

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Tratamientos avanzados de regeneración de efluentes en la producción de papel

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ruth Ordóñez Sanz

Directores

M^a Ángeles Blanco Suárez
M^a Daphne Hermosilla Redondo

Madrid, 2013

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**TRATAMIENTOS AVANZADOS DE
REGENERACIÓN DE EFLUENTES EN LA
PRODUCCIÓN DE PAPEL**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor
por la Universidad Complutense de Madrid presenta**

Dña. Ruth Ordóñez Sanz

2011

ÁNGELES BLANCO SUÁREZ Y MARÍA DAPHNE HERMOSILLA REDONDO, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA E INVESTIGADOR DOCTOR, RESPECTIVAMENTE, DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

INFORMAN

Que el trabajo de investigación titulado “TRATAMIENTOS AVANZADOS DE REGENERACIÓN DE EFLUENTES EN LA PRODUCCIÓN DE PAPEL”, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid, y constituye la memoria que presenta Dña. Ruth Ordóñez Sanz para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid a 10 de Octubre de 2011

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a la Prof. Ángeles Blanco y al Prof. Carlos Negro toda su ayuda y apoyo prestados durante todos estos años. Gracias por haber estado disponibles en todos los momentos en los que me han surgido problemas o contratiempos, y gracias también por todo lo que me habéis enseñado.

Un recuerdo especial merecen Daphne, Noe y Laura. Sin tí, Daphne, esta tesis doctoral no habría sido lo mismo, te pido disculpas por las horas de sueño que te haya podido quitar. Noe, mi compañera de viajes y demás andanzas, gracias por todo tu apoyo, consejos e historias que hemos compartido durante este tiempo. Laura, parte de esta tesis también es tuya, sin tu ayuda la experimentación no habría sido lo mismo, gracias por estar siempre dispuesta a ayudarme.

Nunca podría olvidarme del Dr. Ignacio San Pío, cuyo apoyo y consejos constantes han sido imprescindibles para poder terminar esta tesis; ni de Luis Rodríguez, por quien siento una gran admiración y a quien doy las gracias por enseñarme a vivir el mundo industrial de una manera tan intensa.

También querría hacer especial mención a los profesores y compañeros del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel y, muy cariñosamente a Rubén y a Ana, con quienes he pasado muy buenos momentos a lo largo de todos estos años, además de haberme ayudado en numerosas ocasiones.

Quisiera agradecer a los proyectos Aquafit4use y Prolipapel la financiación recibida. Sin su apoyo no podría haber hecho la parte experimental de mi investigación.

Deseo acordarme especialmente de la empresa Holmen Paper, ya que ha sido en el laboratorio que la Universidad Complutense tiene en sus instalaciones de Madrid donde he desarrollado mi tesis doctoral. Gracias a todos los trabajadores del laboratorio y del antiguo Dpto. de Desarrollo, quienes desde un principio me acogieron con los brazos abiertos. Mi más sincero agradecimiento a Víctor, Dani, Miguel, Vanessa, Josema y Laura.

Gracias a mi mejor amiga Conchi, quien está a mi lado siempre de manera incondicional. Finalmente, dedico íntegramente esta tesis doctoral a mis padres y a Javi, porque son quienes realmente la han vivido tan intensamente como yo. Muchas gracias por soportar mis malos humores y por ayudarme a tener siempre una sonrisa en la cara.

RESUMEN

La escasez de agua, un aumento exponencial de la población mundial y una legislación ambiental cada vez más estricta, obliga a establecer restricciones severas respecto al consumo de agua industrial. En este sentido, la industria papelera, caracterizada por un consumo intensivo de agua, es uno de los sectores industriales que más esfuerzo está realizando para reducirlo.

Una vez optimizado el uso del agua y los tratamientos de las corrientes internas de proceso, para rentabilizar al máximo el aporte externo de agua de alimentación y reducir a su vez la cantidad de efluente generado, la alternativa más inmediata para alcanzar un mayor cierre de los circuitos es acudir a la regeneración del propio efluente. Sin embargo, con esta medida, el aporte externo de agua de alimentación a la fábrica siempre será necesario, debido a las pérdidas de agua por evaporación, a la disminución de calidad del papel o a problemas en la maquinaria asociados al aumento de contaminación en los circuitos. Otra opción consiste en emplear agua regenerada de origen residual municipal como sustitutivo del agua de alimentación, un recurso de gran atractivo, especialmente en la Comunidad de Madrid.

Por tanto, el objetivo general de esta tesis doctoral es minimizar el consumo de agua de alimentación en la fabricación de papel reciclado, estudiando tanto el reciclaje del efluente como el uso de agua regenerada de origen municipal. El estudio de viabilidad de los distintos tratamientos se ha llevado a cabo considerando aspectos técnicos y económicos, dando gran importancia al ahorro energético.

En primer lugar se ha demostrado mediante pruebas a escala piloto que la combinación de procesos biológicos y de membranas resulta una alternativa técnicamente viable para regenerar efluentes de baja carga orgánica. En concreto, se ha demostrado que mediante un tratamiento basado en una etapa anaerobia, seguida de un biorreactor de membranas y una filtración por ósmosis inversa se puede reutilizar el 20% del efluente de una fábrica de papel 100% reciclado.

Este porcentaje de reutilización está limitado por los altos niveles de sílice que caracterizan a este tipo de efluentes, que afectan negativamente a la recuperación de agua en los sistemas de ósmosis inversa debido a la aparición de incrustaciones irreversibles en las membranas. Para reducir la concentración de sílice en la corriente de alimentación al sistema de ósmosis inversa, se ha evaluado un tratamiento de coagulación/floculación, quedando demostrado que los policloruros de aluminio de alta basicidad (70-85%) permiten obtener reducciones de sílice y DQO del 60 y 50%, respectivamente, lo que permitiría operar a recuperaciones

cercanas al 40% en los sistemas de ósmosis inversa a escala industrial. Se ha demostrado también que la eliminación de sílice está asociada a la estructura de los coágulos formados, puesto que la formación de partículas de morfología cilíndrica favorece su eliminación.

Uno de los inconvenientes, siempre asociado a los tratamientos de ósmosis inversa, es la gestión de las corrientes rechazadas, que en este caso deben ser tratadas para poder cumplir con los límites de vertido actuales de la red de saneamiento de la Comunidad de Madrid. La coagulación con policloruros de aluminio permite reducir de manera significativa la presencia de compuestos refractarios en el efluente, pero aumenta la conductividad. Con la incorporación de una etapa de ablandamiento con cal, posterior a la coagulación, se consiguió reducir la conductividad entre un 45 y un 55%, y la DQO entre un 50 y un 60% en presencia de poliácridamida tanto catiónica como aniónica, permitiendo por tanto el cumplimiento de los límites de vertido.

Para reducir el consumo de agua de alimentación se ha estudiado la sustitución del agua de alimentación que se destina a la preparación de agentes de retención y drenaje, que oscila entre el 10 y el 15% del consumo total de agua en la planta, por agua de diferentes orígenes. Se ha demostrado que la calidad del agua empleada en su preparación afecta significativamente a su funcionamiento. Concretamente, la anionicidad de las aguas (demanda catiónica $> 0,34$ mEq/L) influye negativamente en las poliácridamidas catiónicas, no así en la bentonita, disminuyendo la eficacia de floculación. De manera que siempre que se quiera reutilizar el agua de proceso o el efluente de una fábrica de papel reciclado para preparar poliácridamidas catiónicas es de suma importancia la eliminación de contaminantes aniónicos.

Finalmente, también se ha demostrado a escala piloto que un sistema de membranas multibarrera, basado en una microfiltración o ultrafiltración, seguido de una filtración por ósmosis inversa y una desinfección final por radiación ultravioleta, es una alternativa técnica y económicamente viable para regenerar agua residual de origen municipal y producir un permeado de calidad suficiente como para ser empleado en sustitución del agua de alimentación utilizada en la fabricación de papel. El éxito del sistema de tratamiento propuesto en esta tesis doctoral queda demostrado por la construcción, a manos del Canal de Isabel II, de una planta de regeneración para suministrar agua regenerada a la empresa Holmen Paper Madrid.

LISTADO DE PUBLICACIONES ORIGINALES

- [I] **R. Ordóñez**, D. Hermosilla, I. San Pío, A. Blanco. Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill. *Water Science and Technology*, 62 (7), 2010, pp 1694-1703.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20935390>
- [II] **R. Ordóñez**, A. Moral, D. Hermosilla, A. Blanco. Combining coagulation, softening and flocculation to dispose reverse osmosis retentates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (3), 2012, pp 926-933.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12000548>
- [III] D. Hermosilla, **R. Ordóñez**, L. Blanco, E. Fuente, A. Blanco. pH and particle structure effect on silica removal by coagulation. *Chemical Engineering and Technology*, 35 (9), 2012, pp 1632-1640.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.201100527/abstract>
- [IV] **R. Ordóñez**, D. Hermosilla, E. Fuente, A. Blanco. Influence of water quality on the efficiency of retention aids systems for the paper industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (23), 2009, pp 10247–10252.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9010029>
- [V] **R. Ordóñez**, D. Hermosilla, N. Merayo, A. Blanco. Reviewing the application of multi-barrier membrane filtration technologies to reclaim municipal wastewater for industrial water use. Aceptado en *Separation and Purification Reviews*.
- [VI] **R. Ordóñez**, D. Hermosilla, I. San Pío, A. Blanco. Evaluation of MF and UF as pretreatments for RO membranes to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill. *Chemical and Engineering Journal*, 166 (1), 2010, pp 88-98.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710009368>

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Consumos de agua en la industria papelera	1
1.1.1. Calidad del agua en la fabricación de papel destintado	2
1.1.2. Circuitos de agua en la fabricación de papel destintado	4
1.2. Fuentes alternativas de agua de alimentación	6
1.3. Tecnologías de regeneración de efluentes	7
1.3.1. Tratamientos físico-químicos: coagulación/floculación.....	9
1.3.2. Procesos biológicos	10
1.3.3. Filtración por membranas	14
1.3.3.1. Módulos de membranas.....	15
1.3.3.2. Sistemas y modos de operación de las membranas.....	16
1.3.3.3. Bioreactores de membrana	17
1.3.3.4. Ensuciamiento	19
1.3.4. Desinfección.....	21
1.4. Reutilización de agua en la industria papelera.....	22
1.4.1. Regeneración de efluentes industriales	22
1.4.2. Regeneración de efluentes municipales.....	23
2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	25
3. REGENERACIÓN DEL EFLUENTE DE FÁBRICAS DE PAPEL DESTINTADO.....	27
3.1. Evaluación de la combinación de procesos biológicos y de membranas.....	27
3.1.1. Materiales y métodos.....	27
3.1.1.1. Sistema anaerobio+lodos activos+UF+OI.....	28
3.1.1.2. Sistema anaerobio+BRM+OI.....	30
3.1.2. Resultados y discusión.....	32
3.2. Eficacia de la precipitación química para el tratamiento de los rechazos generados en los sistemas de OI	39
3.2.1. Materiales y métodos.....	40
3.2.2. Resultados y discusión.....	43

3.3. Eficacia de la precipitación química para minimizar el impacto de las incrustaciones de sílice en las membranas de OI.....	52
3.3.1. Materiales y métodos.....	53
3.3.2. Resultados y discusión.....	55
3.4. Influencia de la calidad del agua en los aditivos de retención y drenaje.....	65
3.4.1. Materiales y métodos.....	66
3.4.2. Resultados y discusión.....	68
4. EVALUACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL MUNICIPAL.....	74
4.1. Configuración del tren de pilotaje	76
4.1.1. Microfiltración.....	76
4.1.2. Ultrafiltración sumergida con membranas en espiral (S-UF _A).....	78
4.1.3. Ultrafiltración sumergida con membranas de fibra hueca (S-UF _B).....	79
4.1.4. Ósmosis inversa	79
4.1.5. Desinfección química.....	80
4.2. Caracterización analítica del agua.....	81
4.3. Planificación de las pruebas en planta piloto.....	81
4.4. Resultados y discusión	82
4.4.1. Calidad del efluente del tratamiento terciario	82
4.4.2. Comportamiento de los pretratamientos	85
4.4.3. Comparativa de los pretratamientos.....	91
4.4.4. Comportamiento de los sistemas de OI.....	92
4.4.5. Autopsias de las membranas de OI.....	96
4.4.6. Protocolos de limpieza óptimos para las membranas de OI.....	97
4.4.7. Recomendaciones para operadores de sistemas de membranas.....	98
5. CONCLUSIONES	100
6. RECOMENDACIONES	104
7. BIBLIOGRAFÍA	105
8. ANEXO 1: VARIABLES DE OPERACIÓN	123

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural indispensable para la actividad humana que está directamente relacionado con aspectos económicos, así como de salud y de seguridad (*Banks, 2006*). Hoy en día la escasez mundial de agua afecta a la calidad y a la disponibilidad de este recurso natural y es una de las mayores amenazas para el desarrollo sostenible de algunas regiones.

La importancia del consumo de agua para usos industriales es relativa y depende de las condiciones de cada región. A nivel mundial el consumo con fines industriales es el 25% del consumo total (*Judd y Jefferson, 2005*), sin embargo estos valores varían dependiendo del país, mientras que en E.E.U.U, Singapur y Alemania los porcentajes de agua de alimentación destinada a la industria son del 45%, 51% y 69%, respectivamente, en España son del 6,8% (*Rodríguez y col., 2007*).

Los sectores industriales que más agua consumen son: alimentario y de bebidas, papel y cartón, textil, químico, petroquímico y metalúrgico; siendo el agua destinada a refrigeración la que supone un porcentaje más elevado con respecto al consumo global, concretamente alrededor de un 50% (*Grobicki, 2008*).

Durante los últimos años, la mayor parte de las empresas pertenecientes a estos sectores se han esforzado en la reducción del consumo específico de agua de alimentación y en la búsqueda de fuentes alternativas de agua. Concretamente, esta tesis doctoral se centra en la industria papelera y en su compromiso con la reducción del consumo de agua de alimentación, ya sea mediante la regeneración y reutilización de sus efluentes o a través de la búsqueda de fuentes alternativas de agua. Los efluentes estudiados se han tomado de la empresa Holmen Paper Madrid debido al alto cierre de los circuitos de agua que tiene.

1.1. Consumos de agua en la industria papelera

El volumen de agua de alimentación que consume la industria papelera se reduce año tras año. A principios del s. XX, el consumo medio de agua era de 600 m³/t de pasta y papel fabricados (*USEPA, 2004*), en el año 1990 descendió a 100 m³/t, situándose en 60 m³/t en el año 2009 (*CEPI, 2010*). Este consumo específico es altamente dependiente no sólo del tipo de producto fabricado, sino también, de la antigüedad de la fábrica, tal y como muestra la **Figura 1** para papel y cartón procedente de fibras recuperadas (*IPPC, 2010*).

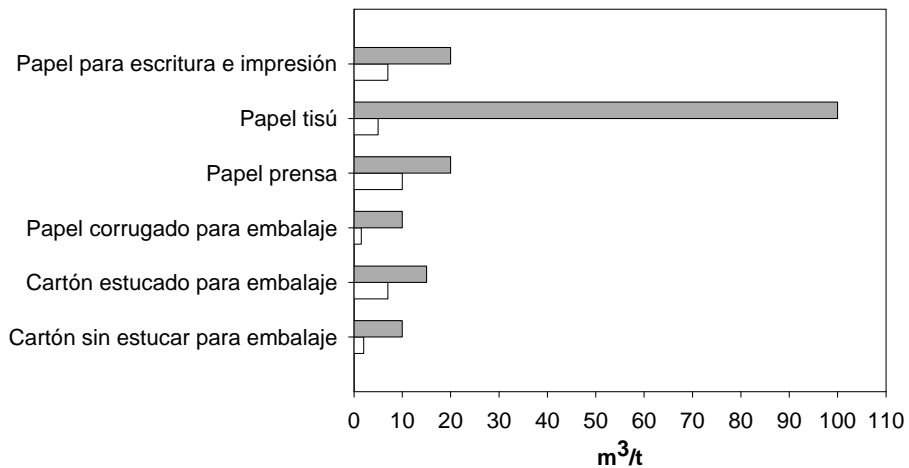


Figura 1. Valores máximo y mínimo de consumo de agua de alimentación, por tonelada de producto, en función del tipo de papel fabricado a partir de fibra recuperada.

El agua de alimentación se emplea como agente de dispersión y transporte de la suspensión de fibras y aditivos a lo largo de todas las etapas del proceso productivo, desde la etapa de pulpado hasta la de formación. Por otro lado, el agua también se usa como fluido de intercambio de calor en torres de refrigeración y calderas, como cierre hidráulico en bombas de vacío o circulación de impulsión, así como en los rociadores de alta y baja presión (*Negro, 1995; IPPC, 2010*). Dependiendo del tipo de papel producido, el volumen de agua consumido en cada una de las operaciones anteriores varía. Por ejemplo, en la fabricación de papel prensa el agua de alimentación se distribuye entre los sistemas de refrigeración (37%), los cierres hidráulicos (22%), los rociadores de máquina (19%), la dilución/preparación de productos químicos (11%) y otras operaciones como el lavado de equipos (11%) (*Judd y Jefferson, 2005*).

1.1.1. Calidad del agua en la fabricación de papel destintado

Dependiendo de la aplicación y del tipo de papel producido, el agua de proceso debe cumplir ciertos requisitos fisico-químicos, ya sean legales o impuestos por los suministradores de equipos, que en algunas ocasiones, pueden resultar incluso más estrictos que los establecidos por la propia legislación. La **Tabla 1** resume los límites de calidad que el agua de alimentación debe cumplir para la fabricación de papel reciclado.

Tabla 1. Calidad mínima del agua de alimentación requerida para la fabricación de papel reciclado.

PARÁMETRO	VALOR
T, °C	-
pH	6,5-7,5
SST, mg/L	<5
SDT, mg/L	<300
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$	<500
Turbidez, NTU	-
Color, ud. Pt-Co	<30
DQO, mg/L	<5
Dureza, mgCaCO_3/L	<200
Alcalinidad, mgCaCO_3/L	<100
Si, mgSiO_2/L	<5
Al, mg/L	0,1
Fe, mg/L	<0,1
Mn, mg/L	<0,05
Ca, mg/L	<60
Mg, mg/L	<15
SO_4 , mg/L	<100
Cl, mg/L	<50
Cu, mg/L	<0,001

Algunas de las características más importantes de calidad del agua que deben ser controladas son: la dureza, la alcalinidad, la presencia de metales, el contenido en sulfatos y cloruros, la turbidez, la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno (DBO_5), el carbono orgánico total (COT) y la demanda catiónica (DC). Los dos primeros parámetros requieren seguimiento para evitar la formación de agregados de calcio y coloides (de naturaleza orgánica) en la suspensión de pasta, o para reducir el riesgo de precipitación de CaCO_3 u otros tipos de sales. Los metales como el Fe, Al o Mn, así como las altas concentraciones de cloruros, son altamente corrosivos, y en el caso de los sulfatos son problemáticos por el riesgo de formación de incrustaciones y problemas de olor (Hubbe 2007a,b). Por otro lado, la turbidez, la DQO, la DBO_5 , el COT y la DC son medidas directas de la materia disuelta y coloidal (MDC) orgánica presente en las aguas. La materia orgánica que se acumula en las aguas de proceso

es de naturaleza aniónica (*Bobacka y Eklund, 1999*), de manera que puede afectar a los sistemas catiónicos de retención y drenaje, provocando su neutralización y la consecuente pérdida de eficacia (**PUBLICACIÓN IV**). La materia orgánica también sirve de fuente de alimento para el crecimiento de microorganismos, formación de biopelículas y depósitos de naturaleza adherente, que pueden llegar a obstruir equipos, rociadores y telas de formación (*Lacorte y col., 2003*).

