa taponante
	Intermedio	Completo	Estándar				Intermedio	Completo	Estándar		
0-60	0.55	0	0.83		0.94	0-60	0.46	0.6	0.99		0.55
61-120	0.78	0	0.97		0.99	61-120	0.73	0.6	0.98		0.84
121-180	0.14	0	0.99		0.99	121-180	0.27	0.6	1		0.29
181-240	0.11	0	0.92		1	181-240	0.11	0.6	0.95		0.26
241-300	0.14	0.11	1		1	241-300	0	0.6	1		0
301-360	0.34	0.03	0.99		0.99	301-360	0.42	0.6	0.74		0.89
Global (0-360)	0.71	0	0.93		0.95	Global (0-360)	0.72	0.6	0.99		0.69

3. Masa específica de membrana

Condición Blanco						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.65	0.52307692	0.33230769	0.01348846	0.04098707	40.98706502
DEVEST	0.16309506	0.14228898	0.08543103	0.00384503	0.00826204	8.262041389
0.42						
PROM	0.53076923	0.51923077	0.275	0.00990385	0.03622821	36.22820513
DEVEST	0.0617688	0.04914656	0.03535534	0.00181934	0.00621987	6.21986561
0.75						
PROM	0.56153846	0.50384615	0.28576923	0.01108462	0.0387329	38.73289835
DEVEST	0.10228166	0.0870897	0.08237345	0.00356356	0.00436001	4.360005134
1.49						
PROM	0.58461538	0.51923077	0.30461538	0.01193077	0.03977604	39.77604221
DEVEST	0.08338972	0.0800961	0.06964084	0.00246848	0.00628864	6.288638365
1.85						
PROM	0.55384615	0.55576923	0.30980769	0.01162308	0.03826412	38.26412476
DEVEST	0.08114564	0.12027213	0.08839096	0.00306794	0.00571298	5.712982765

Condición CaCO ₃ = 0.5 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.51153846	0.53076923	0.27230769	0.01048846	0.03900641	39.00641026
DEVEST	0.09930528	0.0928191	0.07134747	0.00284174	0.00653646	6.536459122
0.42						
PROM	0.47307692	0.53461538	0.25	0.00936154	0.03789019	37.8901862
DEVEST	0.10791735	0.08458041	0.05851496	0.00211964	0.00545916	5.459163457
0.75						
PROM	0.52307692	0.52692308	0.27038462	0.00986923	0.03679994	36.79993895
DEVEST	0.1210213	0.09190296	0.05517106	0.00214528	0.00536365	5.363645445
1.49						
PROM	0.52692308	0.48846154	0.25576923	0.00998462	0.03911923	39.11923077
DEVEST	0.07243034	0.06528046	0.04196885	0.00208609	0.00612931	6.12931153
1.85						
PROM	0.53461538	0.54230769	0.29076923	0.01113077	0.03888707	38.88707265
DEVEST	0.11293293	0.07027419	0.07698951	0.00269722	0.00640078	6.40077875

Condición CaCO ₃ = 1.5 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.51153846	0.53076923	0.27230769	0.01048846	0.03900641	39.00641026
DEVEST	0.09930528	0.0928191	0.07134747	0.00284174	0.00653646	6.536459122
0.42						
PROM	0.47307692	0.53461538	0.25	0.00936154	0.03789019	37.8901862
DEVEST	0.10791735	0.08458041	0.05851496	0.00211964	0.00545916	5.459163457
0.75						
PROM	0.52307692	0.52692308	0.27038462	0.00986923	0.03679994	36.79993895
DEVEST	0.1210213	0.09190296	0.05517106	0.00214528	0.00536365	5.363645445
1.49						
PROM	0.52692308	0.48846154	0.25576923	0.00998462	0.03911923	39.11923077
DEVEST	0.07243034	0.06528046	0.04196885	0.00208609	0.00612931	6.12931153
1.85						
PROM	0.53461538	0.54230769	0.29076923	0.01113077	0.03888707	38.88707265
DEVEST	0.11293293	0.07027419	0.07698951	0.00269722	0.00640078	6.40077875