1.1.2. Circuitos de agua en la fabricación de papel destintado

La mayor parte de las fábricas de papel recuperado están integradas con la fabricación de pasta. En la **Figura 2** se muestra un esquema general y simplificado de las etapas más habituales en una fábrica de papeles gráficos de bajo valor añadido, como el papel prensa o el papel estucado ligero. La configuración concreta de las etapas de proceso puede variar significativamente de una fábrica a otra, así como el número de lazos de agua, que puede variar desde uno hasta tres, dependiendo de la calidad requerida en la pasta (*Miranda, 2008*).

La línea de destintado suele dividirse en dos circuitos de agua separados para impedir que los contaminantes acompañen a la pasta a lo largo del proceso. Todas las aguas de proceso son clarificadas en distintos puntos mediante el uso de filtros de discos y equipos de flotación por aire disuelto (FAD), que permiten la separación de aguas más o menos contaminadas y su reutilización posterior en función del nivel de calidad exigido en el punto de uso. Mediante la utilización de filtros de discos y prensas tornillo, la pasta se espesa y así se evita que los contaminantes pasen a la zona de la máquina. Aunque no se representa en la **Figura 2**, los filtros de discos del proceso de destintado generan aguas de dos calidades, denominadas filtrado turbio y filtrado claro, siendo ambos reutilizados en el proceso, como por ejemplo en la dilución del papel recuperado utilizado como materia prima para la producción de pasta, en el caso del filtrado turbio o, en el caso del filtrado claro, en los rociadores de las células de flotación para romper las espumas.

En la máquina de papel las aguas blancas obtenidas en la parte húmeda también son depuradas mediante filtros de discos y sistemas de FAD obteniéndose tres tipos de agua: turbia, clara y superclara. Las aguas claras y superclaras se emplean en distintos puntos de la máquina de papel, incluyendo diversos rociadores de la parte húmeda, y para la dilución de productos químicos. De este modo no sólo se ahorra agua sino también energía, ya que el agua de proceso está a una temperatura significativamente superior (50-55°C) que la del agua de

alimentación (15-20°C).

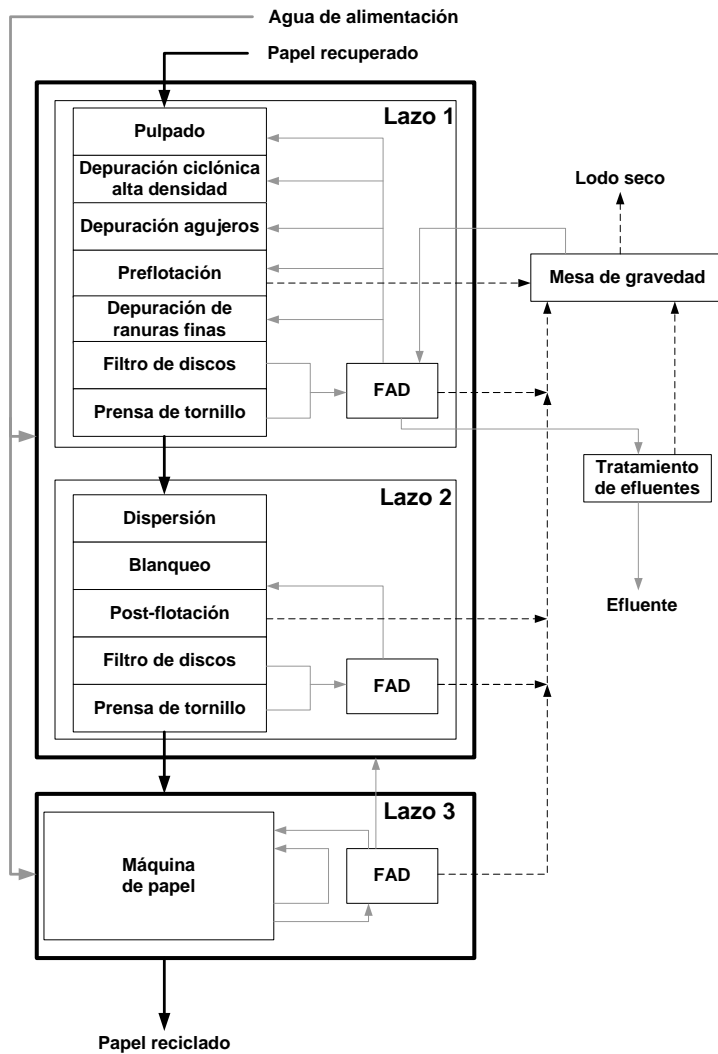


Figura 2. Esquema simplificado de los circuitos de agua en una fábrica de papel reciclado.

1.2. Fuentes alternativas de agua de alimentación

Aunque la recirculación y reutilización (previo tratamiento) de las corrientes de proceso conlleva una disminución del consumo de agua, el cierre total de los circuitos es inviable por la progresiva acumulación de contaminantes (*Miranda y col., 2009*); además, un aporte de agua de alimentación siempre será necesario para compensar las pérdidas que, por evaporación, se producen a lo largo del proceso de producción.

Normalmente, los recursos empleados para satisfacer la demanda de agua de alimentación han sido las aguas superficiales y subterráneas. Sin embargo, en ocasiones existen diversas circunstancias que limitan el acceso a estos recursos convencionales, como son: i) la explotación casi total de los recursos de aguas superficiales y subterráneas existentes; ii) las dificultades crecientes para transferir recursos de agua entre cuencas; iii) las demandas crecientes para el mantenimiento de caudales mínimos en los cursos de agua; iv) la escasez de agua en climas secos (*Salgot y Folch, 2006*). Como consecuencia y en cumplimiento de la Directiva Marco Europea del Agua (*Directiva 2000/60/CE*), surge la necesidad de buscar fuentes alternativas de agua de alimentación que puedan ser utilizadas en las etapas más exigentes del proceso de producción.

En las áreas no costeras, el incremento del tratamiento de aguas residuales municipales para su reutilización como agua de riego, agua potable indirecta y agua industrial directa, se ha convertido en un medio atractivo para optimizar los suministros de agua existentes (*Iglesias, 2005*). El proceso de tratamiento necesario para que un agua depurada pueda ser reutilizada se denomina generalmente **regeneración** y el resultado de dicho proceso **agua regenerada**. Así, la regeneración de un agua consiste en devolverle, parcial o totalmente, el nivel de calidad que tenía antes de ser utilizada (*Mujeriego, 2002; RD 1620/2007*).

La principal característica de las aguas residuales municipales es que después de un tratamiento secundario convencional contienen una elevada concentración de contaminantes químicos y microbiológicos, lo que puede suponer un riesgo potencial para la salud humana y, en consecuencia, siempre que no sean sometidas posteriormente a tratamientos avanzados, no serán adecuadas para determinados usos. Normalmente, los patógenos presentes en las aguas depuradas son bacterias, virus, protozoos y helmintos (*Toze, 1997; Toze, 2006*). Entre los contaminantes químicos cabe destacar los aerosoles y los compuestos orgánicos persistentes (*Sirivedhin y Gray, 2005*).

La legislación española sobre la reutilización de aguas depuradas (*RD 1620/2007*) no establece requisitos de tratamiento mínimos para el agua residual en función de su uso posterior, como sí lo hacen la legislación de E.E.U.U. (*USEPA, 2004*) o la de Australia (*Australian Guidelines, 2006*), pero sí fija límites para el contenido en nemátodos intestinales, *Escherichia Coli*, *Legionella*, sólidos en suspensión y turbidez para las diferentes aplicaciones industriales.

1.3. Tecnologías de regeneración de efluentes

Una manera de afrontar los inconvenientes del cierre de circuitos en la industria es introducir procesos ‘riñón’ dentro del circuito. Existen diversas tecnologías para eliminar la materia orgánica e inorgánica presente en las aguas de proceso, sin embargo, no todas ellas son igual de eficaces para eliminar los distintos contaminantes. Por lo general, los tratamientos biológicos (aerobios y anaerobios), ya sea de forma individual o combinada, son los más empleados para eliminar la materia orgánica, sin embargo, para la eliminación de materia inorgánica suele recurrirse a procesos de filtración de membranas.

En el caso del agua residual municipal regenerada, dependiendo del uso que se le quiera dar a la misma y en función, a su vez, del grado de exposición al que esté sometido el ser humano (dado los riesgos asociados ya comentados en el apartado 1.2), las técnicas de regeneración deben ser más o menos estrictas, especialmente desde el punto de vista microbiológico.

El tratamiento terciario más empleado es el definido por el “Título 22 Californiano” (*California Code of Regulations, 1998*) para riego no restringido, pero que también se aplica en la industria en los sistemas de refrigeración (*Francis y col., 1996*). Se basa en un proceso de coagulación/floculación, sedimentación, filtración y desinfección del efluente secundario. El éxito de este sistema se refleja en las más de 400 instalaciones en E.E.U.U. y alrededor de 300 en Oceanía que se encontraban en operación en 2004 (*Bixio y Wintgens, 2006*).

Los procesos de membrana se emplean para tratar un efluente secundario/terciario, con el objeto de alcanzar un agua de elevada calidad (*Wintgens y col., 2005*), reconociéndose en la actualidad como sistemas multi-barrera cuando varios de ellos se disponen en serie.

Otra alternativa para el tratamiento de efluentes es la electrodiálisis inversa

(EDI), ampliamente utilizada en desalación de aguas de mar y salobres (Allison, 2008). Consiste en un proceso electroquímico en el que los iones migran de forma selectiva a través de una membrana semipermeable como resultado de las fuerzas de atracción producidas por dos electrodos cargados (Brunner, 1990). Sin embargo, esta técnica no es útil para el tratamiento de efluentes con elevada carga microbiana y compuestos orgánicos solubles, puesto que se limita a la eliminación de partículas cargadas (Bailey y col., 1974).

La evaporación o destilación es una de las técnicas de depuración más antigua. Es un tratamiento muy efectivo para la eliminación de compuestos metálicos (Fe y Pb), nitratos, calcio, magnesio, sólidos en suspensión, virus y bacterias. La eficacia de eliminación de los compuestos orgánicos dependerá de sus solubilidades y de sus puntos de ebullición. Es decir, aquellos compuestos orgánicos que tengan puntos de ebullición superiores al del agua, serán eliminados, como es el caso de algunos pesticidas, sin embargo, compuestos aromáticos como el benceno y el tolueno estarán también presentes con el agua evaporada y, por tanto, en el condensado final (Kamrin y col., 1990).

La **Figura 3** representa de forma cualitativa los rendimientos de eliminación de los sólidos en suspensión, DQO, sales y bacterias dependiendo del tratamiento aplicado. Puede verse cómo con los tratamientos de membranas y de evaporación, se consigue una depuración más completa de las aguas.

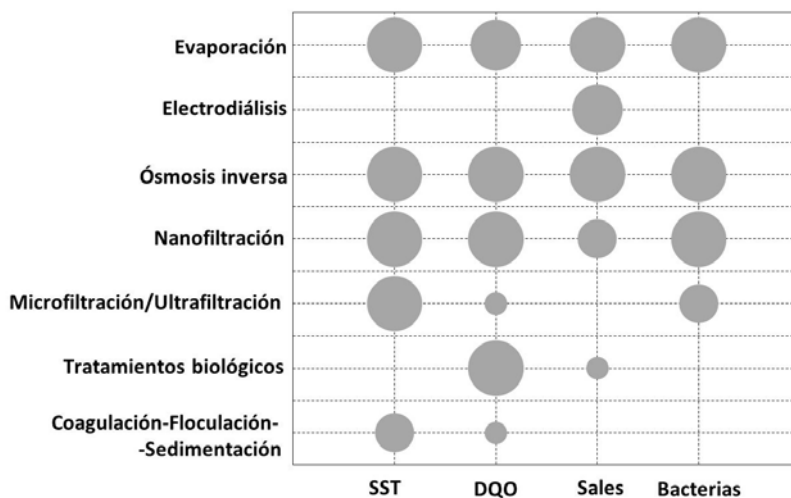


Figura 3. Representación cualitativa de los rendimientos de eliminación de contaminantes en función del tratamiento aplicado.

1.3.1. Tratamientos físico-químicos: coagulación/floculación

Una gran parte de las impurezas existentes en el agua residual son de naturaleza coloidal (0.001-1 μm) con carga negativa, de difícil sedimentación. La partícula coloidal cargada tiene un cierto potencial eléctrico con respecto a la solución neutra en la que se halla, potencial que decrece desde el centro eléctrico de la partícula hasta una distancia suficiente para que los efectos de la carga sean inapreciables. Se denomina entonces **coagulación** al proceso de adición de un coagulante para provocar la desestabilización de las partículas coloidales tras eliminar las fuerzas que las mantienen separadas. Se realiza a velocidades de agitación elevadas, variando los tiempos de retención entre 1 y 3 minutos. La **floculación** corresponde a la etapa posterior de agregación de las partículas desestabilizadas para formar flóculos de mayor tamaño y fácilmente decantables (>100 μm). Se consigue aplicando una agitación lenta y prolongada, entre 15 y 30 minutos (Hernández, 1990; Dulekgurgen y col., 2006).

Existen diferentes mecanismos de coagulación-floculación, entre los que destacan la compresión de la doble capa eléctrica, la adsorción y neutralización de cargas, formación de puentes entre las partículas y la coagulación por atrapamiento (Peavy y col., 1985), siendo alguno de ellos objeto de investigación en esta tesis doctoral.

Generalmente, la coagulación se induce con la adición de sales metálicas al medio, como es el caso de los sulfatos o cloruros de hierro y de aluminio. Los polielectrolitos de estructuras diversas (i.e. poliacrilamidas, “chitosan”, polisacáridos o polivinilos), así como las sales de calcio, se emplean también como ayudantes de floculación con el objeto de aumentar la densidad de los flóculos formados y favorecer su sedimentación. La combinación de poliacrilamidas aniónicas con sales metálicas ha resultado ser muy beneficiosa. Los flóculos formados son más grandes y compactos, lo que influye en una reducción importante del tiempo de decantación a la vez que se generan menos lodos (Aguilar y col., 2005; Wong y col., 2006; Zeng y col., 2007). La combinación con poliacrilamidas catiónicas o incluso la sustitución total de las sales metálicas por estas últimas se ha estudiado también en estos últimos años. Ebeling y col. recomendaron en su estudio del año 2005 el tratamiento de efluentes de acuicultura con polímeros catiónicos de bajo peso molecular y elevada densidad de carga. Mientras que para el tratamiento de los efluentes de las fábricas de pasta y papel, Wong y col. (2006) propusieron como floculante más idóneo un polímero catiónico de alto peso molecular y baja densidad de carga. De

todas estas investigaciones se deduce que no existe un coagulante o floculante universal, sino que son altamente dependientes del tipo de agua residual a tratar.

De hecho, de un mismo coagulante pueden requerirse dosis muy distintas en función del agua. Para el tratamiento de agua residual municipal se requieren dosis de alúmina, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, entre 150 y 600 mg/L (Meriç y col., 2002a,b; Delgado y col., 2003), mientras que si el origen es industrial este intervalo es más amplio, entre 250 y 2000 mg/L (Rossini y col., 1999; Selçuk y col., 2004), y si el objetivo es el tratamiento del agua para adaptarla al consumo humano se reduce a valores entre 20 y 60 mg/L (Volk y col., 2000; Rizzo y col., 2005).

1.3.2. Procesos biológicos

Los **digestores anaerobios** se han implantado normalmente como primera etapa de tratamiento cuando se requiere una eliminación elevada de materia orgánica y se quieren compensar los costes asociados al tratamiento biológico. En comparación con los reactores aerobios, generan menor volumen de lodo biológico, reduciéndose así el coste global del tratamiento, y la producción de biogás lleva asociados beneficios económicos (van Haandel y Lettinga, 1994). La eficacia de los reactores anaerobios está asociada tanto a la carga orgánica como a la calidad de la corriente de alimentación. Cargas orgánicas de entre 5 y 15 kgDQO/m³·d son las que presentan mejores rendimientos de eliminación (Bajpai 2000; Saleh y Mahmood, 2003).

Si el agua a tratar contiene concentraciones elevadas de azufre inorgánico (sulfatos y/o sulfitos), como sucede en diversos efluentes de fábricas de papel (Horan y Chen, 1998; Kokkonen y col., 2004), las bacterias sulfato-reductoras del lodo anaerobio pueden estimularse para alcanzar la máxima reducción de sulfatos y sulfitos (Bajpai, 2000). El sulfuro resultante será eliminado con el biogás. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las bacterias sulfato-reductoras y las metanogénicas compiten por los mismos compuestos orgánicos, pudiendo llegar a inhibir la generación de CH_4 (Hao y col., 1996; Hulshoff y col., 1998; Lens y col., 1998). Esta inhibición es susceptible de ocurrir a bajas concentraciones de DQO en relación a la concentración de sulfato, especialmente, cuando la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ es inferior a 7,5 (Bajpai, 2000).

El rendimiento de un reactor anaerobio depende de la temperatura. Por lo general, operar en condiciones mesofílicas (20-45°C) permite una mejor

estabilización del reactor (*van Haandel y Lettinga, 1994; Bajpai, 2000; Luostarinen y col., 2007*). El pH óptimo para estos sistemas se encuentra entre 6,5 y 7,5 (*Cajigas y col., 2005*). Por debajo de 6,5 las bacterias metanogénicas disminuyen su velocidad de crecimiento, siendo este descenso más pronunciado por debajo de 6,0. Por otro lado, aunque estos microorganismos pueden desarrollarse a pH mayor de 7,5, su metabolismo se ralentiza (*Bajpai, 2000*). Normalmente el pH se mantiene en los niveles adecuados gracias a la alcalinidad del agua residual, que se aconseja esté en valores mayores de 1500 mgCaCO₃/L (*Sánchez, 2000*) para garantizar su efecto tampón. No obstante, durante la descomposición de la materia orgánica en el proceso anaerobio también se genera alcalinidad (iones HCO₃⁻).

La capacidad tampón del agua viene dada por el sistema CO₂/HCO₃⁻ y está a su vez relacionada con los AGV. Si la tasa de producción de AGV fuese superior a la velocidad con la que las bacterias metanogénicas los consumen, y no existiese suficiente capacidad tampón, el reactor anaerobio se acidificaría. Por su parte, los AGV también consumen alcalinidad; pero como suele producirse en el intervalo de pH entre 5,75 y 3,75, resulta de poca importancia en la digestión anaerobia. No obstante, según *Ripley y col (1986)* la monitorización de este consumo de alcalinidad es crucial para garantizar la estabilidad de operación de un reactor anaerobio, estableciendo la ecuación [1] para su control. Cuando el cociente de la ecuación [1] es mayor de 0,3 es que se están produciendo perturbaciones dentro del reactor, ya sea porque se están generando más AGV de los que se consumen y están consumiendo alcalinidad, o porque se está perdiendo alcalinidad por otras vías.

$$\frac{\text{Alcalinidad intermedia}}{\text{Alcalinidad parcial}} \leq 0,3 \quad [1]$$

Entendiendo como alcalinidad parcial a la alcalinidad debida a los HCO₃⁻ y resultante de valorar hasta pH 5,75, y como alcalinidad intermedia a la alcalinidad consumida por los AGV y resultante de valorar el agua desde pH 5,75 hasta 4,3.

En el caso de que la alcalinidad presente en el agua residual o producida durante la digestión de la materia orgánica no resultara suficiente, deberá considerarse un aporte externo de alcalinidad con reactivos como: Ca(OH)₂, CaO, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH o NH₄HCO₃) (*de Lemos, 2007*). Asimismo, para garantizar una óptima generación de biomasa deben suministrarse nitrógeno y fósforo como micronutrientes en la proporción adecuada respecto a la carga orgánica de la corriente de alimentación. La proporción aconsejada de DBO₅:N:P

para aguas residuales acidificadas es de 100:5:1 (*Speece, 1996*).

Existen distintas configuraciones de reactores anaerobios, siendo los más conocidos los UASB (“Upflow anaerobic sludge blanket”) o de flujo ascendente, los EGSB (“Expanded granular sludge blanket”) (*Seghezzo y col., 1998*) y los IC (“Internal circulation”). Los primeros reactores **UASB** fueron desarrollados por *Gatze Lettinga y col.* en los años 70 y su éxito reside en un manto denso de lodo en la parte inferior del reactor. Este lodo está formado principalmente por la acumulación de sólidos en suspensión presentes en la corriente de alimentación, y por bacterias en continuo crecimiento. La turbulencia natural inducida por el biogás generado y por la corriente de alimentación, introducida por la parte inferior del reactor, proporciona un buen contacto agua residual-biomasa. La parte superior del reactor dispone de un separador trifásico para permitir la salida del biogás y separar los gránulos del efluente. En estudios realizados por *Man y col.* en 1986 se comprobó que cuando se operaba a temperaturas entre 4 y 20°C se formaban zonas muertas en el reactor, que suponían una reducción de la eficacia. Con el objeto de conseguir una mejor turbulencia y distribución de la corriente de alimentación dentro del reactor surgió el concepto de reactores **EGSB**. Estos reactores se caracterizan por tener una cámara para la recuperación del biogás, una relación altura/diámetro elevada, mayor de 20, y una corriente de recirculación externa del efluente a la entrada del reactor. Los dos últimos factores favorecen una mayor velocidad superficial dentro del reactor, del orden de 5 a 10 m/h (*van der Last y Lettinga, 1992*); mientras que en los reactores UASB oscila entre los 0,5 y 1,5 m/h. Los reactores **IC**, otra modificación de los reactores UASB, recuperan el biogás en dos cámaras y también se caracterizan por una relación altura/diámetro elevada. En la primera cámara, situada a media altura, el biogás recogido se emplea para generar una agitación de gas que hace circular el agua y el lodo a través del reactor (*Gavrilescu, 2002*). Dicha circulación sirve para mezclar el contenido del reactor y proporcionar una dilución del influente que permite aceptar grandes cargas hidráulicas y emplear menores tiempo de retención, concretamente puede multiplicar por tres y reducir a la mitad, respectivamente, ambos valores con respecto a los de los reactores UASB (*GEC, 2001*) en los que van desde 6 a 15 m³/m²·d y desde 4 a 10 h, respectivamente (*de Lemos, 2007*).

Este tratamiento no consigue una eliminación total de DQO y DBO₅ por lo que el efluente obtenido no suele cumplir con los requerimientos de calidad exigidos, por este motivo no es muy común que se use como tratamiento aislado, sino que suele ir acompañado de un reactor aerobio. La explicación reside en los diferentes

metabolismos de las bacterias aerobias y anaerobias (*Sánchez, 2000; von Sperling, 2007*). De hecho, el documento de referencia sobre las mejores tecnologías disponibles en la industrial del papel y cartón establece que todos los efluentes anaerobios deben estar post-tratados por una etapa de digestión aerobia (*IPPC, 2010*). Combinando estos dos sistemas pueden alcanzarse reducciones de DBO₅ entre el 95 y el 99% y, dependiendo de la biodegradabilidad de la materia orgánica presente en el efluente a tratar, pueden obtenerse rendimientos de eliminación de DQO del 90% (*Eckenfelder y col., 1988*).

El principio común de todos los **digestores aerobios** es la oxidación biológica, en presencia de oxígeno, de la materia orgánica presente en el agua residual contenida en el tanque de aireación. Existen numerosas configuraciones que van desde reactores de lodos activos a los procesos con lecho sumergido (móvil o fijo). Los reactores de **lodos activos** se basan en mantener a la biomasa en suspensión. Para garantizar la estabilidad de la microbiología el pH debe mantenerse entre 6 y 9, la temperatura entre 12 y 37°C y la concentración de oxígeno disuelto entre 1,5 y 4,0 mg/L (siendo 2 mg/L el valor más comúnmente empleado). La dosificación externa de nutrientes (nitrógeno y fósforo) debe también controlarse en función de la DBO₅ del efluente a tratar, debiéndose mantener una relación DBO₅:N:P de 100:(4-6):(0,9-1,2), siendo la más empleada la proporción 100:5:1 (*von Sperling, 2007*). Los sólidos en suspensión totales del licor mezcla (SSTLM) deben mantenerse entre 3 y 5 g/L (*Andreadakis, 1993*), debiéndose encontrar la fracción volátil (SSVLM) entre el 70% y el 85% del valor anterior (*von Sperling, 2007*). Otros parámetros a considerar, relacionados entre sí son: la edad del fango (4-10 días), el tiempo de retención hidráulico (TRH) (6-8h), el porcentaje de recirculación de lodos desde el clarificador/decantador al reactor biológico y la velocidad de sedimentación (*Sustarsik, 2009*). La carga orgánica o relación F/M es otro de los parámetros a tener en cuenta, variando para los reactores convencionales de lodos activos entre 0,3 y 0,8 kgDBO₅/kgSSVLM·d (*von Sperling, 2007*).

Como evolución de los reactores convencionales de lodos activos surgieron los reactores de lecho fijo y de lecho móvil. En los reactores de **lecho fijo** se sumergen en el reactor soportes estructurados de plástico, tela, etc., o se hace pasar la corriente a tratar a través de un lecho granular formado por partículas de arcilla o poliestireno expandido, por ejemplo; alcanzándose valores de SSTLM entre 3 y 6 g/L (*Sen y col., 2006*). Sin embargo, el excesivo crecimiento de biomasa provoca en ocasiones atascamiento del lecho, requiriéndose limpiezas periódicas. Para evitar estos inconvenientes surgieron los reactores de **lecho**

móvil, basados en el crecimiento de la biopelícula sobre soportes plásticos (generalmente) que se mueven dentro del tanque de alimentación mediante la agitación inducida por los sistemas de aireación, reportándose valores de SST en la biopelícula entre 3 y 4 g/L (*Odegaard y col., 1994*). El crecimiento de la biopelícula se ve contrarrestado por la erosión que produce el movimiento de los soportes. Esto se traduce en un autolavado de los mismos y el consecuente desprendimiento de biomasa al medio, dando lugar a un valor de SSTLM que no suele superar los 3 g/L (*Sen y col., 2006*).

1.3.3. Filtración por membranas

La filtración por membranas consiste en instalar una barrera selectiva (membrana porosa) entre dos disoluciones, de manera que aplicando una fuerza impulsora (presión) en uno de los lados de la membrana los componentes sean transportados hacia su superficie, donde algunos de ellos la atravesarán y otros serán retenidos. Como consecuencia, se generan dos corrientes, una menos concentrada llamada permeado y otra más concentrada llamada rechazo o concentrado.

Las técnicas de filtración por membranas pueden clasificarse atendiendo a la naturaleza de la fuerza impulsora aplicada o al tamaño de los poros filtrantes. La microfiltración (MF) y la ultrafiltración (UF) operan tanto a presión como a vacío, independientemente de la presión osmótica de la corriente de alimentación. En nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), aunque se opera también a presión, se requiere superar la presión osmótica de la disolución de alimentación.

La **MF** permite separar partículas entre 0,1 y 10 μm operando a presiones entre 0,1 y 2,0 bar. La **UF** se aplica cuando los componentes a separar son macromoléculas o partículas submicrométricas, es decir, aquellas sustancias en el intervalo 0,002 y 0,1 μm , y por lo general, las presiones de operación varían entre 0,1 y 5,0 bar. En el caso de la **OI**, a la separación de todas las partículas anteriores se añaden compuestos de bajo peso molecular como es el caso de iones monovalentes (ej. Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-) o azúcares. Las presiones a aplicar son por tanto mayores, entre 5,0 y 120 bar. La **NF** es similar a la **OI** pero las membranas que se emplean son más permeables (0,0005 y 0,002 μm), de manera que no tienen la capacidad de separar iones monovalentes en gran medida, pero se requiere menos presión para la separación, 3,0 y 20,0 bar. Se presenta como una alternativa bastante útil para la separación de microcontaminantes, herbicidas e iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) (*Van der Bruggen y col., 2003*).

1.3.3.1. Módulos de membranas

Las membranas se configuran en módulos, siendo los más importantes los de placas y marcos, los tubulares, los de arrollamiento en espiral y los de fibra hueca. En los de **placas y marcos** las membranas están soportadas en placas rectangulares solapadas unas con otras mediante juntas; que separan a su vez permeado y rechazo; son unidades pequeñas y la superficie de las placas está corrugada para forzar un flujo turbulento. Las membranas **tubulares** se disponen dentro de tubos porosos de acero inoxidable o fibra de vidrio que hacen de carcasa; generalmente, la filtración es dentro-fuera, recogiendo el permeado en la mencionada carcasa. Las membranas de **fibra hueca** están reunidas en un haz de varios miles e incluso millones de fibras. El flujo puede ser dentro-fuera (la hermeticidad entre flujos de alimentación y permeado se asegura por una resina que forma un plato plano en cada final de haz) o fuera-dentro (las fibras se sellan y hermetizan sólo por un lado). En las membranas de **arrollamiento en espiral**, la membrana, el espaciador de la alimentación y el soporte poroso de la primera se arrollan alrededor de un canal central. Todo ello se inserta en una caja de presión (para OI) y la alimentación se hace pasar en dirección axial a los canales de la superficie de la membrana. El permeado se recoge en el colector central (*Mulder, 1997; Judd y Jefferson, 2005; Asano y col., 2007*). Cada módulo presenta sus ventajas e inconvenientes los cuales dependerán de la calidad del agua de alimentación, del diseño y del mantenimiento. Cabe destacar la mayor densidad de empaquetamiento (m^2/m^3) de las membranas de fibra hueca, así como la elevada tendencia al ensuciamiento de la configuración en espiral. Los costes de operación son mayores en las membranas en espiral y de placas y marcos, y todas ellas, menos las tubulares, requieren una prefiltración previa entre 5 y 25 μm (*Judd y Jefferson, 2005*).

Las membranas están fabricadas con una amplia variedad de materiales, los cuales varían en sus propiedades químicas y mecánicas, incluyendo su presión de estallido, tolerancia a la oxidación, y a los compuestos orgánicos volátiles, intervalo de operación de pH, etc. El usuario final debe asegurarse de cuáles son las limitaciones del material seleccionado así como de su compatibilidad con el agua de alimentación, pretratamientos requeridos y otras condiciones de operación. Los materiales más empleados son, tanto polímeros orgánicos (polipropileno o fluoruro de polivinilideno), como materiales cerámicos. Cada uno de ellos presenta sus ventajas e inconvenientes en operación y mantenimiento,

datos que deben tenerse muy en cuenta a la hora de elegir cuál es el material más adecuado para cada aplicación (*Mallevalle y col., 2005*)

1.3.3.2. Sistemas y modos de operación de las membranas

La dirección del caudal de alimentación, en relación a la superficie de la membrana, determina el modo de filtración en los sistemas de MF y UF. Los sistemas presurizados pueden operar en **modo de flujo cruzado**, dividiéndose el caudal de entrada en una corriente de permeado y en una corriente rechazo, que se recircula a la entrada de la membrana, uniéndose a la alimentación; o en **modo de flujo directo**, donde todo el caudal de entrada atraviesa la membrana.

En el caso de operar en modo de flujo cruzado, la capa de materiales retenidos en la superficie de la membrana alcanza un determinado espesor estacionario, que es función de la velocidad a la que la fase se desplaza paralela a la superficie de la membrana. Aumentando la velocidad de la corriente, se puede reducir el espesor de dicha capa. La mayoría de los procesos de MF se están reconduciendo a operar de esta manera, siempre que no sea un requisito la separación completa entre rechazo y permeado. Estos sistemas llevan aplicándose a procesos industriales desde los años 70 (*Al-Malack y Anderson., 1996*), aunque es una configuración que consume más energía que los sistemas en modo directo (*Parameshwaran y col., 2001*), por lo que la capacidad de tratamiento está limitada a 100 m³/h (*Nemeth y Pilutti, 2003*). Para instalaciones de mayor capacidad, la operación en flujo cruzado resulta inviable económicamente, de manera que fue a partir de los años 90 cuando se empezaron a expandir los sistemas directos. En este tipo de operación, los materiales no tienden a difundirse a lo largo de la superficie de la membrana, sino que quedan retenidos formando una torta de espesor creciente con el tiempo, la cual opone una gran resistencia al transporte a través de la membrana.

La dirección con que la corriente de alimentación atraviesa la membrana, así como su orientación en relación a la superficie de la misma, define los sistemas como **‘dentro-fuera’** y **‘fuera-dentro’**. Por ejemplo, operando con un módulo de fibra hueca y en sistema fuera-dentro, la corriente de entrada rodea a las fibras mientras el filtrado va siendo recolectado en el interior (lumen) de las fibras. Los sistemas fuera-dentro tienen la ventaja de ofrecer mayor superficie de membrana, pudiendo tratar más caudal, manteniendo el mismo flujo de permeado y concentración de sólidos. Un sistema dentro-fuera, en un módulo de fibra hueca, introduce la alimentación por el interior de las fibras, desde un extremo del

elemento de membrana, y recoge el filtrado por el extremo opuesto pero en el interior del elemento de membrana (exterior de las fibras) (Bates y Cuozzo, 2000; Nemeth y Pilutti, 2003).

La alternativa a los sistemas presurizados de MF y UF son los sistemas sumergidos, donde las membranas se encuentran inmersas en un tanque abierto al que se alimenta el agua bruta. La filtración se produce aplicando vacío. Generalmente, los módulos más empleados son los de placas y marcos y los de fibra hueca, sin embargo, algunos suministradores como Trisep Corporation o Koch Membranes ofrecen también módulos con arrollamiento en espiral, con la peculiaridad de su capacidad de retrolavado. Al operar a menor presión los sistemas sumergidos son, por lo general, menos sensibles al ensuciamiento que los presurizados, sin embargo, presentan el riesgo de exponer a los trabajadores al agua residual, además de la posible generación de espumas. Aunque los costes de operación asociados al bombeo puedan resultar mayores en los sistemas presurizados, en los sistemas sumergidos deben tenerse en cuenta también los costes asociados a la aireación del tanque de membranas, necesaria para facilitar la filtración y reducir los episodios de ensuciamiento (Nemeth y Pilutti, 2003).

Los módulos más empleados para la aplicación de la NF y la OI son los arrollados en espiral, los cuales se colocan en el interior de una caja de presión que puede configurarse de múltiples formas. Para nombrar dichas configuraciones se emplean el **número de pasos** y el **número de etapas** por paso. El primero hace referencia al número de veces que la corriente de permeado de un mismo sistema se somete a filtración, es decir, cada vez que pasa por un módulo de membranas; el segundo, por el contrario se refiere a las veces que la corriente de concentrado o rechazo es de nuevo filtrada dentro de un mismo paso.

1.3.3.3. Bioreactores de membrana

Los **bioreactores de membrana** (BRM) se basan en una variación del proceso convencional de lodos activos en el que se sumergen membranas de MF o UF, en lugar de emplear clarificadores secundarios o medios granulares filtrantes, para separar los sólidos en suspensión del licor de mezcla del efluente biológicamente tratado. La incorporación de membranas permite operar a mayores concentraciones de SSTLM (8-15 g/L) que los lodos activos convencionales (3-5 g/L), pudiendo así trabajar con edades de lodo elevadas. Estas características conducen a su vez al empleo de reactores biológicos de menor volumen, al uso de tiempos de TRH menores (Stephenson y col., 2000; Melin y col., 2006) y a un

aumento de la capacidad de biodegradación del lodo por la presencia de microorganismos de crecimiento lento. Esta última propiedad favorece la eliminación de productos lentamente biodegradables, además los compuestos orgánicos de elevado peso molecular, que no pueden atravesar la membrana, aumentan su tiempo de residencia en el reactor y pueden llegar también a ser degradados (*Zhang y col. 2007; Crespi, 2008*). Otra ventaja de esta tecnología es que no se ve afectada por la aparición de organismos filamentosos que impiden la buena sedimentación del fango (*Yujiao y col., 2007*), problema muy común en los efluentes de las fábricas de papel (*Thompson y col., 2001; Thompson y Forster, 2003*), o por efluentes en los que la desnitrificación en el decantador secundario impide la decantación. Los BRMs también presentan una serie de inconvenientes: (1) coste relativamente alto de instalación y operación; (2) monitorización frecuente de membranas y de mantenimiento; (3) limitaciones a la transferencia de oxígeno ocasionada por la elevada carga orgánica del reactor; así como (4) limitación de los intervalos de operación en cuanto a temperatura y pH para no dañar la flora microbiana (*Shane y col., 2005; Melin y col., 2006*).

Existen dos configuraciones principales de BRMs, una en las que la membrana está sumergida en el reactor biológico y otra, llamada de circulación externa, donde el reactor biológico está separado del compartimento de la membrana, de manera que el rechazo generado en este último se recicla al primero. Los reactores de membrana sumergida se caracterizan por operar a flujos de permeado menores que los de circulación externa, garantizando un flujo constante durante largos periodos de tiempo. Sin embargo *Shane y col. (2005)* encontraron ciertas limitaciones a la configuración sumergida, como es una rápida pérdida de permeabilidad a elevadas concentraciones de sólidos (>20 g/L), así como episodios de ensuciamiento severo a bajos tiempos de retención de sólidos (TRS) ($TRS \cong 2$ días). *Gander y col.* publicaron en el año 2000 una amplia revisión considerando los costes de los BRMs para el tratamiento de agua residual municipal, concluyendo que los sistemas sumergidos operaban de forma más efectiva en cuanto al consumo de energía y de reactivos de limpieza, siendo la aireación la partida que más incrementaba los costes de operación. Sin embargo, al operar en regímenes de flujo más bajos requieren mayor superficie de membrana, repercutiendo en los costes de inversión.

1.3.3.4. Ensuciamiento

Las causas por las que se produce el ensuciamiento de las membranas son diversas: acumulación de sólidos en suspensión, de coloides, de materia orgánica, de sustancias poliméricas extracelulares (SPE), de microorganismos o por incrustaciones de sales. Cabe destacar la reflexión de *Vrijenhoek y col.* (2001), la cual concluye que el factor más importante a considerar para evitar tanto el ensuciamiento inorgánico como el biológico es la rugosidad de la superficie de la membrana. Las hendiduras o irregularidades son lugares susceptibles al depósito de sustancias y al crecimiento de depósitos. El ensuciamiento de las membranas conlleva (*Al-Ahmad, 2000*): (1) disminución progresiva del caudal de permeado, (2) aumento progresivo de la presión transmembrana, (3) mayores requerimientos energéticos, (4) degradación de las membranas, y (5) mayor paso de sales.

Ensuciamiento biológico

La principal causa del ensuciamiento biológico son las SPE segregadas por los microorganismos presentes en la corriente de alimentación (*Le-Clech y col.*, 2006). Las SPE son una mezcla polimérica compleja (polisacáridos, proteínas, glicoproteínas, lipoproteínas y otras macromoléculas, excretados por los microorganismos y combinados con otros productos procedentes de la lisis o hidrólisis de varias sustancias) que se encuentra en estado de gel y se caracteriza por su naturaleza adhesiva, pudiendo por tanto retener todo tipo de material de desecho de los microorganismos y ser, a su vez, una fuente de alimentación que favorece su crecimiento (*Dudley, 1997; Ratto y col., 2006*).