Condición CaCO ₃ = 3 mM						
membrana limpia	base (cm)	altura (cm)	área (cm ²)	masa (g)	MEM (g/cm ²)	MEM (mgcm ⁻²)
PROM	0.57857143	0.46428571	0.26785714	0.00961429	0.03610913	36.10912698
DEVEST	0.04258153	0.06333237	0.03745327	0.00124521	0.00375907	3.759072348
0.25						
PROM	0.57307692	0.62115385	0.35634615	0.01294615	0.03692033	36.92032967
DEVEST	0.11851647	0.09074478	0.09342974	0.00310667	0.005212	5.212004849
0.42						
PROM	0.56730769	0.56538462	0.31961538	0.01140769	0.0369021	36.9021
DEVEST	0.07608194	0.06894814	0.05094945	0.00174995	0.00347952	3.479523186
0.75						
PROM	0.55769231	0.52884615	0.29673077	0.01141538	0.03881653	38.81652792
DEVEST	0.06433088	0.06659291	0.05998237	0.00231822	0.00552721	5.527210201
1.49						
PROM	0.55384615	0.59230769	0.32269231	0.01173846	0.03718187	37.18186813
DEVEST	0.12076678	0.11974332	0.07427289	0.00242999	0.00675378	6.753782186
1.85						
PROM	0.55769231	0.56153846	0.31269231	0.01210385	0.03941102	39.41101954
DEVEST	0.08566482	0.0803837	0.06122468	0.00213981	0.00688161	6.88161329