Siempre que se den las condiciones adecuadas, los microorganismos son capaces de reproducirse rápidamente; de hecho, aunque se hayan eliminado en un 99,99%, existen todavía células con capacidad suficiente para incrementar su población, a expensas de las sustancias biodegradables del medio, hasta niveles problemáticos. Un factor a tener en cuenta es que, salvo que los sistemas de tratamiento se encuentren en condiciones estériles, los microorganismos siempre van a estar presentes (*Flemming, 1997*). Los géneros de bacterias más comúnmente encontrados en la superficie de las membranas son: *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Actinomyces*, *Flavobacterium* y *Aeromonas*. A su vez, los siguientes hongos también han sido detectados: *Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Fusarium* y *Aspergillus*.

El número de bacterias que por lo general llega a medirse en una membrana afectada por ensuciamiento biológico se encuentra en el intervalo de 10^6 - 10^8 UFC/cm² (Dudley, 1997). Generalmente, los microorganismos productores de SPE recurren a los hidratos de carbono como fuente de carbono y energía, y a las sales de amonio o aminoácidos como fuente de nitrógeno. Por esta razón, la composición química de ciertas membranas de OI, como las de acetato de celulosa, favorecen, bajo ciertas condiciones ambientales, la aparición de este ensuciamiento biológico en su superficie (Filmtec Corporation, 2005; Murphy y col., 2001). Por tanto, el método más eficiente para luchar contra este ensuciamiento es limitar la presencia de nutrientes en el agua para evitar la proliferación de microorganismos.

Las membranas de MF y UF se consideran el pre-tratamiento más efectivo para evitar el ensuciamiento biológico en las membranas de OI ya que permiten alcanzar reducciones bacterianas de hasta 4 log (Barterls y col., 2005). Otros métodos alternativos son la adición de productos químicos con propiedades bactericidas (cloraminas o biocidas). Estos pueden dosificarse de forma continua en la corriente de alimentación o, preferiblemente, de forma discontinua o intermitente. Por lo general, los métodos preventivos son preferibles a los correctivos, ya que la eliminación de una colonia aislada de bacterias es siempre más sencilla que el de una biopelícula de mayor antigüedad (Griebe y Flemming, 1998).

Ensuciamiento orgánico

Es bastante común que las aguas residuales contengan materia orgánica disuelta, de hecho, las de origen municipal suelen presentar valores de COT de 5 a 10 mg/L y de DBO₅ de 3 a 10 mg/L (Bartels y col., 2005). Se componen principalmente de polisacáridos, proteínas, aminoazúcares, ácidos nucleicos, húmicos, fúlvicos y otros componentes celulares (Drewes y Fox, 1999). De hecho, los polisacáridos juegan un papel muy importante en el ensuciamiento de las membranas de UF y NF (Jarusutthirak y col., 2002).

Una vez que estos compuestos se adhieren a la superficie de la membrana, sirven de alimento a las bacterias presentes en el agua, incentivando su proliferación. Algunas claves para el control de este ensuciamiento incluyen la selección adecuada del material de construcción de las membranas, el empleo de la coagulación previa a los sistemas de MF o UF y la operación a bajos flujos de permeado (Bartels y col., 2005). Según Melvin y col. (2005) las membranas de

polietersulfona son las más resistentes a la formación de depósitos orgánicos, mientras que las de polipropileno son las más susceptibles a sufrir ensuciamiento orgánico-biológico debido a su mayor hidrofobicidad.

Ensuciamiento inorgánico

Esta clase de ensuciamiento se manifiesta, principalmente, en las membranas de OI. Se produce cuando la concentración de sales alcanza su límite de saturación y precipitan. Aunque los efluentes industriales o de las estaciones depuradoras urbanas contienen menor cantidad de sólidos totales disueltos (aprox. 1500 mg/L) que el agua de mar (aprox. 38000 mg/L), el ensuciamiento inorgánico es igualmente importante (*Adham y De Gagliardo, 1998*). Es un tipo de ensuciamiento que, comparado con los dos anteriores, tarda más en manifestarse (*Brauns y col., 2002*).

Las principales especies que pueden combinarse para dar lugar a sales susceptibles de formar precipitados son OH^- , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} como aniones y Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , y Al^{3+} como cationes (*Dudley, 1997; Vrouwenvelder y van der Kooij, 2001; Xie y col., 2004*).

A pesar de aplicar medidas preventivas, el ensuciamiento de las membranas es inevitable, por lo que a largo plazo suele recurrirse a la eliminación de los depósitos por vía química, es decir mediante protocolos de limpieza conocidos como “cleaning-in-place” o CIP. Según *Zondervan y Roffel (2007)* los reactivos que normalmente se emplean se dividen en 6 categorías: ácidos, alcalinos, secuestrantes/complejantes, detergentes/surfactantes, oxidantes/desinfectantes y enzimáticos, y el régimen de limpieza se establece según las recomendaciones del suministrador de las membranas o el desarrollado experimentalmente a tal efecto (*Trägardh, 1989; Mohammadi y col., 2002; Seng Ang y col., 2006*).

Las variables de operación que permiten controlar el buen funcionamiento tanto de los sistemas biológicos como de membranas se recogen en el ANEXO 1.

1.3.4. Desinfección

La desinfección química o el uso de radiación ultravioleta tanto en un efluente terciario como después de la filtración con membranas, asegura el control de bacterias y la inactivación de virus (*Clancy, 2001*). Por esta razón, la mayoría de las instalaciones de regeneración están equipadas con técnicas avanzadas de desinfección: cloro, cloraminas, radiación ultravioleta u ozono. En la **Tabla 2** se

comparan las distintas técnicas de desinfección, pudiéndose concluir, en todos los casos, que la desinfección debe realizarse de forma controlada y exhaustiva siempre que se quiera garantizar una buena eficacia (*Lazarova y col., 1999*).

Tabla 2. Comparación entre las diferentes técnicas de desinfección.

PROCESO	EFICACIA			FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS			RIESGO
	Bacterias/ Virus	Quistes	Residual	Orgánicos	Bromuros	Inorgánicos	
Gas de cloro	++	-	+	++	++	NO	++
NaOCl/Ca(ClO) ₂	++	-	+	++	++	++	-
Cloraminas	++	++	+++	+	NO	NO	+
Ozono	+++	+++	NO	-	++	+	++
Ultravioleta	+	*	NO	NO	NO	NO	-

(+++ Excelente; ++ Bueno; + Medio; - Bajo); (* En estudio)

1.4. Reutilización de agua en la industria papelera

1.4.1. Regeneración de efluentes industriales

Las primeras fábricas de papel que emplearon tratamientos internos para reducir la carga orgánica de sus aguas de proceso, combinando procesos físicos y biológicos fueron las fábricas de Kappa en Zülpich, Alemania, y Assi Domain Packaging en Lecoursonnois, Francia. Otras fábricas europeas que siguiendo el ejemplo de las anteriores han conseguido operar en circuitos prácticamente cerrados sin recurrir a la filtración con membranas han sido: Kappa, Julius Schulte Söhne y Stora Enso Sachsen en Alemania, Assi Domain Packaking en Francia, VPK en Bélgica y American Israeli Paper en Israel (*Diedrich y col., 1997; Göttching y Pakarinen, 2000; Webb, 2002; Habets, 2003; Bülow y col., 2003a,b; Oinonen, 2003; Stahl y col., 2004*). Todas estas plantas coinciden en tener una etapa de tratamiento anaerobio previa a una fase aerobia, ya sea ésta última mediante digestión por lodos activos o mediante aireación forzada para la

eliminación de olores (oxidación de H_2S a SO_4^{2-}) y precipitación de CaCO_3 . La etapa siguiente suele ser una clarificación o flotación seguida de filtración por arena. Este es el caso de la instalación en Stora Enso Sachsen, en Alemania, que fabrica papel prensa 100% destintado (Mettler-Toledo, 2004).

Por otro lado, existen también instalaciones que recurren a la filtración por membranas para regenerar sus efluentes. Tal es el caso de las fábricas de Arctic Paper Munkedals y Domsjö Fabriker AB en Suecia, Werk Eltmann (Papierfabrik Palm), Papierfabrik Palm y ProPapier GmbH Burg en Alemania, Metsä Serla en Finlandia, Ugchelen en Los Países Bajos y McKinley Paper en Nuevo México (E.E.U.U.). Las primeras experiencias se llevaron a cabo en fábricas de papel integradas que utilizaban fibra virgen como materia prima, pero hoy en día, esta práctica se ha extendido también a fábricas de cartón. En la fábrica de Ungchelen, por ejemplo, se instaló en el año 2000 un BRM para el tratamiento del agua procedente del blanqueo de fibras de algodón, logrando reducir la DQO por encima del 85%. En el caso de la instalación Arctic Paper Munkedals que fabrica papeles gráficos no estucados, se recurrió a una UF en el año 1999 para eliminar los SST del efluente y de las aguas blancas desde el año 2001 (Hepp y col., 2005).

En cuanto a la industria del papel recuperado se han llevado a cabo pilotajes, pero **no se conocen instalaciones a escala industrial** (Hepp y col., 2005; Joore y Schonewille, 2005). Tal es el caso de las pruebas realizadas en la fábrica italiana *Cartiera Lucchese (Lucart)*, que fabrica papel tisú refinado a partir de papel prensa y cartón recuperados. En dichas pruebas se evaluaron una MF y una UF, seguidas de una OI como tratamientos posteriores a una etapa de flotación, sin haber pasado previamente por una digestión biológica. Los resultados más concluyentes fueron que una combinación de MF y OI permitía reutilizar más del 80% del efluente con conductividades de $70 \mu\text{S}/\text{cm}$, y valores de DQO y COT inferiores a 25 y 1 mg/L, respectivamente (Pizzichini y col., 2005).

1.4.2. Regeneración de efluentes municipales

El número de fábricas de papel a nivel mundial que emplean actualmente agua regenerada municipal como agua de alimentación es bastante reducido, habiéndose contabilizado nueve, cinco en E.E.U.U. y cuatro en Suráfrica (**PUBLICACIÓN V**), pero **ninguna de ellas emplea tecnología de membranas** (Gisclon y col., 2002; Shaw, 2004). E.E.U.U cuenta con las compañías Simpson Paper y Garden State Paper, ambas en Pomona, con Bronx Community Paper, en Bronx, con Blue Heron Paper, en Georgia y con SCA Tissue Flagstaff, en

Arizona. Mientras que en Suráfrica se encuentran Mondi Paper, en Durban, Sappi Enstra Paper, en Enstra, Sappi Cape Kraft Process, en Cape y Sappi Port Elizabeth Paper, en Port Elizabeth.

Aunque estas plantas emplean agua regenerada municipal en sus respectivos procesos de fabricación sin haber pasado por un tratamiento de membranas, son muchos los factores que hacen que las empresas papeleras no acepten todavía este recurso como sustitutivo del agua de alimentación: 1) preocupación sobre la persistencia de patógenos; 2) repercusión de la calidad del agua regenerada sobre el producto final; 3) dudas sobre su carácter corrosivo, incrustante y formador de biopelículas; 4) el posible coste elevado del transporte del agua hasta su punto de aplicación (*USEPA, 2004*).

2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

La sostenibilidad de determinados sectores industriales, como es el caso de la industria papelera, está ligada a la reducción de su consumo de agua, sobre todo en países mediterráneos y en zonas de elevado estrés hídrico como es el caso de la Comunidad de Madrid, donde el agua potable se usa para fines industriales.

Durante los últimos años, las fábricas de papel han hecho un gran esfuerzo en la regeneración y reutilización de sus efluentes dentro del proceso, pero el aporte externo de agua de alimentación siempre es necesario debido a las pérdidas de agua por evaporación y a la dificultad de un cierre total de los circuitos, puesto que la acumulación de contaminantes afecta a la calidad del producto final o al buen funcionamiento de la máquina de papel.

Por tanto, el estudio de alternativas para la regeneración de su efluente, y/o el empleo de fuentes alternativas de agua de alimentación, como el agua regenerada de origen municipal, se presentan como opciones para reducir el consumo de agua de alimentación de alta calidad.

De este modo, el objetivo general de esta tesis doctoral es la reducción del consumo de agua de alimentación, centrándose tanto en la regeneración y posterior reutilización del efluente como en el uso de agua regenerada de origen municipal para la fabricación de papel prensa y estucado ligero 100% reciclado.

Para alcanzar este objetivo, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar a escala piloto la combinación de tratamientos más adecuada para regenerar efluentes de fábricas de papel prensa y estucado ligero 100% reciclado, con el objetivo de reducir la demanda de agua de alimentación (**PUBLICACIÓN I**).
2. Evaluar la combinación de los procesos de coagulación/ablandamiento/floculación para gestionar las corrientes de rechazo generadas en los sistemas de OI, caracterizadas por su elevada conductividad y concentración de materia orgánica refractaria (**PUBLICACIÓN II**).
3. Resolver la limitación de recuperación de agua en el tratamiento de OI debido a los problemas de incrustaciones de sílice en las membranas. Por ello se estudia la coagulación como etapa previa al tratamiento de membranas (**PUBLICACIÓN III**).

4. Valorar la sustitución del agua de alimentación por otras fuentes de agua para la preparación de los agentes de retención y drenaje, ya que el volumen de agua destinado a tal fin es de los más elevados (13%) (**PUBLICACIÓN IV**).
5. Determinar con exactitud el estado del arte en cuanto a las posibilidades y problemas asociados a la regeneración de agua residual municipal con fines industriales (**PUBLICACIÓN V**).
6. Evaluar a escala piloto la combinación de tratamientos más adecuada para regenerar el efluente de un tratamiento terciario de una EDAR municipal y evaluar si cumple con las características necesarias para su empleo como sustituto del agua de alimentación para la fabricación de papel prensa y estucado ligero 100% reciclado (**PUBLICACIÓN VI**).

3. REGENERACIÓN DEL EFLUENTE DE FÁBRICAS DE PAPEL DESTINTADO

3.1. Evaluación de la combinación de procesos biológicos y de membranas

Como ya se comentó en el apartado 1.1.2, las fábricas de papel reciclado de calidades blancas con una red de distribución de aguas de proceso altamente optimizada, cuentan con dos o tres circuitos de agua en la etapa de destintado para reducir la cantidad de contaminantes que pasan a la máquina de papel. Las células de flotación por aire disuelto (FAD) son unidades riñón, localizadas en el corazón de dichos circuitos, para eliminar y reducir la concentración, con la ayuda de coagulantes y floculantes, de materia disuelta y coloidal presente en las aguas (*Miranda y col., 2008*).

Una de las líneas de investigación de esta tesis doctoral es evaluar a escala piloto la combinación de procesos biológicos y de membranas para regenerar el efluente procedente de las células de flotación del primer lazo de agua (aguas más contaminadas del proceso) con el fin último de reutilizarlo de nuevo dentro del proceso y alcanzar así una mayor reducción del consumo de agua de alimentación.

3.1.1. Materiales y métodos

Las pruebas piloto se han realizado en una fábrica que produce 470.000 t/año de papel 100% reciclado de dos grados distintos: periódico y estucado ligero. Los parámetros más importantes que caracterizan al efluente de las FAD situadas en el primer lazo de la línea de destintado estudiada se recogen en la **Tabla 3**.

Todos los análisis para la caracterización de las aguas presentados en esta tesis doctoral se han realizado a corde a las guías establecidas en el manual “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (*Eaton y col., 2005*).

Para las autopsias de las membranas empleadas en este apartado se han usado las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar tanto la estructura de las membranas como de los depósitos (*Nichols y col., 1995*). El equipo empleado ha sido un microscopio electrónico de barrido JSM-5610 (JEOL, Japón).

- Energía dispersiva de rayos X (EDX) para indentificar el ensuciamiento inorgánico (*Ridgway y col., 1983*). Las medidas se realizaron a través de un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (ISIS, Oxford Instruments, Reino Unido).
- Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) para determinar la naturaleza orgánica de los contaminantes. Se ha empleado un espectrofotómetro FRA106/S (Bruker Optics, E.E.U.U) (*Ridgway y col., 1983*).

Tabla 3. Caracterización del efluente de las FAD situadas en el primer lazo de agua de la etapa de destintado.

	Mínimo	Promedio	Máximo
pH	6,9	7,3	7,8
T, °C	25	30	35
Conductividad, mS/cm	1,8	2,8	3,9
DQO total, g/L	1,5	2,6	3,5
DQO disuelta, g/L	1,0	2,2	3,0
DBO ₅ , g/L	0,6	1,2	1,6
SST, mg/L	40	350	900
Ca, mg/L	56	106	145
SO ₄ , mg/L	360	495	720
SiO ₂ , mg/L	60	170	240
Cl, mg/L	95	110	150
N total, mg/L	<0,5	4,8	9,7
P-PO ₄ , mg/L	<0,01	0,6	1,0
Redox, mV	-390	-277	-61
Absorbancia a 254 nm	0,2	0,5	1,1

3.1.1.1. Sistema anaerobio+lodos activos+UF+OI

Esta planta piloto, denominada a partir de ahora PP1, de 1 m³/h de capacidad, consistió en una doble etapa biológica (anaerobio+aerobio) seguida de una UF y una OI. La **Figura 4** recoge el diagrama de flujo de la planta.

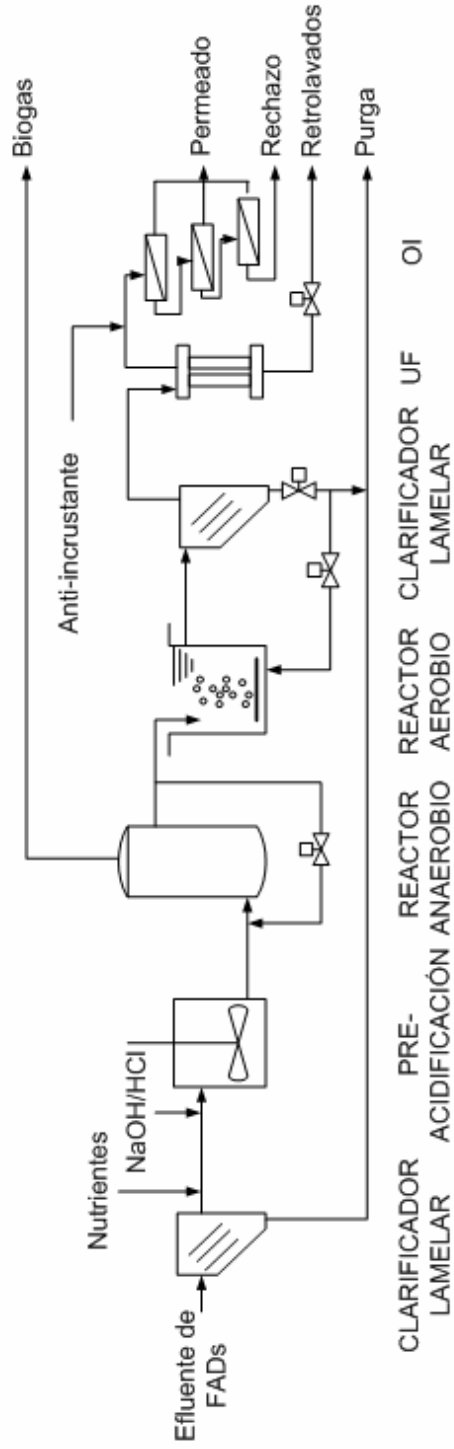


Figura 4. Diagrama de la planta piloto PP1.

El efluente del reactor anaerobio se descargaba a un reactor aerobio de lodos activos de tres etapas en cascada. Esta configuración implica que se generen zonas diferenciadas de alta y de baja carga, favoreciendo la biogénesis, mejorando la sedimentabilidad del lodo biológico y previniendo el “bulking” (Möbius, 1989). Un sistema de aireación continua garantizaba siempre ≥ 2 mg/L de oxígeno disuelto. La concentración de sólidos en suspensión del licor de mezcla (SSTLM) se mantuvo entre 2 y 3 g/L. El último clarificador lamelar tenía la misión de separar el lodo activo del efluente para purgarlo o recircularlo de nuevo a la etapa aerobia, dependiendo de la concentración de sólidos en suspensión en el reactor aerobio.

Posteriormente, el agua clarificada se enviaba a una unidad de UF presurizada de flujo directo, compuesta por membranas de fibra hueca de polifluoruro de vinilo y 0,04 μm de tamaño de poro. El ciclo normal de retrolavados se realizaba cada 22-30 min y tenía una duración de 3 min. Cuando la PTM alcanzaba 1,10 bar, se llevaba a cabo una limpieza química con NaOCl a pH=9,0-9,5 y 35°C. Finalmente, el sistema de OI se componía de membranas en espiral con un tamaño de poro de 0,0001 μm . Cuando el flujo de permeado decrecía un 10% por debajo del valor de consigna se realizaba primero una limpieza química con ácido cítrico a pH=2 y 35°C y, posteriormente, con un producto alcalino (Ultrasil 10®) a pH entre 9 y 10 y 35°C.

3.1.1.2. Sistema anaerobio+BRM+OI

La segunda planta piloto, denominada a partir de ahora PP2, también de 1 m³/h de capacidad, consistió en una doble etapa biológica combinando un reactor anaerobio con un BRM externo seguido de una unidad de OI. La **Figura 5** presenta el diagrama de flujo de la planta.

El filtro de algas estaba también destinado a eliminar los sólidos en suspensión mayores de 30 μm antes de alimentar el reactor anaerobio, del tipo EGSB y operando a la misma carga que el IC de la PP1. La planta también contaba con un sistema de control de pH con NaOH/HCl y se añadía H₃PO₄ y urea en el tanque de acondicionamiento como nutrientes para garantizar de nuevo la relación DBO₅:N:P=100:5:1.

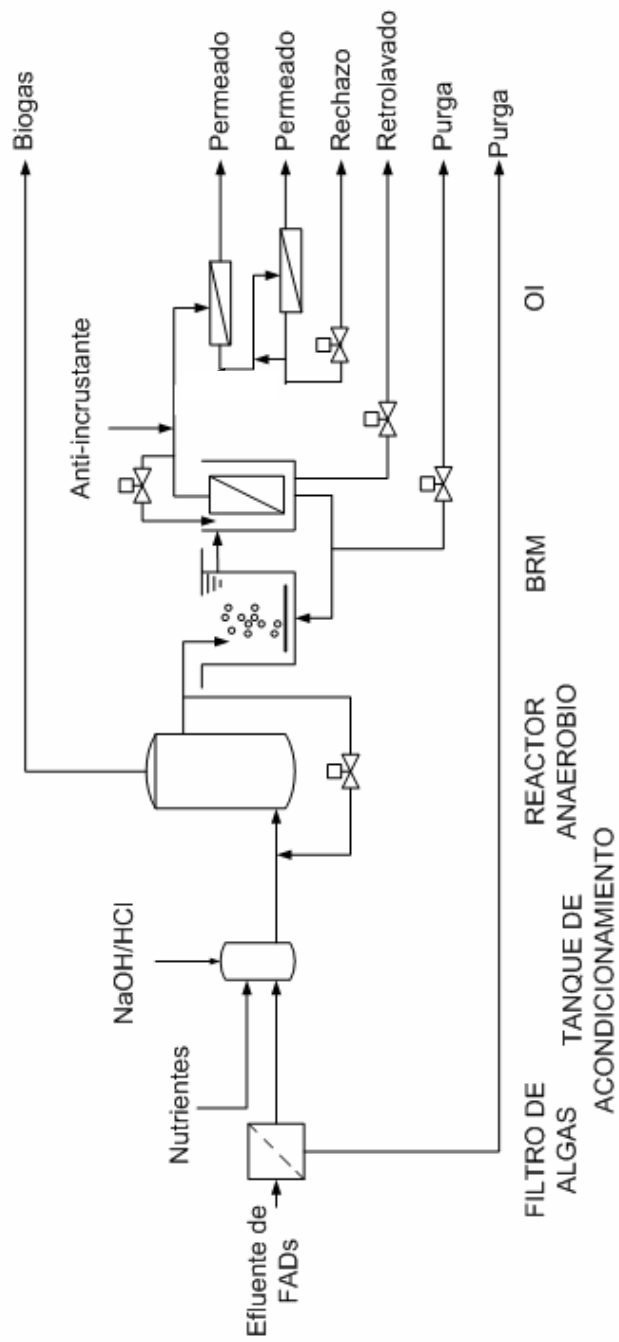


Figura 5. Diagrama de flujo de la planta piloto PP2.

El efluente de la etapa anaerobia se fraccionaba, descargándose un caudal de 400 L/h a un BRM de fibra hueca y polifluoruro de vinilo, de configuración externa. El BRM trabajó a una relación DQO/microorganismos (F/M) de 0,15 kgDQO/kgSSTLM·d en una primera fase y a 0,18 kgDQO/kgSSTLM·d en una segunda fase. Los SSTLM se mantuvieron constantes entre 8 y 10 g/L. Las membranas operaron a dos flujos de permeado diferentes: 10 y 12 LMH. Se aplicaron dos protocolos de limpieza diferentes: (1) retrolavados cada 6 min, de 25 s de duración; (2) limpiezas de mantenimiento semanales que consistían en una primera etapa oxidante con NaOH a 1 g/L durante 40 min, seguida de una fase ácida dosificando 2 g/L de ácido cítrico y ajustando el pH a 2,5-3,0 con HCl. Finalmente se realizó una limpieza de recuperación al terminar el pilotaje añadiendo 2 g/L de NaOCl y ajustando el pH a 12 con NaOH y, posteriormente, HCl hasta alcanzar pH=2,5, para recuperar los valores de permeabilidad iniciales.

El permeado del BRM alimentaba a una planta de OI configurada en 2 etapas y con membranas en espiral. La segunda etapa se operó como si fuera el último elemento de una caja de presión industrial. Esto se consiguió recirculando internamente el rechazo a su corriente de alimentación. Se dosificaron entre 4 y 6 mg/L de anti-incrustante en el agua de alimentación a la primera etapa para hacer frente al alto contenido de sílice. Se operó a presión constante y flujo de permeado variable, de manera que la primera membrana trabajó siempre entre 7 y 8 bar de presión y la segunda membrana entre 8 y 9 bar.

3.1.2. Resultados y discusión

Los rendimientos de eliminación de DQO soluble fueron del 64% y 54% para los reactores anaerobios de la PP1 y PP2, respectivamente, y del 60% y 64% para el reactor aerobio de la PP1 y el BRM de la PP2, respectivamente. Respecto a la DBO₅, los rendimientos de eliminación fueron del 72% y 68% en los reactores anaerobios de las plantas PP1 y PP2, respectivamente; y del 86% y 95% para el reactor aerobio de la planta PP1 y para el BRM de la planta PP2, respectivamente.

Los rendimientos de eliminación de materia orgánica en la fase anaerobia fueron similares en ambos reactores, sin embargo, en la fase aerobia resultó más eficiente el BRM que el reactor de lodos activos. El límite máximo de eliminación se determinó mediante ensayos de biodegradabilidad (**Figura 6, PUBLICACIÓN I**), que demostraron que alrededor del 10% de la DQO soluble era refractaria.

En relación a la cantidad de materia orgánica eliminada, los reactores anaerobios generaron la cantidad suficiente de biogas (0,2-0,3 m³/h) como para ser considerada una tecnología rentable para tratar el efluente de una fábrica de papel destintado. La **Tabla 4** muestra la caracterización química del biogas generado.

Tabla 4. Composición del biogás.

Parámetro	PP1	PP2
H ₂ S, mg/m ³	1758	4956
CH ₄ , %	80,1	87,7
CO ₂ , %	13,8	11,4
CO, %	<0,03	<0,03
N ₂ , %	3,4	<0,1
O ₂ , %	2,7	0,9
H ₂ , %	<0,15	<0,15
HF, mg/m ³	<0,04	<0,04
HCl, mg/m ³	<0,04	<0,04
Sílice, mg/m ³	<0,004	<0,004

Para calcular la cantidad de sulfatos eliminada, debe considerarse la concentración de estos en la corriente de alimentación a las etapas anaerobias (entrada al primer clarificador lamelar y al filtro de algas) y la concentración a la salida de las etapas aerobias. Mientras que una fracción de sulfatos se elimina a través del biogas en forma de H₂S, otra parte se transforma en otras especies de azufre reducidas que permanecen en el agua tratada y que se envían a la fase aerobia, donde serán de nuevo oxidadas a sulfatos. Considerando la entrada y salida del reactor anaerobio, hay una eliminación ficticia de sulfatos del 95%. El rendimiento real de eliminación se situó alrededor del 30% para ambas plantas.

Para estudiar el comportamiento de las bacterias anaerobias ante cambios bruscos de pH, se desconectó intencionadamente el control externo de pH en ambas plantas y se sometió a los sistemas a un pico de pH. El objetivo era simular un vertido real de álcali en las aguas. Como muestra la **Figura 6**, cuando se incrementó el pH a 9 durante 2 días (después del día 50 de operación), la actividad de las bacterias se inhibió, pero no llegaron a morir, puesto que 20 días después de la prueba los tratamientos recuperaron los rendimientos en eliminación de DQO que había antes del vertido simulado.

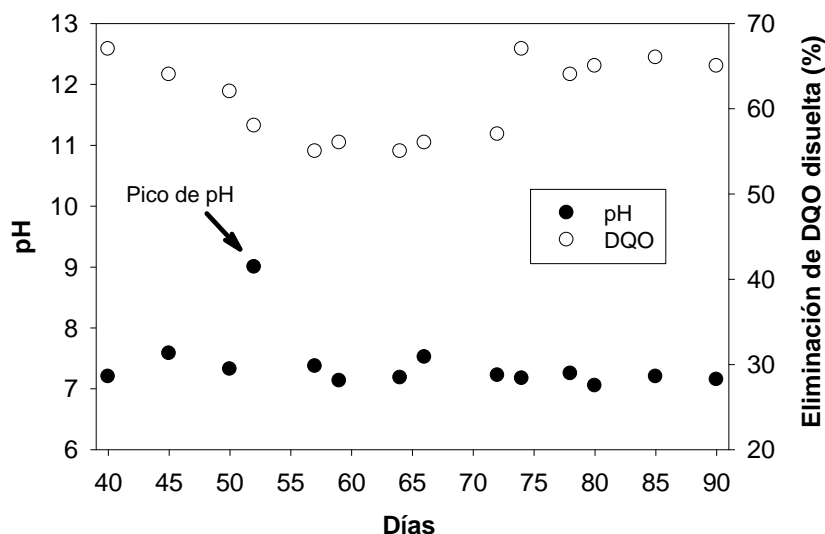


Figura 6. Efecto del aumento de pH intencionado sobre el rendimiento en eliminación de DQO de las bacterias anaerobias.

La **Tabla 5** recoge la calidad de las aguas a la salida del sistema de lodos activos de la planta PP1 y del BRM de la planta PP2.

Tabla 5. Caracterización del efluente de las etapas aerobias en las plantas PP1 y PP2.

Parámetro	Lodos activos (PP1)	Desviación estándar	BRM (PP2)	Desviación estándar
pH	7,91	0,26	7,82	0,37
STD, mg/L	2538	674	2487	578
SST, mg/L	315	80	0	0
DQO disuelta, mg/L	450	160	374	97
DBO ₅ , mg/L	43	24	17	9
Conductividad, μ S/cm	2907	392	2914	890
Ácidos grasos volátiles, mg/L	5,21	2,34	3,24	1,79
SO ₄ , mg/L	383	104	333	138
SiO ₂ , mg/L	144	57	138	55

La UF de la planta piloto PP1 no operó de forma constante debido a problemas para mantener en $1 \text{ m}^3/\text{h}$ su caudal de alimentación. El último clarificador lamelar no resultó suficiente para garantizar una buena sedimentación de sólidos, de manera que la concentración de estos a la salida de dicho clarificador osciló continuamente entre 0 y 350 mg/L. Por esta razón, los episodios de ensuciamiento en estas membranas fueron muy importantes (**Figura 7**).

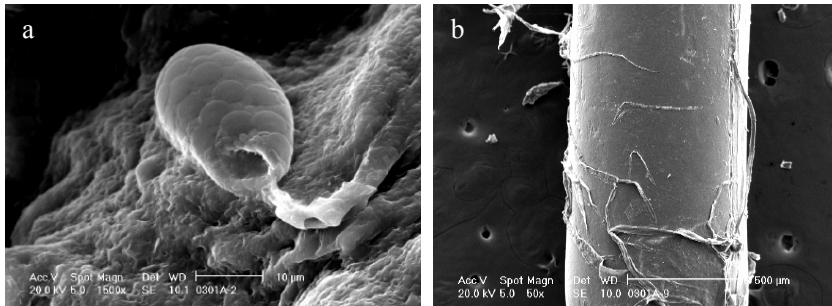


Figura 7. Fotografía tomada mediante SEM del ensuciamiento presente en la superficie de las membranas de fibra hueca de la planta PP1: (a) presencia de microorganismos; (b) presencia de fibras de celulosa.

La frecuencia de limpiezas de la UF fue, por tanto, más elevada que en la planta piloto PP2, puesto que los retrolavados programados no eran capaces de restaurar la presión transmembrana. Desafortunadamente, debido a los problemas mencionados, las membranas de OI de la planta PP1 no pudieron ponerse en marcha.

En la **Figura 8**, se representan los parámetros de control más significativos del BRM de la planta PP2. En el eje izquierdo se fijan la evolución del flujo de permeado, el TRH y los SSTLM respecto del tiempo; mientras que en el eje derecho la relación F/M.

Las pruebas en el BRM se dividieron en 3 etapas, el objetivo de la primera de ellas fue acondicionar el reactor biológico. El reactor se puso en marcha con lodo aerobio tomado de la depuradora de la fábrica donde se realizaron las pruebas y con 4 g/L de SSTLM, fijando una relación F/M de 0,20 kg DQO/kg SSTLM·d, un TRH de 17,2 h y un flujo de permeado de 10 LMH. Estas condiciones se mantuvieron hasta alcanzar una concentración de sólidos entre 8 y 10 g/L. Alcanzada dicha concentración, la relación F/M se disminuyó a 0,15 kg DQO/kg SSTLM·d. Posteriormente se fijó esta relación y se aumentó el flujo a 12 LMH

para observar si las membranas eran más sensibles al ensuciamiento al aumentar la cantidad permeada. Para mantener la biología a las mismas condiciones de TRH y F/M, la válvula de recirculación de la corriente de permeado al tanque de membranas tuvo que abrirse (**Figuras 5 y 8**). La tercera fase comenzó el 18 de Febrero de 2009, cuando la relación F/M se aumentó a 0,185 kg DQO/kg MLTSS·d. Para mantener esta relación, el caudal de alimentación se aumentó, de manera que el TRH se redujo a 13 h. Como el flujo se mantuvo a 12 LMH, se procedió a cerrar de nuevo la válvula de recirculación del permeado.

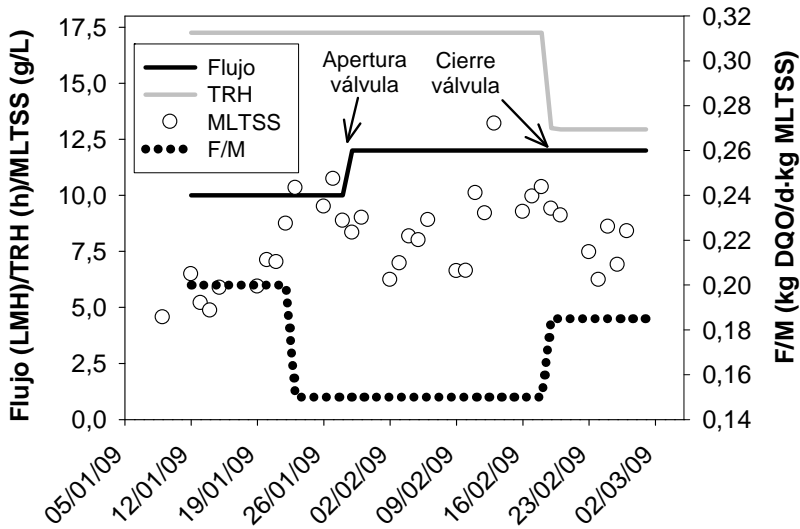


Figura 8. Parámetros de operación del BRM de la planta PP2.

Las condiciones de operación del BRM que mejor resultaron fueron 12 LMH de flujo de permeado y una relación F/M de 0,15 kg DQO/kg SSTLM·d. Las membranas no sufrieron ningún episodio de ensuciamiento severo durante las pruebas, siendo las limpiezas de mantenimiento lo suficientemente efectivas como para mantener la permeabilidad estable alrededor de 350 L/m²·h·bar.

La **Figura 9** representa la evolución con el tiempo de los flujos de permeado y rechazo de las 2 etapas de OI (OI-1 y OI-2) de la planta PP2. La OI-1 trabajó más o menos constante durante todo el pilotaje, manteniendo una recuperación del 20%. Únicamente a partir del 16 de Febrero de 2009, el sistema empezó a acusar un ensuciamiento severo y el flujo de permeado empezó a decrecer.

El rendimiento de la OI-2 no fue bueno, ya que la velocidad de ensuciamiento de esta unidad fue muy rápido; especialmente cuando la concentración de sílice en

el agua de alimentación a la OI-1 aumentó a principios de Febrero de 2009. El anti-incrustante dosificado en la alimentación, especialmente aconsejado para elevadas concentraciones de sílice (200-220 mg/L), no resultó suficiente.

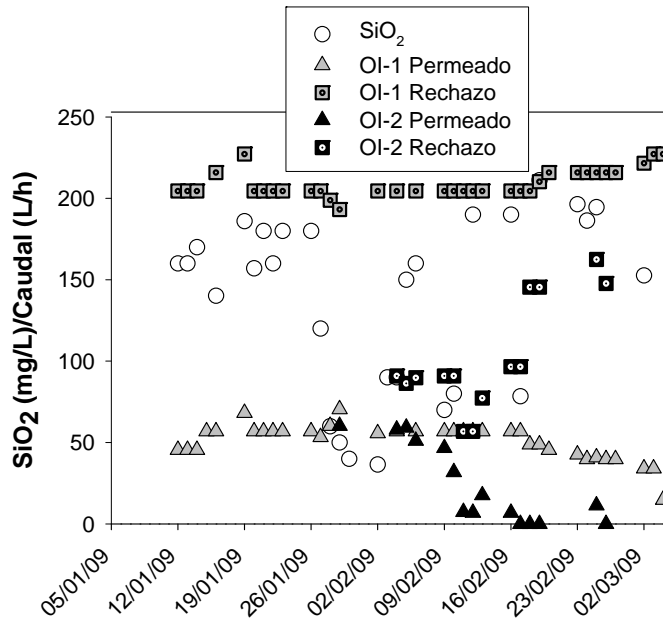


Figura 9. Evolución de los caudales de permeado y rechazo y de concentración de sílice en las OI de la PP2.

Con el objeto de confirmar el ensuciamiento de las membranas por depósitos de sílice se llevará a cabo su autopsia. Como era de esperar, por estar colocada en primera posición, la OI-1 estaba más afectada por ensuciamiento biológico-orgánico (algas diatomeas, principalmente). Aunque también se detectaron restos de aluminosilicatos, cobre y azufre, fue la sílice la que se encontró en mayor proporción, especialmente en la OI-2 (**Figura 10a y 10b**).

A pesar de los problemas mencionados de ensuciamiento, el permeado generado en las membranas de OI cumplió con todos los requerimientos de calidad para ser empleado como sustituto del agua de alimentación en la fabricación de papel reciclado (**Tabla 6**). Además, la calidad de la corriente de rechazo también cumple con la “Ley de vertidos industriales” (*Ley 10/1993*) a depuradora municipal de la Comunidad de Madrid.