4. Agua residual sintética

DQO soluble de 350 ± 10 mg/L

pH: 7.0 ± 0.3

glucosa: 200 mg/L

NH₄Cl: 81.2 mg/L,

peptona 100 mg/L

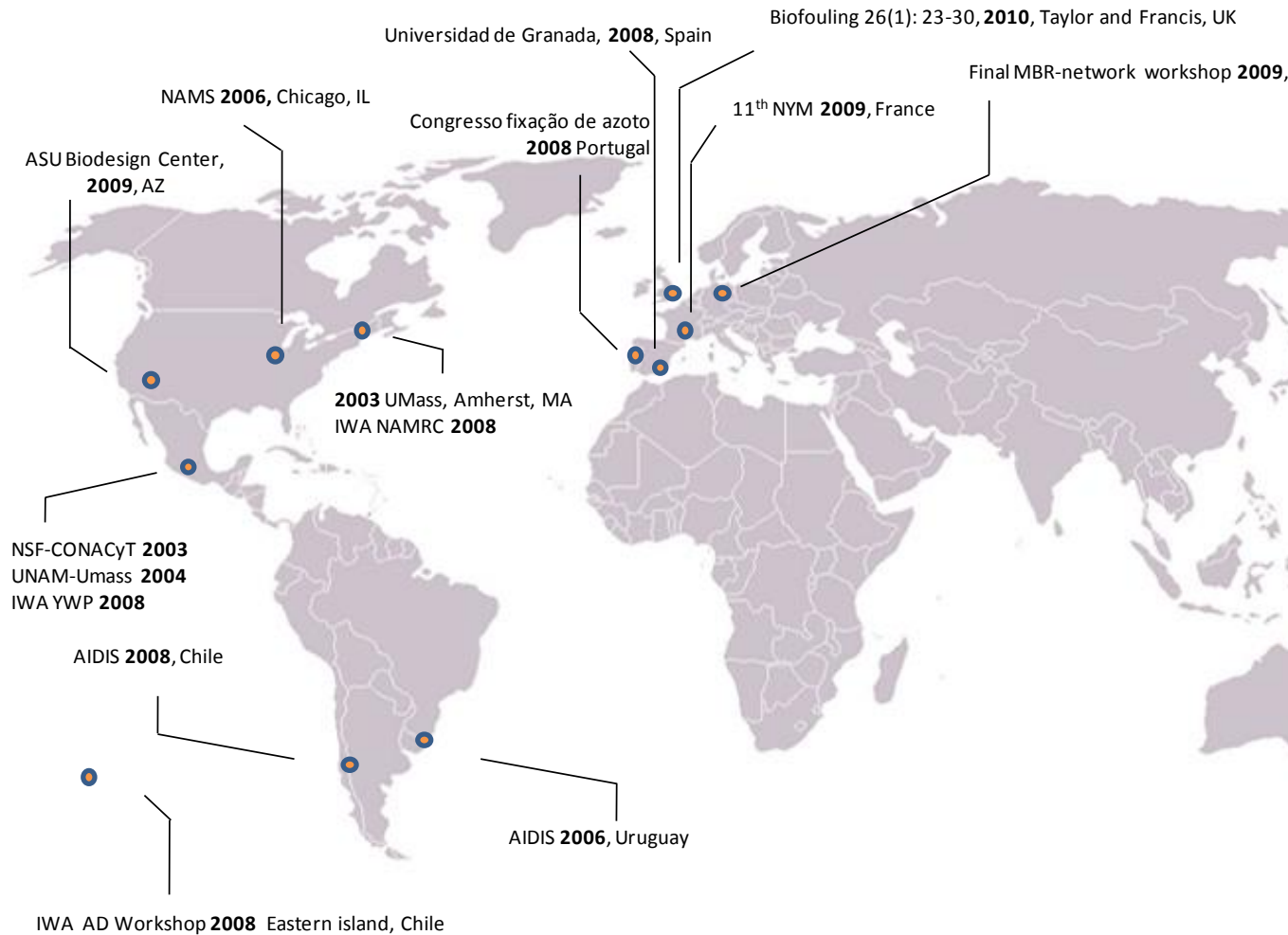
CaCl₂.6H₂O: 37 mg/L

MgSO₄.7H₂O: 115 mg/L

FeCl₃.6H₂O: 24 mg/L

NaHCO₃: 270 mg/L

C.Trayectoria del proyecto BRAM en IINGEN



Trabajo técnicos y publicaciones

1. Ergas S. Morgan-Sagastume JM. Switzenbaum M. Noyola A. (2003) Anaerobic Membrane Bioreactors for Treatment and Reclamation of Domestic Wastewater. **NSF-CONACyT Collaborative research.**
2. Herrera-Robledo M*. Morgan-Sagastume JM. Ergas S. Noyola A. (2006). Tratamiento de agua residual municipal con bioreactores UASB con membrana: Efectividad de remoción y taponamiento en operación a largo plazo. **PONENCIA ORAL. Memorias del XV Congreso FEMISCA**, Guadalajara, México.
3. Cid-León DM*. Morgan-Sagastume JM. Ergas S. Noyola A. (2006). Tratamiento de agua residual municipal con bioreactores anaerobios con membrana a escala piloto. **PONENCIA ORAL. Memorias del XV Congreso FEMISCA**, Guadalajara, México.
4. Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM*. Ergas S. Noyola A. (2006). Municipal wastewater treatment using UASB reactor attached with a membrane

- module: biofouling and efficiency, **PONENCIA ORAL**, *Proceedings of North American Membrane Society annual meeting (NAMS)*, Mayo 12-17, Chicago IL, USA
5. Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM*. Ergas S. Noyola A. (2006). Tratamiento de aguas municipales con un reactor UASB acoplado a membrana: efectividad y taponamiento. **Memorias del XXX Congreso de la Asociación interamericana de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales (AIDIS)**, Punta del Este, Uruguay.
 6. Cid-León DM. Morgan-Sagastume JM*. Ergas S. Noyola A. (2006). Tratamiento de agua residual municipal con bioreactores anaerobios con membrana a escala piloto. **PONENCIA ORAL. Memorias del XXX Congreso de la Asociación interamericana de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales (AIDIS)**, Punta del Este, Uruguay.
 7. Herrera-Robledo Miguel (2007). BRAM: Efectividad de remoción de contaminantes y caracterización de los fenómenos de taponamiento. **TESIS, Maestría en Ciencias Bioquímicas**, IINGEN-UNAM.
 8. Noyola A. Cid-León DM. Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM. (2007). Tratamiento de agua residual municipal mediante un bioreactor anaerobio con membrana. *Revista de ACODAL*.
 9. Cid-León DM. (2007). Tratamiento de agua residual municipal con bioreactores anaerobios con membrana a escala piloto. **TESIS, Maestría en Ingeniería Ambiental**. IINGEN-UNAM.
 10. Herrera-Robledo M. Sierra-Palacios E. Morgan-Sagastume JM. Noyola A. (2007a). Caracterización del taponamiento en bioreactores anaerobios con membrana, **CARTEL**, XII Congreso de la Sociedad Mexicana de Bioquímica y Biotecnología, Morelia, México.
 11. Herrera-Robledo M. (2007b). Aplicación de técnicas modernas de análisis instrumental al estudio de bioreactores con membrana. **TALLER**. XII Congreso de la Sociedad Mexicana de Bioquímica y Biotecnología, Morelia, México.
 12. Herrera-Robledo M. Calderón K. Morgan-Sagastume JM. Noyola A. (2008a). Advanced autopsy on ultrafiltration membrane unit used to treat anaerobic effluent: biologically induced mineralization in cake layer? **Proceedings of the 1st IWA Mexico National Young water professional conference**, pp 225-229, México DF, Abril 9-11, (ISBN: 978-970-32-5515-3).
 13. Calderón K, Cabirol N, González López JG y Noyola A (2008), Caracterización molecular de la película taponante en membranas acopladas a un reactor anaerobio, *Memorias del I Congresso Luso-Espanhol de fixação de azoto*, Estoril, Portugal.
 14. Bahena JA, M. L. Salazar, R. Briones, J.M. Morgan, A. Noyola (2008), Tratamiento de agua residual mediante un arreglo de membranas: Comparación del permeado entre un efluente tratado biológicamente y el permeado de agua residual cruda, *Memorias (CD) del XVI Congreso FEMISCA*, México DF.
 15. Herrera-Robledo M. Calderón K. Morgan-Sagastume JM. Noyola A. (2008b). Characterization of some physical and biological structures in a fouling layer developed in anaerobic membrane bioreactor. **Proceedings of the IWA North American Membrane Research Conference (CD)**; 2008 August 10-13; Amherst MA, USA Amherst: University of Massachusetts, Amherst.

16. Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM. Castaño V. Noyola A. (2008c). Hipótesis de colapso-compresión como propuesta para comprender el taponamiento en BRAM. *Memorias del XXXI Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y ciencias ambientales -AIDIS- (CD)*. Santiago, Chile, Octubre 12-15.
17. Calderon K, Cabirol N, Rodelas G, González-López J, Noyola A. (2008a). Cake layer molecular characterization on tubular membranes coupled to anaerobic reactor, **Proceedings** of the IWA Latin American Symposium on Anaerobic digestion (CD); 2008 October 18-19; Eastern Island, Chile. Valparaiso (Chile): University of Valparaiso.
18. Herrera-Robledo M. Calderón K. Morgan-Sagastume JM. Noyola A (2009a). Toward a biofouling description in a sidestream AnMBR treating municipal wastewater: advanced autopsies on UF modules. *Book of proceedings of "Final MBR-network workshop: Salient outcomes of the european R&D projects on MBR technology"* Lesjan B and Leiknes T (Eds.), pp 129-130, Marzo 31-abril 1, Ed. Druckmuck, Berlín, Alemania (ISBN: 978-3-9811684-5-7).
19. Calderón K. (2009a). Caracterización de la biopelícula taponante en membranas acopladas a un bioreactor anaerobio. *TESIS, Maestría en Ciencias Bioquímicas, IINGEN-UNAM*.
20. Calderón K. Krajmalnick-Brown R. Noyola A. (2009b) Análisis de la microbiota taponante en membranas de UF acopladas a un reactor anaerobio tipo UASB, **CARTEL**, XII Congreso de la Sociedad Mexicana de Bioquímica y Biotecnología, Morelia, México.
21. Herrera-Robledo M. y Noyola A. (2009b). Approaching biological mineralization concepts to AnMBR fouling. *Proceedings of the 11th Network young membrains (CD)*; 2009 September 3-4, Montpellier, FR, Montpellier: University of Montpellier 2, Montpellier Francia.
22. Herrera-Robledo M. Morgan-Sagastume JM. Noyola A (2010). Biofouling and pollutant removal during long-term operation of an AnMBR treating municipal wastewater. *Biofouling* 26(1): 23-30.
23. Herrera-Robledo M. M. Arenas C. Morgan-Sagastume JM. Salmón, M. Castaño V. Noyola A. (2011, Capítulo 4) Mimicking biofouling in anaerobic membrane bioreactors. Platform paper, *XII World Congress on Anaerobic Digestion*, Guadalajara, Mexico, November 4th.
24. Herrera-Robledo M. Cid-León DM. Morgan-Sagastume JM. Noyola A (2011, Capítulo 3). Biofouling in anaerobic membrane bioreactors treating municipal sewage, *Purification and Separation technology* (enviado).
25. Herrera-Robledo M. Arenas C. Morgan-Sagastume JM. Noyola A. Castaño V. (2011, Capítulo 5). Chitosan/albumin/CaCO₃ mixtures as mimics of anaerobic effluent fouling: Role of structural EPS-building blocks and cake compressibility. *Chemosphere* (enviado).
26. Herrera-Robledo M. M. Arenas C. Morgan-Sagastume JM. Salmón, M. Castaño V. Noyola A. (2011, Capítulo 4) Mimicking cake layer progression in membrane bioreactors: Biomineralization as biofouling enhancer. *Langmuir* (enviado).
27. Herrera-Robledo M. Noyola A y Castaño V (2011). MBR biofouling as extracellular matrix: a useful combination for materials design. *REVIEW. Biofouling* (en preparación).

D.Lista de Tablas, de Figuras y Abreviaturas

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Mecanismos de bloqueo de poro a presión constante (Le-Clech *et al.*, 2006).

Tabla 1.2. Protocolos de limpieza intensiva recomendados por los fabricantes de BRM (Le-Clech *et al.*, 2006).

Tabla 3.1. Componentes del agua residual, efluente UASB y permeado, Tabla completada a partir de datos de Cid-Léon (2007).

Tabla 3.2. Productos microbianos solubles del efluente anaerobio, agrupados como fracciones de peso molecular. La relación C/P aquí descrita fue la base para establecer algunos fundamentos de los capítulos 4 y 5.

Tabla 3.3. Masa de capa taponante y composición orgánica en membranas taponadas (MT) y parcialmente lavadas (PL).

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas LC/ASB.

Tabla 4.2 Potencial químico y entropía asociadas a las mezclas evaluadas.

Tabla 4.3. Principales características de la unidad de membrana.

Tabla 4.4 Ecuaciones utilizadas para analizar los datos experimentales de *flux* permeado.

Tabla 4.5. Mecanismos de bloqueo de poro imperantes. Aproximación considerando filtración de biopolímeros –A, según Ye *et al.*, 2005- y coloides inorgánicos –B, según Wang & Tarabara, 2008-. Los símbolos ○ y ● indican bloqueo estándar y formación de torta, respectivamente. BI y BC representan bloqueos interno y completo respectivamente.

Tabla 4.6. Tasa de decremento de flux y otras características de la filtración durante el periodo asociado a bloqueo estándar.

Tabla 4.7. Tasa de taponamiento (kPa min^{-1}) asociada a bloqueo estándar

Tabla 4.8. Tasa de pérdida de flux (min^{-1}) asociada a bloqueo estándar.

Tabla 5.1. Mecanismos de bloqueo de poro. Las esferas representan el mejor ajuste a las soluciones propuesta por Ye *et al.* (2005) para bloqueo estándar (\odot) y formación de capa (\bullet). Para consultar las regresiones para cada uno de los cuatro mecanismos de bloqueo, ver el Apéndice de resultados B.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representación gráfica de los cuatro principales mecanismos de bloqueo. (a) Bloqueo completo, (b) bloqueo estándar, (c) Bloqueo intermedio y (d) Capa taponante

Figura 1.2. Estrategia general al inicio de la investigación.

Figura 2.1 Cronología del texto. Los números corresponden a los capítulos.

Figura 3.1. Representación esquemática de la unidad de ultrafiltración del BRAM en la que se muestran las secciones de membrana estudiadas y otros detalles.

Figura 3.2. Distribución de sólidos a lo largo de las membranas evaluadas como masa específica de membrana (MEM): A representa la sección 1 (desde 40 hasta 270 cm de la entrada de la unidad) mientras que B representa a la sección 2 (desde 640 hasta 870 cm de la entrada). Las líneas discontinuas representan la MEM de la membrana sometida a limpieza química extemporánea (25.9 mg cm^{-2}).

Figura 3.3. Las micrografías muestran la superficie de la capa taponante (Sección 2, 757 cm del origen de la línea de ultrafiltración): a) Vista general sobre la superficie (1000X), b) Acercamiento sobre la capa (5000X), c) Colonia microbiana (5000X) y d) Micro análisis sobre la capa taponante (a, b y c fueron tomadas utilizando Stereoscan 440; el microscopio JSM-6060 fue usado para obtener la micrografía d y el reporte EDX). Los resultados de EDX se presentan como porcentajes relativos del área total del espectro EDX).

Figura 3.4. Capa taponante después de limpieza vía NaClO (Sección 2, 757-774 cm del origen de la línea de ultrafiltración): a) Corte transversal (1000X), b) Panorama sobre la superficie mostrando agregados esféricos (1000X), c) Microanálisis puntual sobre las estructuras esféricas y d) Acercamiento sobre ellas (5000X). Todas las micrografías fueron obtenidas mediante el microscopio JSM-6060. Los resultados de EDX se presentan como porcentajes relativos del área total del espectro EDX.

Figura 4.1. BRAM_2: Dispositivo automatizado para evaluación de taponamiento a escala laboratorio.