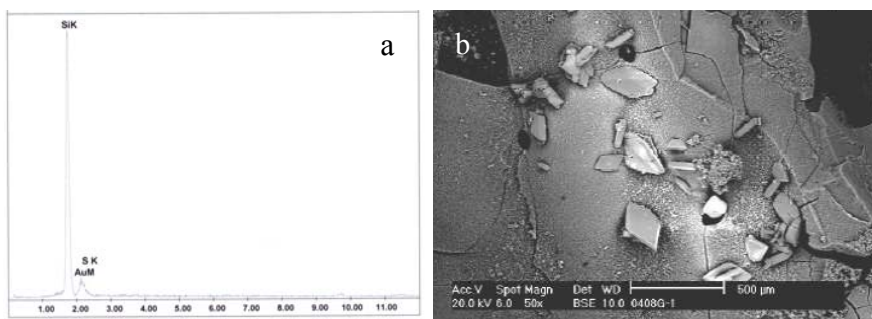


Figura 10. Fotografía tomada mediante SEM del ensuciamiento presente en la superficie de las membranas de la OI-2: (a) análisis elemental por EDX del depósito de la figura (a); (b) incrustaciones de silice.

Tabla 6. Caracterización de las corrientes de permeado y rechazo generadas en las OI de la planta PP2.

Parámetro	OI-1 Permeado	OI-2 Permeado	OI-1 Rechazo	OI-2 Rechazo
DQO total, mg/L	<5	<5	477	582
DBO ₅ , mg/L	<2	<2	15	23
SST, mg/L	<2	<2	16	26
N-total, mg/L	4	12	90	121
P-total, mg/L	<0,05	<0,05	9,0	15,6
Alcalinidad, mgCaCO ₃ /L	40	50	800	750
T, °C	21,70	23,00	24,27	24,82
Conductividad, µS/cm	36	117	3280	4078
NH ₄ -N, mg/L	1,3	9	17	18
NO ₃ , mg/L	1,60	1,20	56	33
Cl, mg/L	<5	7	176	218
SO ₄ , mg/L	5	<3	446	473
SiO ₂ , mg/L	1,3	2,3	182	197
B, mg/L	0,40	0,50	0,77	-
Al, mg/L	<0,03	<0,03	0,06	-
K, mg/L	0,3	0,6	23	-
Na, mg/L	5,8	21,7	736	-
Mg, mg/L	0,1	0,3	10	1,4
Ca, mg/L	15	23	116	582
Fe, mg/L	<0,10	<0,10	0,42	22

3.2. Eficacia de la precipitación química para el tratamiento de los rechazos generados en los sistemas de OI

Aunque la corriente rechazada de un proceso de OI cumpla con los límites legales de vertido, debe intentarse que su caudal e impacto ambiental sean lo menores posibles.

La mayor parte de investigación existente sobre la gestión de los rechazos de sistemas de OI está enfocada a efluentes de la industrial textil, dada su elevada carga orgánica e inorgánica (*Balonsky y col., 1999; van Hege y col., 2002; Allegre y col., 2004*), **no habiéndose detectado aplicación en efluentes de fábricas de papel.**

Para tratar los rechazos puede recurrirse a técnicas que se centren en recuperar el agua de la corriente concentrada, como los sistemas de vertido cero (*Ning y Troyer, 2009*), evaporadores (*Nandy y col., 2007*) o cristalizadores (*Rautenbach y Linn, 1996*), o a aquellas más enfocadas a eliminar contaminantes específicos, como es el caso de los tratamientos de oxidación avanzada, sistemas de intercambio iónico, precipitación química o adsorción con carbón activo. Aunque con las primeras técnicas se consiguen recuperaciones de casi el 100% de agua, resultan más costosas, en lo que a consumo energético se refiere. Así que este coste no puede asumirse en fábricas de papel de productos de bajo valor añadido.

Por tanto, el segundo objetivo de esta tesis doctoral es evaluar el proceso de coagulación, combinado con floculación y una etapa de ablandamiento para el tratamiento de la corriente generada en un sistema de OI empleado para la regeneración del efluente de fábricas de papel 100% destintado. El efluente objeto de estudio se caracteriza por un contenido elevado en materia orgánica refractaria (>2000 mg/L DQO) y una conductividad superior a 9 mS/cm. Este tratamiento ha sido evaluado en términos de rendimientos de reducción tanto de estos dos parámetros mencionados, como de las absorbancias a diferentes longitudes de onda, para estudiar la evolución de la eliminación de los diferentes compuestos refractarios. Aunque existen estudios sobre la evolución de la distribución del tamaño de partícula en aguas sintéticas sometidas a coagulación/floculación (*Yu y col., 2009; Nason y Lawler, 2010*), no se han encontrado tales investigaciones para el caso de aguas reales, como son las empleadas en este trabajo.

3.2.1. Materiales y métodos

La unidad de OI de la planta PP1 (apartado 3.1.1.1) se arrancó en modo discontinuo, y de manera puntual, para filtrar el efluente de la UF y simular una corriente concentrada con una conductividad por encima de los límites de vertido. La caracterización de la corriente de rechazo generada se presenta en la **Tabla 7**.

Para los estudios de floculación se empleó la técnica de reflexión por haz enfocado o FBRM, desarrollada por el Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid (*Blanco y col., 2002a; Blanco y col., 2002b*). En la aplicación de esta técnica se emplea el equipo M500L fabricado por Lasentec (Mettler Toledo, Seattle, WA). Todos los experimentos se programaron para obtener un valor de longitud medio de cuerda cada 5 s.

Tabla 7. Caracterización química de la corriente de rechazo de la OI de la planta PP1 puesta en marcha en discontinuo para este estudio concreto.

Parámetro	Valores
pH	8,0
Conductividad, mS/cm	9,1
DQO total, mg/L	2365
DQO disuelta, mg/L	2121
Alcalinidad, mg CaCO ₃ /L	3224
Turbidez, NTU	8,21
Dureza, mg CaCO ₃ /L	1100

a) Coagulación

En la primera etapa de coagulación se probaron siete coagulantes diferentes: tricloruro de hierro (FeCl₃), cinco policloruros de aluminio (PAC11, PAC12, PAC13, PAC14, PAC15) suministrados por Kemira Ibérica S.A (España) y una sal de sulfato-nitrato de polialuminio (PNSS), proporcionada por Sachtleben Chemie GmbH (Alemania). Todos los productos se suministraron de forma pura y líquida, siendo diluidos con agua de red hasta la concentración deseada el mismo día de su uso. Las especificaciones químicas de los seis primeros se recogen en la **Tabla 8** y la del PNSS en la **Tabla 9**. El porcentaje de basicidad está relacionado con la cantidad de especies aluminio-poliméricas que aparecen en disolución durante el proceso de coagulación.

Tabla 8. Especificaciones químicas del FeCl₃ y de los PACl empleados.

Coagulante	Concentración (w/w) (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Basicidad (%)	Otras propiedades
FeCl ₃	39-47	-	-	-
PAC11	-	17,0 ± 0,5	42 ± 2	-
PAC12	-	17,0 ± 0,5	43 ± 5	Alto peso molecular
PAC13	-	9,5 ± 1,0	70 ± 5	Contiene micropolímeros
PAC14	-	9,7 ± 0,3	85 ± 10	-
PAC15	-	9,7 ± 0,3	85 ± 10	Contiene micropolímeros

Tabla 9. Propiedades de la sal PNSS empleada.

Composición (%)			Contenido (%)				
Al	NO ₃	SO ₄	Monomérico	Oligomérico	Polimérico	pH	Basicidad
5,2	15	3	22	35	43	2,5	46

La dosis óptima de coagulante se determinó mediante ensayos en escalera en el equipo FBRM, agitando 150 mL de muestra a 200 rpm y añadiendo cada 10 s, 600 mg de coagulante por litro de agua. El máximo número de cuentas alcanzado antes de la saturación de la disolución da el valor de la dosis de coagulante óptima.

También se analizó la resistencia de los coágulos formados a través del efecto de la intensidad de agitación frente al número total de cuentas en el agua. El experimento se inició añadiendo la dosis óptima de coagulante a los 150 mL de muestra mientras se agitaba a 200 rpm durante 3 min; pasado este tiempo se incrementó la velocidad de agitación a 400 rpm durante otros 3 min; finalmente, la agitación aumentó a 600 rpm durante otros 3 min finales. Este tipo de experimentos permite simular las fuerzas de cizalla a la que están sometidos los coágulos cuando el agua coagulada es impulsada mediante sistemas de bombeo.

Tras los experimentos de coagulación, la muestra se dejó sedimentar y el clarificado se filtró por 0,45 µm para su caracterización: conductividad, DQO soluble, así como las absorbancias a las siguientes longitudes de onda: 254, 284, 310, 350 y 500 nm. La absorbancia a 254 nm se relaciona con el grado de aromaticidad y compuestos insaturados presentes en el agua (*Sevimli y Kinaci, 2002*), mientras que el resto de longitudes de onda da idea de los compuestos aromáticos (ej. fenoles), anillos aromáticos conjugados-resonantes, anillos

aromáticos con cierto nivel de resonancia y sustancias coloreadas de elevado carácter resonante, respectivamente (*Boroski y col., 2008*).

b) Ablandamiento

La finalidad de añadir cal, Ca(OH)_2 , al sistema es reducir la conductividad. La etapa de ablandamiento comenzó 2 min después de adicionar el coagulante, mientras se mantenía una agitación de 200 rpm. Las consecuencias inmediatas de añadir cal son el aumento del pH de la disolución y la desaparición de los iones calcio y magnesio presentes debido a la formación de los siguientes precipitados: CaCO_3 ($\text{pH} > 9,5$) y Mg(OH)_2 ($\text{pH} > 10,0$), respectivamente, reduciéndose así la dureza del agua. Por tanto, en esta investigación los ensayos se realizaron a $\text{pH} = 9,5$ y $\text{pH} = 10,5$. La lechada de cal empleada es una disolución saturada preparada a partir de Ca(OH)_2 en polvo suministrado por Panreac Química S.A.U., España.

c) Floculación

También se evaluó la combinación del sistema anterior con floculantes (*Aguilar y col., 2005; Ahmad y col., 2008*), concretamente uno aniónico y otro catiónico, ambos suministrados en polvo por Nalco Company (España). Ambos productos se caracterizaban por tener un peso molecular medio y diferentes densidades de carga, 15% el primero (APAM) y 60% el segundo (CPAM). Se prepararon disoluciones (0,5 g/L) de los mencionados polvos con agua de red agitando a 400 rpm durante 1 h. Las disoluciones tenían 1 día de caducidad.

En los experimentos donde se adicionaba floculante, éste se añadía 2 min después de la cal.

Finalmente, tras el proceso completo de coagulación-ablandamiento-floculación, la muestra se dejó sedimentar durante 30 min y se filtró el clarificado por 0,45 μm antes de medir su conductividad, DQO soluble y absorbancias a las longitudes de onda mencionadas en el apartado 3.2.1.1.

d) Diseño experimental

Para estudiar la influencia de las variables independientes seleccionadas: dosis de coagulante (X_{coag}), dosis de floculante (X_{floc}) y pH (X_{pH}); sobre las variables dependientes: porcentaje de eliminación de DQO, conductividad y absorbancias a diferentes longitudes de onda; se ha realizado un diseño experimental de

composición central y centrado en las caras. Los resultados experimentales se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden. Este diseño originó un número total de 15 experimentos, por floculante ensayado, si se consideran 3 niveles de variación para las variables independientes: $X_{pH} = \text{sin cal (8,0), 9,5 y 10,5}$; $X_{coag} = 2, 2,5 \text{ y } 3,0 \text{ g/L}$; $X_{floc} = 3,0, 5,0 \text{ y } 7,0 \text{ mg/L}$. Los niveles de las variables independientes se normalizaron según la expresión [2], adoptando valores de -1 a +1 con el 0 como punto central.

$$X_n = 2 \cdot \frac{X - \bar{X}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad [2]$$

donde, X_n es el valor normalizado de X_{coag} , X_{pH} o X_{floc} ; X es el valor experimental absoluto de la variable considerada; \bar{X} es la media entre los valores extremos de X ; y X_{\max} y X_{\min} son los valores máximos y mínimos para X , respectivamente.

3.2.2. Resultados y discusión

a) Coagulación

La dosis óptima de cada coagulante se determinó a partir de las curvas representadas en la **Figura 11**. Sólo el FeCl_3 , PAC11, PAC12 y PNSS produjeron un efecto de coagulación significativo del agua de rechazo de la OI. A medida que se añade el producto la materia disuelta y coloidal (MDC) se agrega, dando lugar a un aumento del número de partículas detectadas. El resto de coagulantes no tuvieron ningún efecto sobre dicha materia. La velocidad de coagulación del FeCl_3 es superior a la de las sales de aluminio, lo que fue también observado por *Kim y col., (2009)*. La capacidad del PNSS para desestabilizar la MDC es inferior a la de los PACl y FeCl_3 .

Considerando únicamente el proceso de desestabilización de la MDC, ésta puede producirse por dos mecanismos distintos, dependiendo del valor de pH y de la concentración de Al o Fe dosificada: (1) neutralización de las partículas cargadas negativamente tras la adsorción de las especies catiónicas de aluminio adicionadas con el coagulante; y (2) mediante atrapamiento de los coloides dentro de la estructura de precipitados de Al(OH)_3 o Fe(OH)_3 (*Pernitsky y Edzwald, 2006*). La hidrólisis de los policloruros de aluminio implica la formación de monómeros, dímeros o polímeros cargados positivamente así como precipitados amorfos de aluminio. La proporción de especies catiónicas de alta carga aumenta

con el carácter básico del coagulante, de ahí que productos con basicidades superiores al 70% (PAC13, PAC14 y PAC15) den lugar a mayores proporciones de especies poliméricas cargadas en el medio (Torra y col., 1998; Pernitsky y Edzwald, 2006).

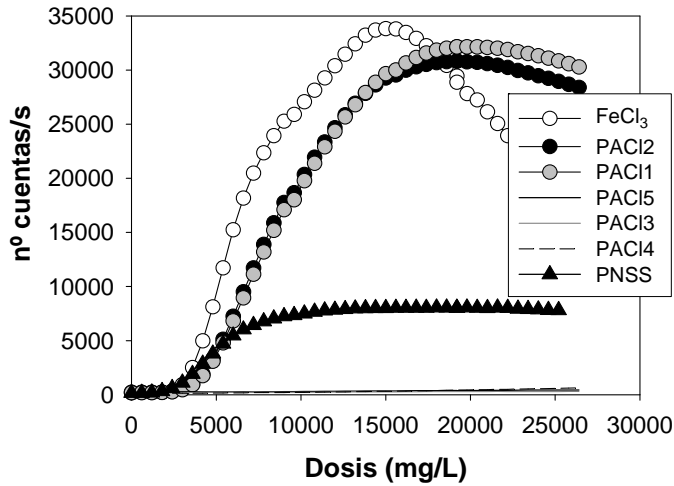
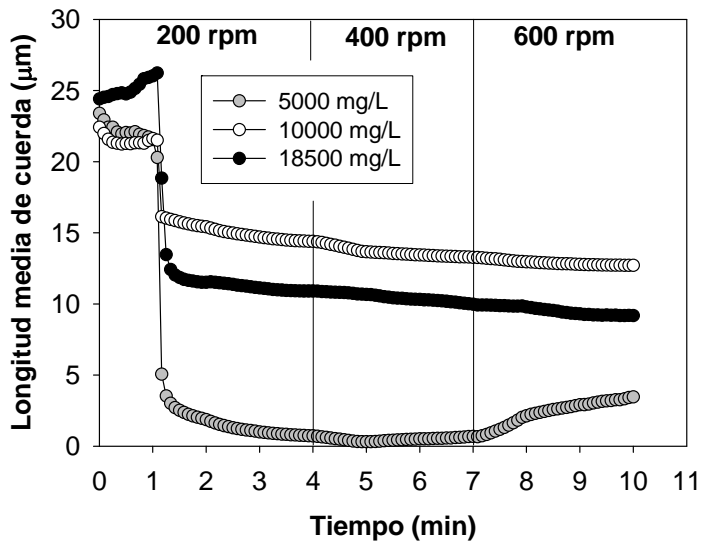


Figura 11. Ensayos en escalera para determinar la dosis óptima de cada coagulante.

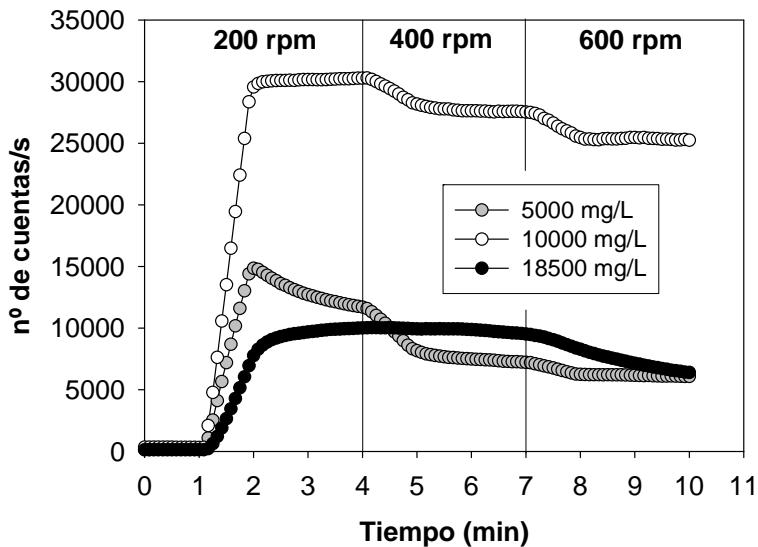
Teniendo en cuenta que el pH inicial del agua a tratar es de 8,0 (Tabla 7) y las dosis tan elevadas de coagulante añadidas para desestabilizar a la MDC, es probable que la principal especie en el medio cuando se emplean PACI sea un sólido amorfo de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$) (Pernitsky y Edzwald, 2006). Del mismo modo, cuando se recurre al FeCl_3 para la coagulación, la principal especie responsable de la coagulación es un sólido amorfo de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ (Gabelich y col., 2002). Por estas razones, puede afirmarse que el principal mecanismo de coagulación es el segundo mencionado, es decir, por atrapamiento.

El mejor coagulante seleccionado es el PAC11. Aunque los resultados obtenidos con el PAC12 fueron muy similares, se descartó porque al contener micropolímeros, resultaba más costoso. El FeCl_3 tampoco se tuvo en cuenta por el efecto visual que producía (coloración de la disolución rojo intenso) al operar a dosis tan elevadas. El PNSS también fue descartado por no dar el rendimiento deseado. Según las curvas obtenidas en la Figura 11, las dosis elegidas de PAC11 para realizar los ensayos de resistencia fueron: 5000, 10000 y 18500 mg/L.

La evolución de la longitud media de cuerda y del número de cuentas por segundo en las pruebas de resistencia se recoge en la Figura 12.



(a)



(b)

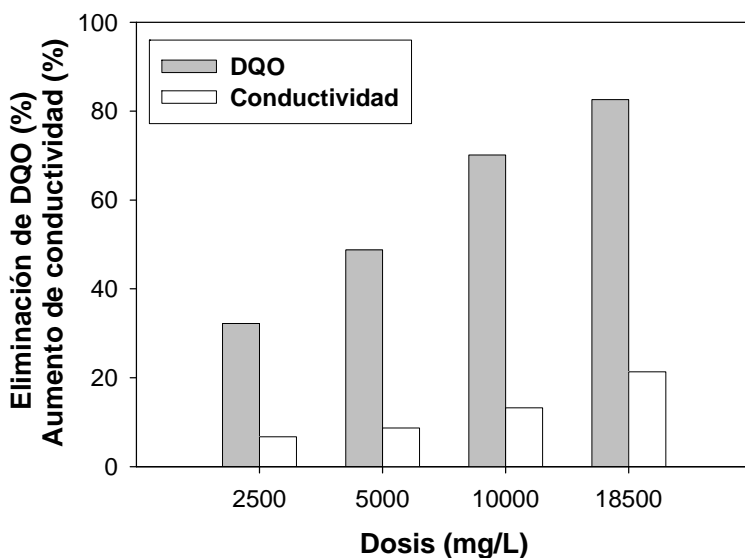
Figura 12. Evolución de la longitud media de cuerda (a) y del número de cuentas (b) cuando se somete a la disolución coagulada a: 200-400-600 rpm.