Figura 4.2. Evolución de flux en la condición LC/ASB = 0.75 con la adición de CaCO_3 . Gráficos similares se obtuvieron en las demás condiciones evaluadas. La zona sombreada corresponde al intervalo de transición. Para mayores detalles ver **Anexo de resultados A**.

Figura 4.3. Evolución de PTM durante la filtración de la mezcla LC/ASB = 0.25 (sin adición de carbonatos). a) Datos experimentales “crudos” de la prueba y b) línea de tendencia de la recta que describe la tasa de taponamiento.

Figura 4.4. Relaciones empíricas entre a) la tasa de taponamiento promedio como función de incrementos en la PTM y b) en relación a la pérdida de flux.

Figura 4.5. Estructura de la capa taponante desarrollada en la densidad de carga más alta. **a**, LC/BSA = 1.85; **b**, 1.85 + 0.5 mM CaCO₃; **c**, 1.85 + 1.5mM CaCO₃; **d**, 1.85 + 3 mM CaCO₃. Las estructuras esféricas menores a 0.5 μm pueden ser relacionadas con matrices vesiculares (MVs) precursoras de mineralización biológica. Las barras representan una micra.

Figura 4.6. a) Masa específica de membrana y b) Flujo remanente después de las pruebas de filtración supra-crítica.

Figura 5.2 a, Resistencia relativa máxima de la capa taponante posterior a los ensayos de filtración escalonada (base: $R_m = 6.89 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$) and **b**, Permeabilidad relativa remanente al final de dichos ensayos con mezclas LC/BSA/CaCO₃ (base: $K_w = 5.89 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$).

Figura 5.3 a, Compresibilidad de torta (n) y **b**, masa específica de membranas posterior a la evaluación de mezclas LC/BSA/CaCO₃ en ensayos de incremento escalonado de PTM. Se incluyen dos datos experimentales con efluentes de reactor UASB a diferentes tiempos de retención hidráulica (4 y 8 horas) y alimentado con agua residual sintética.

Figura 5.4. Relación materia orgánica/materia inorgánica (o/i) en las capas taponantes generadas durante la ultrafiltración de las mezclas de polímeros y carbonato.

Figura 5.5 a, Capa taponante desarrollada al filtrar LC/ASB (1.85) con 0.5 mM CaCO₃. **b**, Acercamiento sobre la capa desarrollada con LC/ASB (1.85) con 1.5 mM CaCO₃, y **c**, Capa taponante durante la evaluación de efluente UASB (TRH = 8 h). La barra de escala representa una micra.

Figura 5.6. Representación esquemática del proceso de formación de sillares estructurales mineralizados al filtrar mezclas LC/BSA/CaCO₃. Detalles en el texto.

Figura E.1 Membrana *antifouling* de nuevo tipo basada en PEGilación (vista en planta).

Abreviaturas:

AMEDEUS: “Accelerate membrane development for urban sewage purification”

ASB: Albúmina sérica bovina

BRAM: Bioreactores anaerobios con membrana

BRM: Bioreactores con membrana

BCM: Bloques constructores mineralizados

BOB: “Boundary-organized biomineralization”

Da: Dalton

EDX: Espectroscopia de rayos X

DCE: Densidad de carga eléctrica

iqs: interacciones de química supramolecular

K: Permeabilidad

K_R : Permeabilidad remanente

LC: Quitosan de bajo peso molecular

m: masa

MEM: Masa específica de membrana

MT: membrana taponada

MIB: Mineralización inducida biológicamente

MV: Matrices vesiculares

n : factor de compresibilidad

NF: Nano filtración

OPE: óxido de poli-etileno
OI: Ósmosis Inversa
Pa: Pascal
PAN: poli-acrilo-nitrilo
PL: Parcialmente lavada
PMS: Productos microbianos solubles
ppm: partes por millón (mg l^{-1}).
PTM: Presión transmembrana
PVDF: Fluoruro de polivinil-di-eno
R_c: Resistencia de torta
R_m: Resistencia de membrana
R_t: Resistencia total
SEM: Microscopia electrónica de barrido
SPE: Sustancias poliméricas extracelulares
SDF: Sólidos disueltos fijos
SDT: Sólidos disueltos totales
SDV: Sólidos disueltos volátiles
ST: Sólidos totales
STF: Sólidos totales fijos
STV: Sólidos totales volátiles
SST: Sólidos suspendidos totales
TGA: termo gravimetría
TRC: Tiempo de retención celular
TRH: Tiempo de retención Hidráulica
UASB: reactor de cama de lodos con flujo ascendente
UF: Ultra filtración