El PAC11 se añadió en el primer minuto. Mientras que a partir de este punto el número de partículas medidas por segundo aumenta, el tamaño de las mismas

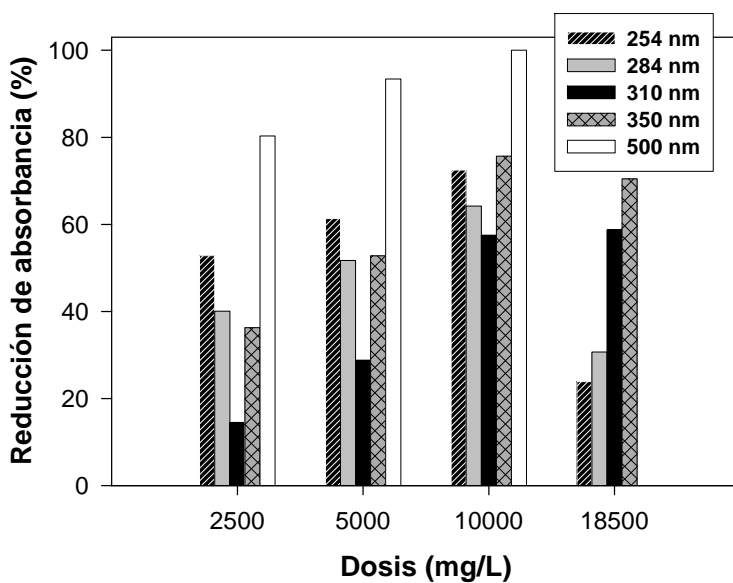
disminuye. Aunque las partículas de mayor tamaño (20-25 μm) se agreguen para formar coágulos de tamaño superior tras añadir el coagulante, también se está produciendo la desestabilización de la MDC inferior a 1 μm , de manera que las partículas pequeñas también interaccionan entre ellas para dar lugar a coágulos mayores a 1 μm . Al formarse nuevos agregados mayores a 1 μm , éstos sí que son detectados por la sonda del FBRM, transformándose en una disminución de la longitud media de cuerda (**Figura 12a**). Puede apreciarse cómo el número de cuentas por segundo aumenta cuando se incrementa la dosis de PAC11 desde 5000 a 10000 mg/L y cómo disminuye al aumentarla a 18500 mg/L, significado de que la disolución está saturada (*Duan y Gregory, 2003*).

Con respecto al número de cuentas por segundo y para las dosis de 5000 y 10000 mg/L, al aumentar progresivamente las revoluciones el número de partículas detectado decrece (**Figura 12b**), sin embargo la longitud media de cuerda se mantiene prácticamente constante, con respecto a la gran bajada observada al añadir el coagulante en el primer minuto (**Figura 12a**). Tras dosificar 18500 mg/L de PAC11, el número de cuentas captadas por el FBRM no decrece hasta que la disolución se agita a 600 rpm, y la longitud media de cuerda mantiene una tendencia similar que para dosis de 5000 y 10000 mg/L (**Figura 12a**). Este comportamiento puede explicarse porque una mayor intensidad de agitación favorece las colisiones entre partículas, lo que reduce el número de agregados de pequeño tamaño por coalescer en otros más grandes. Este fenómeno es el que detecta la sonda del FBRM cuando el número de cuentas por segundo decrece al aumentar las revoluciones (**Figura 12b**). También hay que tener en cuenta que el grado de formación de coágulos de gran tamaño se reduce puesto que las fuerzas de cizalla favorecen también la rotura de los flóculos más grandes. No obstante, a dosis menores la velocidad de formación de partículas grandes prevalece frente a la rotura, de ahí que a 5000 mg/L, por ejemplo, la longitud media de cuerda aumente al incrementar la agitación a 600 rpm (**Figura 12a**). Cuando el medio ya está saturado de coagulante (18500 mg/L), no es hasta 600 rpm cuando se aprecia una reducción del número de partículas, formándose nuevos coágulos pero de tamaño inferior a la media, de ahí que la longitud media de cuerda siga decreciendo ligeramente.

Tal como muestra la **Figura 13a**, la mayor reducción de DQO (alrededor del 80%) se produce en condiciones de saturación de coagulante (18500 mg/L), sin embargo, también se alcanza el mayor incremento de conductividad, al estar añadiéndose más iones Al al medio.



(a)



(b)

Figura 13. (a) Rendimientos de eliminación de DQO, (b) absorbancias, y (a) aumento de la conductividad en función de la dosis añadida de PAC11.

Los mecanismos que explican la eliminación de compuestos orgánicos son similares a los ya mencionados para reducir la cantidad MDC (*Duan y Gregory,*

2003). Aunque se han publicado diversos estudios sobre coagulación, es aún incierto los verdaderos mecanismos que intervienen, siendo altamente dependientes del valor del pH del medio y de la concentración de coagulante añadida (Wang y King, 2002). Respecto a la eliminación de la absorbancia a las diferentes longitudes de onda medidas, los mejores resultados se obtuvieron con 10000 mg/L de PAC11 (**Figura 13b**).

Resulta interesante el hecho de que a 18500 mg/L, la materia orgánica que absorbe a 500 nm (compuestos coloreados con alto nivel de resonancia) no es eliminada. Yan y col. observaron en 2008 una tendencia similar pero a 254 nm.

b) Coagulación-ablandamiento-floculación: Diseño experimental

2500 mg/L de PAC11 se fijó como la dosis del nivel central ($X_n=0$) del diseño de experimentos, al alcanzarse con ella una eliminación de DQO superior al 30% y el menor incremento de conductividad (>5%) a un coste industrial razonable de producto. Variaciones de 500 mg/L por encima y por debajo de dicha dosis representaron los niveles +1 y -1, respectivamente.

Del ajuste de los resultados experimentales (**Tablas 6 y 7, PUBLICACIÓN II**) a un modelo polinómico de segundo orden, se obtuvo que la variable X_{floc} no tenía ninguna influencia sobre los resultados, es decir, únicamente la dosis de coagulante y el pH al que se realizaba el tratamiento afectaban a los rendimientos de eliminación (**Tabla 10**).

A pesar de los bajos coeficientes de regresión (R^2) obtenidos en la medida de absorbancia a 254 nm (0,740 para la aPAM; y 0,677 para la cPAM), el resto de resultados se ajustan al modelo polinómico propuesto por encima del 85% ($R^2=0,857-0,997$). Las ecuaciones resultantes del modelo reproducen los resultados experimentales con errores inferiores al 10% y 6,5% para el caso de añadir aPAM y cPAM, respectivamente.

Como era de esperar, la adición de cal (X_{pH}) es la principal variable que afectó a la reducción de conductividad, independientemente del tipo de floculante. A mayor cantidad de cal ($pH \geq 10$) la precipitación del $Mg(OH)_2$ acompaña a la del $CaCO_3$, eliminándose por tanto más iones Ca^{2+} y Mg^{2+} de la disolución. El ablandamiento afectó también de forma importante (término cuadrático en las ecuaciones) a la reducción de la A_{350} para ambos floculantes, a la A_{310} cuando se empleaba aPAM y a la A_{254} para el caso de adicionar cPAM.

Tabla 10. Modelos resultado de aplicar el diseño de experimentos.

PACII+Ca(OH)₂+aPAM		
Ecuaciones	R²	Error (%)
$\%Conductividad = -19.43 \cdot X_{pH}^2 + 2.09 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 3.27 \cdot X_{Coag} + 27.61 \cdot X_{pH} + 47.04$	0,997	2,5
$\%DQOdisuelta = 13.60 \cdot X_{pH} + 53.96$	0,884	6,3
$\%A_{254} = 4.89 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 46.00$	0,740	3,5
$\%A_{284} = 4.50 \cdot X_{Coag} + 3.96 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 38.47$	0,889	2,7
$\%A_{310} = -11.77 \cdot X_{Coag}^2 - 16.02 \cdot X_{pH}^2 - 8.06 \cdot X_{Coag} + 11.21 \cdot X_{pH} + 70.71$	0,891	9,8
$\%A_{350} = -9.18 \cdot X_{Coag}^2 - 6.63 \cdot X_{pH}^2 + 3.40 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 9.32 \cdot X_{pH} + 70.53$	0,943	4,4
$\%A_{500} = 5.42 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 3.84 \cdot X_{Coag} + 82.29$	0,857	3,4
PACII+Ca(OH)₂+cPAM		
Ecuaciones	R²	Error (%)
$\%Conductividad = -15,30 \cdot X_{pH}^2 + 2,2 \cdot X_{Coag} + 27,76 \cdot X_{pH} + 43,06$	0,996	2,4
$\%DQOdisuelta = 6,60 \cdot X_{Coag} + 14,63 \cdot X_{pH} + 47,85$	0,919	6,3
$\%A_{254} = 10,55 \cdot X_{pH}^2 + 56,66$	0,677	5,8
$\%A_{284} = -7,52 \cdot X_{Coag}^2 + 9,78 \cdot X_{Coag} + 42,68$	0,947	3,3
$\%A_{310} = 9,78 \cdot X_{Coag} + 37,67$	0,866	4,9
$\%A_{350} = -7,58 \cdot X_{Coag}^2 - 6,68 \cdot X_{pH}^2 + 9,41 \cdot X_{Coag} + 6,47 \cdot X_{pH} + 70,17$	0,962	3,8
$\%A_{500} = 5,29 \cdot X_{Coag}^2 + 6,47 \cdot X_{Coag} - 1,21 \cdot X_{Coag} \cdot X_{pH} + 87,86$	0,973	1,6

Los resultados mostrados por el FBRM cuando no existe etapa de ablandamiento difieren significativamente de los obtenidos cuando se adiciona cal

entre la coagulación y la floculación, tal como se aprecia en las **Figuras 14 y 15**. Mientras que el número de partículas medidas por segundo decrece al adicionar la aPAM a los 5 min de iniciar el experimento (**Figura 14**), ningún efecto se observó en el caso de adicionar la cPAM. Este comportamiento podría explicarse mediante dos mecanismos: (1) los sólidos amorfos de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ tienen carácter catiónico, por lo que la interacción con la cPAM se ve afectada por las fuerzas de repulsión (*Bolto y Gregory, 2007*); (2) la superficie de los agregados es aniónica pero la presencia de suficientes iones divalentes actúa de puente entre la aPAM y los agregados, mientras que impiden actuar a la cPAM por repulsión electrostática (*Negro y col., 2006*).

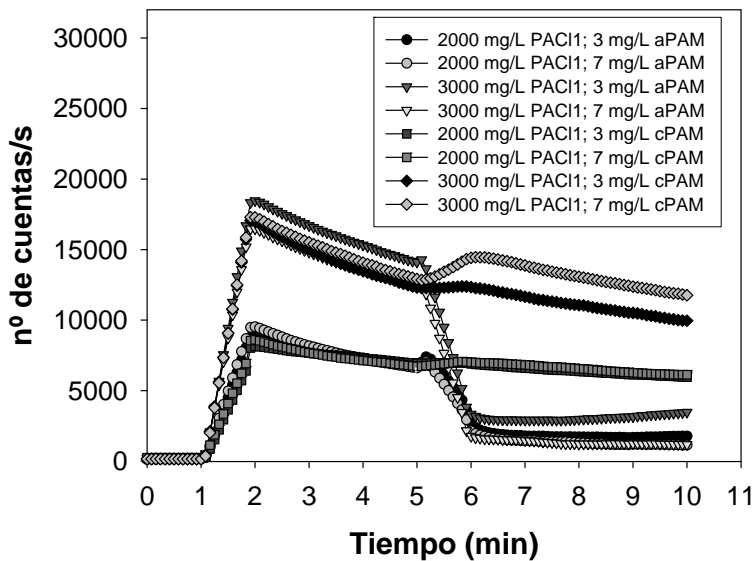


Figura 14. Evolución del número de cuentas por segundo en los análisis sin etapa de ablandamiento.

Dado el pH del concentrado en estudio (8,0) y las cantidades de coagulante dosificadas, es más razonable pensar que los agregados tengan carácter negativo, de manera que el segundo mecanismo sería el más acertado. Como la dureza de la corriente de rechazo es muy elevada (1100 mgCaCO_3/L), la concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} es a su vez importante, favoreciendo la floculación mediante puentes entre los grupos negativos de la aPAM y los coágulos de PAC11. Estos iones, a su vez, interfieren con los grupos catiónicos de la cPAM, provocando su repulsión y haciendo que el polímero pierda su estructura extendida y, por tanto, su eficacia (*Bolto y Gregory, 2007*).

Cuando se introduce la etapa de ablandamiento al tercer minuto de empezar el experimento, el FBRM detecta más cantidad de partículas en la disolución (**Figura 15**), fenómeno que se debe a la aparición de formas precipitadas de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Al quinto minuto se introduce el floculante; como el Ca^{2+} y Mg^{2+} han sido eliminados por la cal, ya no existen los intermediarios responsables de la formación de puentes, de manera que la aPAM se hace igualmente ineficaz. Cabría esperar que al desaparecer estos iones divalentes la cPAM fuese eficaz, sin embargo, sigue sin tener ningún efecto. Esto se debe a que a pH por encima de 8,5, las cPAM empiezan a hidrolizarse, perdiendo totalmente su eficacia. Esta hidrólisis no afecta sólo a la pérdida de grupos catiónicos sino también a la conformación del polímero, ya que aparecen grupos carboxilatos que reducen las longitudes de las cadenas poliméricas (*Bolto y Gregory, 2007*).

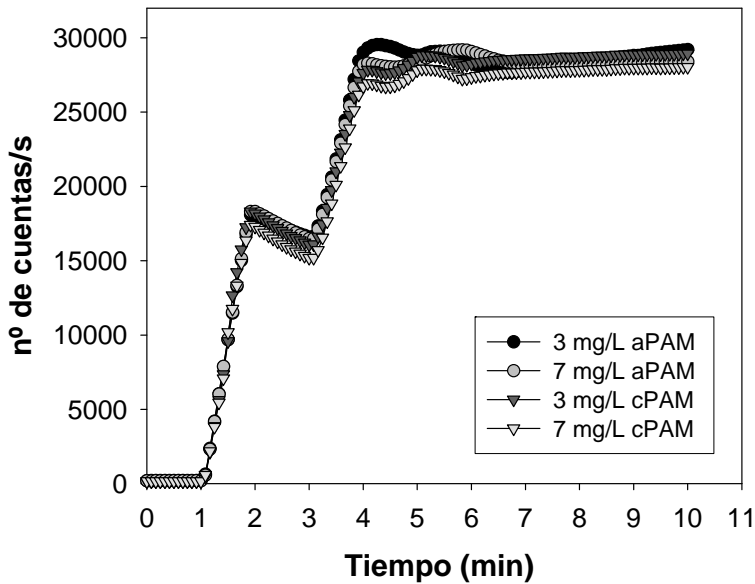


Figura 15. Evolución del número de cuentas por segundo cuando se coagula con 3000 mg/L de PAC11, seguido de la adición de cal hasta pH 10,5 y de floculación con 3 y 7 mg/L de aPAM o cPAM.

En relación a la eliminación de DQO, cuando se combinan 2500 mg/L de PAC11 con 5 mg/L de aPAM sin emplear cal (experimento: 0,0,-1) la eliminación de DQO mejora un 10% (de un 30 a un 40%) con respecto al uso de coagulante solamente (**Figura 13a**). Sin embargo, si se combina con la misma dosis de cPAM el porcentaje de eliminación se reduce un 10%. Si esta misma dosis de coagulante

se añade junto con cal, independientemente del pH (9,5 o 10,5) y de la dosis de flocuante aniónico, la DQO del concentrado se reduce un 60%, siendo la misma tendencia para el caso de añadir cPAM, que consigue una reducción de la DQO del 50%.

3.3. Eficacia de la precipitación química para minimizar el impacto de las incrustaciones de sílice en las membranas de OI

El problema principal a la hora de instalar un sistema de OI para regenerar el efluente en una fábrica de papel reciclado, como ya se mencionó en el apartado 3.1.2, es la elevada concentración de sílice presente en el mismo. La sílice procede mayoritariamente del silicato sódico añadido en las etapas de destintado para: (1) estabilizar la etapa de blanqueo con H_2O_2 ; (2) aprovechar sus propiedades tampón y saponificadoras (*Ferguson, 1992a,b*); (3) favorecer la dispersión de las partículas de tinta (*Ali y col., 1994; Mahagaonkar y col., 1997*); (4) evitar pérdidas de fibras y (5) evitar la flotación de cargas (*Mathur, 1994*). De aquí se deduce que no es un compuesto del que se pueda prescindir fácilmente y, por tanto, el contenido de sílice en agua va a ser siempre un parámetro a controlar cuando se recurra a la regeneración de este tipo de efluentes mediante tratamientos por membranas.

Diferentes tecnologías se han aplicado con éxito para reducir la concentración de sílice en las aguas, tal es el caso de: (1) la adición de productos químicos para inducir su coagulación-precipitación; (2) ablandamiento con cal (*Al-Mutak y Al-Anezi, 2004*); (3) uso de unidades de des supersaturación para forzar la precipitación de sales como $CaCO_3$, $CaSO_4$, SiO_2 , $Ca_3(PO_4)_2$ y $BaSO_4$ (*Bremere y col., 2008*); y (4) el uso de columnas de resinas de intercambio iónico (*Zaganiaris y col., 1992; Ben Sik Ali y col., 2004*).

Otras técnicas están encaminadas a la modificación de la solubilidad de la sílice mediante la manipulación del pH, temperatura o la adición de anti-incrustantes (*Smith, 1998; White y Masbate, 2001*). Estas alternativas resultan más viables económicamente, de hecho, la OI destinada a regenerar el efluente de la fábrica de papel destintado expuesto en el apartado 3.1 podría llegar a operar con un porcentaje de recuperación entre el 60 y el 65% trabajando a un pH por encima de 10, puesto que la solubilidad de la sílice aumentaría a 300-350 mg/L (*Iler, 1979*). Sin embargo, el incremento del pH también afecta al equilibrio del bicarbonato, generándose más iones carbonato (CO_3^{2-}), los cuales también precipitan dando lugar a nuevas incrustaciones (*Dow, 2005; Asano y col., 2007*). Por tanto, esta es

una alternativa no viable para el efluente estudiado puesto que la alcalinidad bicarbonática es elevada.

La tecnología que se evalúa en esta tesis doctoral para eliminar sílice es la precipitación química inducida por la adición de coagulantes. Tanto la sílice disuelta, como la coloidal o la polimérica pueden eliminarse del agua forzando su co-precipitación con metales solubles que forman, a ciertos pH, hidróxidos insolubles, como por el ejemplo el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Faust y Aly, 1983; Roque, 1996; Sheikholeslami y col., 2001; Ning, 2002; Bouguerra y col., 2007; Zeng y col., 2007; El-Bestawy y col., 2008). Aunque es evidente que hay varios estudios referidos a la eliminación de sílice por esta técnica, poco se sabe del proceso de coagulación y de las propiedades de los flóculos que se forman en casos reales de aguas residuales industriales (Chang y col., 2007). **Por tanto, en esta tesis doctoral los rendimientos de eliminación de sílice se evaluarán atendiendo a los mecanismos de floculación y a la estructura de los coágulos formados.**

3.3.1. Materiales y métodos

El efluente de la fábrica de papel destintado donde se llevaron a cabo las pruebas piloto descritas en el apartado 3.1 es resultado de un tratamiento biológico aerobio y una flotación final por aire disuelto. El proceso de coagulación a evaluar en este apartado se realizó con el efluente de estas células de flotación, filtrándolo previamente por 150 μm como barrera de seguridad. La caracterización del efluente tras dicha filtración se recoge en la **Tabla 13**. El objetivo ha sido estudiar la eliminación de sílice no solamente antes de una OI, sino también de su pretratamiento correspondiente de MF/UF. Las muestras de agua se almacenaron a $\pm 4^\circ\text{C}$ durante un máximo de 4 días. Todas las analíticas se hicieron acorde a las guías establecidas en el manual “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (Eaton y col., 2005).

Los coagulantes empleados son los mismos que los indicados en la **Tabla 8**, FeCl_3 y cinco policloruros de aluminio y se prepararon siguiendo el protocolo expuesto en el apartado 3.2.1.

El seguimiento del proceso de coagulación se llevó a cabo con el equipo FBRM, ya empleado en el apartado 3.2.1. Para determinar la dosis de coagulante óptima se adicionaron cada 10 s, 100 mg/L de coagulante a 0,150 L de muestra constantemente agitada a 270 rpm. La selección de la dosis óptima se hizo de la

misma manera expuesta en el apartado mencionado. Dado que el pH afecta al proceso de coagulación, los experimentos se realizaron a tres pH diferentes: 5,5, 8,6 (pH típico del agua) y 10,5. Para ello se empleó HCl 0,1M y NaOH 1M para hacer el ajuste a medio ácido y básico, respectivamente.

Tabla 13. Caracterización del efluente de una fábrica de papel 100% reciclado tras una etapa biológica aerobia, flotación por aire disuelto y una filtración por 150 μm .

Parámetro	Media	Desviación estándar
pH	8,6	0,3
Conductividad, mS/cm	3,1	0,4
SST, mg/L	145	74
DQO disuelta, mg/L	505	174
Alcalinidad, mgCaCO ₃ /L	400	75
Dureza, mgCaCO ₃ /L	150	2
Turbidez, NTU	158	21
SO ₄ , mg/L	582	122
Cl, mg/L	110	28
Si, mgSiO ₂ /L	185	31
Fe total, mg/L	0,9	0,1
Ca, mgCaCO ₃ /L	138	25
Al, mg/L	0,09	0,06

Tras el periodo de coagulación, la muestra se dejó sedimentar y se filtró el clarificado por 0,45 μm para medir su contenido en sílice (como SiO₂), DQO, conductividad, cloruros, hierro y aluminio. Cada ensayo de coagulación se realizó por triplicado.

Los coágulos formados se analizaron mediante microscopio óptico (Olympus BX41) y la técnica SEM-EDX (microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6400) se empleó para determinar la composición atómica de dichos agregados.

Finalmente, también se estudió la velocidad de sedimentación para el coagulante óptimo seleccionado. Para ello se adicionó el coagulante a 0,5L de muestra de agua mientras se agitaba a 180 rpm durante 5 min, posteriormente la agitación se redujo a 45 rpm durante 10 min para finalizar con una etapa de sedimentación de 120 min. Periódicamente se anotó la altura del sedimento.

3.3.2. Resultados y discusión

Las dosis óptimas de cada coagulante a los diferentes pH estudiados se determinaron como la mínima necesaria para maximizar el número total de partículas por segundo y la longitud media de cuerda (**Figuras 16 a 18**).

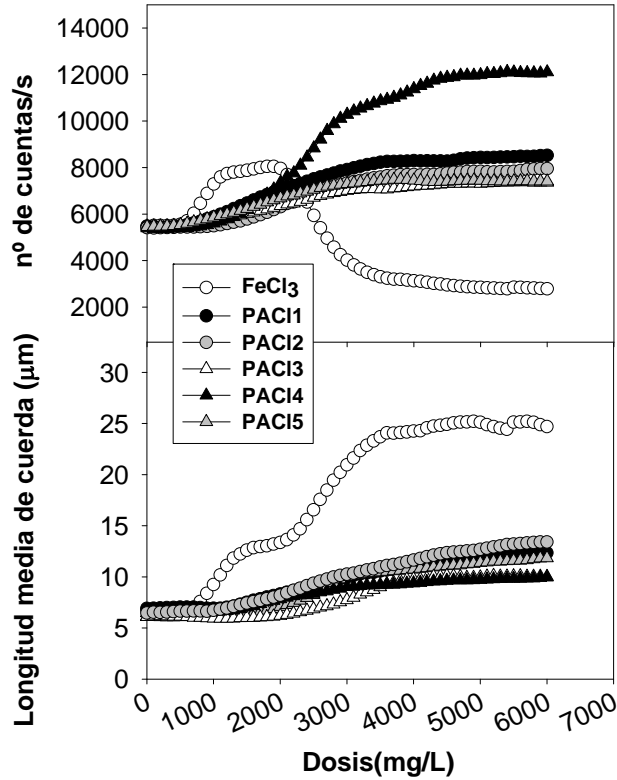


Figura 16. Evolución del número de cuentas por segundo y de la longitud media de cuerda durante el tratamiento de coagulación (pH=5,5).

El número de cuentas aumenta al añadir los coagulantes porque la MDC inferior a 1 µm pasa a ser detectada por el FBRM al formarse agregados de mayor tamaño, razón por la que también aumenta la longitud media de cuerda.

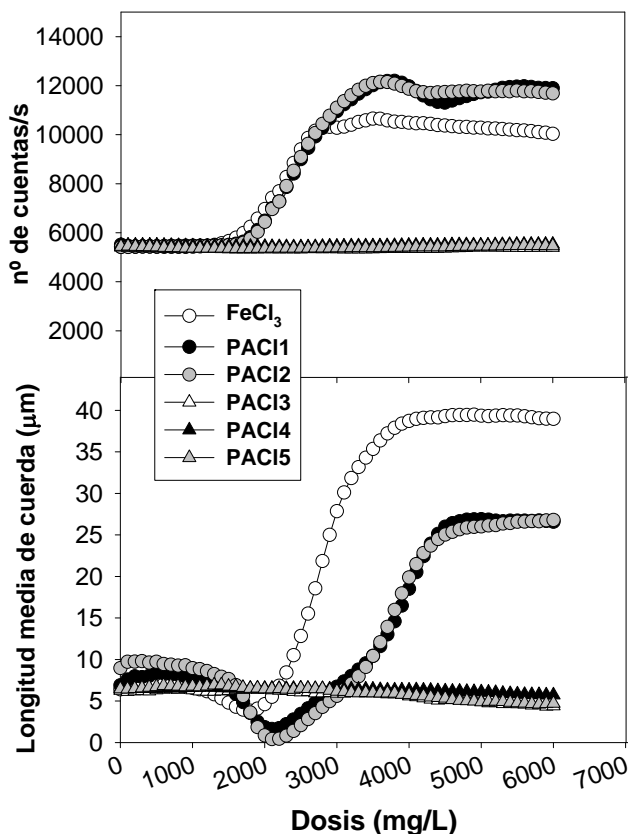


Figura 17. Evolución del número de cuentas por segundo y de la longitud media de cuerda durante el tratamiento de coagulación (pH=8,6).

El FeCl_3 y los dos PACI de menor basicidad (PAC11 y PAC12, **Tabla 8**) mostraron un comportamiento similar. Es decir, el número de cuentas por segundo para todos los pH y la longitud media de cuerda a pH=5,5 (**Figura 16**) y pH=10,5 (**Figura 18**) aumentaron con la dosis de coagulante, mientras que la longitud media de cuerda de las partículas cuando no se manipulaba el pH del agua se redujo hasta un mínimo correspondiente a 2000 mg/L. A dosis bajas, la coagulación de la MDC inferior a $1 \mu\text{m}$ genera partículas de menor tamaño que la longitud media de cuerda pero superiores a $1 \mu\text{m}$, reduciéndose en consecuencia la longitud media de cuerda. A mayor cantidad de coagulante adicionada, se favorece la agregación de estos pequeños coágulos, además de seguir coagulándose nueva MDC, razón por la que a partir de cierto momento la longitud

media de cuerda empieza a aumentar. El descenso del número de partículas cuando se adicionan más de 2000 mg/L de FeCl_3 a $\text{pH}=5,5$ (**Figura 16**) significa que se favorece la formación de agregados de mayor tamaño frente a la desestabilización de partículas inferiores a $1\ \mu\text{m}$.

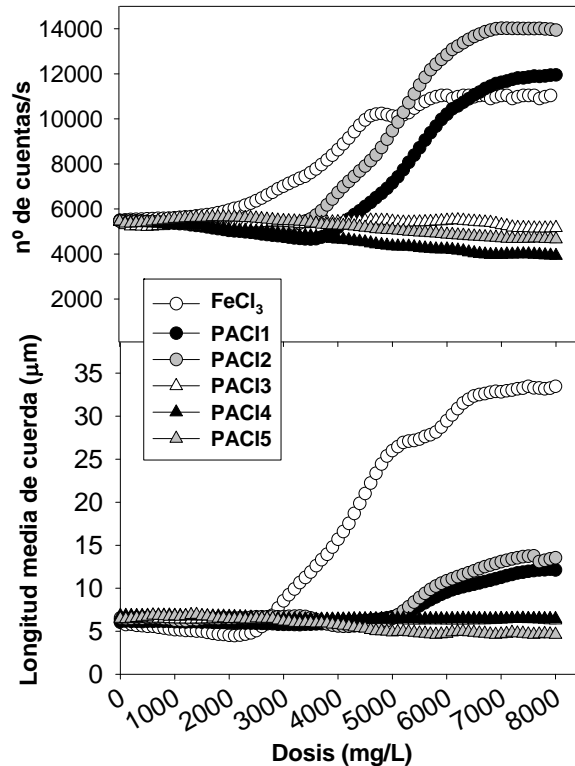


Figura 18. Evolución del número de cuentas por segundo y de la longitud media de cuerda durante el tratamiento de coagulación ($\text{pH}=10,5$).

Por el contrario, el comportamiento de los policloruros de aluminio de alta basicidad (PACI3, PACI4 and PACI5) fue totalmente diferente al de los tres coagulantes anteriores cuando no se modificó el pH o se trabajó a $\text{pH}=10,5$. Tanto el tamaño de las partículas como el número de cuentas por segundo se mantuvo prácticamente constante independientemente de la dosis de coagulante.

Tras analizar los agregados por microscopía óptica (**Figura 19**) se observó que la estructura de los agregados era diferente, de manera que sí se estaba produciendo un proceso de coagulación.

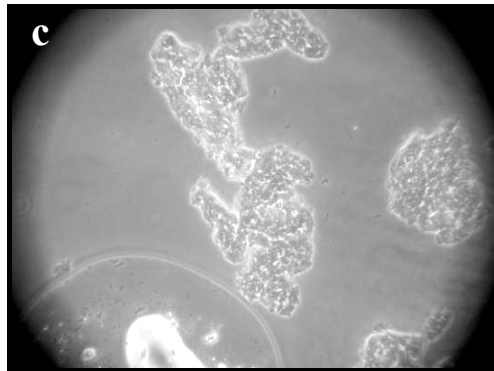
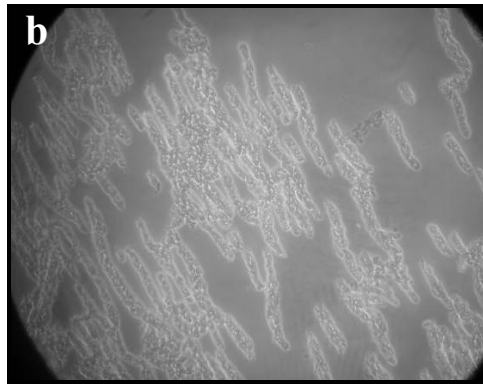
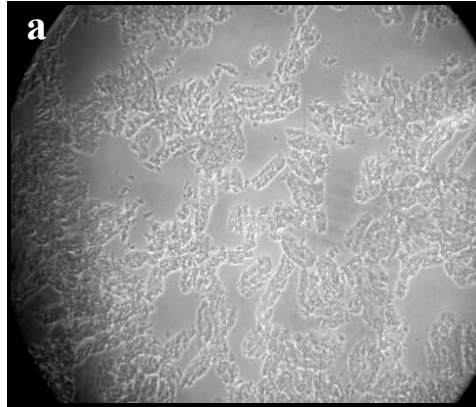


Figura 19. Imágenes tomadas con microscopio óptico de 20 aumentos de los coágulos formados al añadir (a) PACI de baja y (b) PACI de alta basicidad, y (c) FeCl_3 .

Las partículas habían adoptado una estructura cilíndrica, pero manteniendo el tamaño original (**Figura 19b**). Esta nueva conformación justifica que el número de cuentas disminuya ligeramente y que se detecte la misma longitud media de cuerda ya que las probabilidades de que el punto focal del FBRM haga un barrido de la partícula en dirección longitudinal son muy bajas.

Comparando el FeCl_3 frente a los PACls, se aprecia que la longitud media de las partículas siempre resulta superior cuando se emplea el primero y, además, los agregados empiezan a formarse a dosis menores en todos los pH estudiados. La **Figura 19c** muestra cómo los agregados formados por el FeCl_3 son mucho más grandes y de contornos más redondeados que los agregados generados por los PACls (**Figura 19a**). Estos resultados concuerdan con las investigaciones presentadas por *Kim y col.* en 2009, donde observaban que el FeCl_3 producía coágulos más grandes y esféricos que las sales de aluminio. Además, su coagulación era también más rápida, mientras que 5 min eran suficientes para conseguir una coagulación óptima con FeCl_3 , se requería de 15 min para conseguir el mismo efecto con los PACls empleados.

La eficacia de cada coagulante a las tres condiciones de pH ensayadas se determinó en función de los rendimientos de eliminación de sílice y DQO (**Tabla 14**). Para un mismo coagulante la cantidad de sílice eliminada aumenta conforme aumenta el pH, sin embargo, se requiere también mayor cantidad de coagulante. Los mejores rendimientos (>95% de eliminación de sílice) se obtuvieron para los PACls de mayor basicidad y a pH=10,5.

Como ya se comentó en el apartado 3.2.2.a, el FeCl_3 y los PACls pueden desestabilizar a la MDC mediante dos mecanismos, dependiendo del valor del pH del medio y de las concentraciones de Al y Fe añadidas.

Cuando los PACls se añaden al agua se hidrolizan en monómeros (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$), dímeros ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$) y polímeros ($\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$). Para la misma dosis de coagulante, la proporción de estas especies catiónicas aumenta con la basicidad del coagulante, de manera que los PACl3, PACl4 y PACl5 darán lugar a especies poliméricas de mayor carga positiva, siendo el complejo $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$ (también llamado Al_{13}^{7+}) la especie dominante (*Pernitsky y Edzwald, 2006*). Así, siempre a mayor cantidad de especies cargadas positivamente, más posibilidad de que el mecanismo de coagulación sea la neutralización. No obstante, hay que tener en cuenta que conforme aumenta el pH de la disolución la proporción de estas especies

catiónicas disminuye, mientras que otras especies aniónicas, como el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, aumentan.

Tabla 14. Eficacia del proceso de coagulación en función de la eliminación de sílice, DQO y conductividad.

Coagulante	pH	Dosis óptima (mg/L)	SiO ₂ (% eliminación)		DQO (% eliminación)		Conductividad (mS/cm)	
			Media	DS*	Media	DS*	Media	DS*
FeCl ₃	5,5	2000	17	2	77	3	4,75	0,31
	8,6	3000	25	3	87	3	4,09	1,02
	10,5	6000	27	5	85	1	6,49	0,91
PAC11	5,5	3500	32	1	64	6	4,20	0,76
	8,6	4000	30	3	76	1	3,93	0,98
	10,5	7000	57	4	76	8	6,16	1,62
PAC12	5,5	3000	41	4	63	1	4,69	1,65
	8,6	4000	38	7	75	8	3,99	1,17
	10,5	7000	65	1	83	6	5,16	0,39
PAC13	5,5	4500	25	6	72	7	4,81	0,33
	8,6	6000	67	7	58	1	4,35	0,23
	10,5	8000	96	1	56	5	5,09	0,06
PAC14	5,5	4500	28	1	78	1	3,98	0,95
	8,6	6000	54	6	62	2	4,65	0,36
	10,5	8000	97	1	53	1	4,95	0,65
PAC15	5,5	4000	25	5	78	1	4,01	0,78
	8,6	6000	74	5	58	2	4,49	0,33
	10,5	8000	96	1	64	5	5,30	0,21

*DS: Desviación estándar.

Los complejos de Al_{13}^{7+} dan lugar a agregados cuyo tamaño y estructura dependen de su carga superficial, que es a su vez dependiente del pH. Mientras que estos agregados mantienen una carga elevada a pH=4,5 a la vez que presentan una estructura abierta, la carga superficial positiva se va reduciendo al aumentar el pH, dando lugar a una estructura más densa y compacta que afecta a la eficacia de

la coagulación (Torra y col., 1998). Esto explica por qué conforme aumenta el pH se requiere aumentar la dosis de coagulante para alcanzar la coagulación óptima (Figuras 16 a 18).

Por otro lado, la cantidad de coagulante añadida determina el grado de actuación del mecanismo por atrapamiento. El atrapamiento de coloides dentro de las estructuras sólido-amorfas de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ será predominante cuando la proporción de estos sólidos amorfos sea superior al de las especies iónicas.

Analizando los rendimientos de eliminación de sílice de la **Tabla 14**, las dosis de coagulantes necesarias para alcanzar las mayores reducciones de sílice son inviables a escala industrial. Por esta razón, se llevaron a cabo ensayos adicionales con los PACIs de mayor basicidad, a dosis menores (500-2500 mg/L), a pH=8,6 y pH=10,5. Los resultados se muestran en la **Figura 20**, donde se alcanzan reducciones de sílice entre el 65 y el 75% para 2500 mg/L y pH=10,5, que serían suficientes si no se quisiera trabajar a grados de recuperación en la OI por encima del 50%.

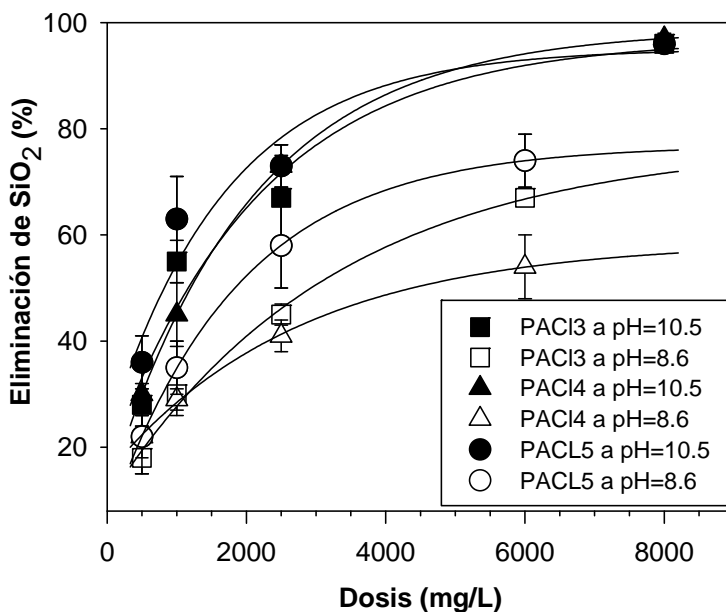


Figura 20. Rendimientos de eliminación de sílice en función de la dosis de coagulante de alta basicidad añadido. Experimentos realizados sin modificar el pH y a pH=10,5.

El principal problema de llevar a cabo el tratamiento modificando el pH es que la conductividad del agua clarificada aumenta, pudiendo llegar a ser un inconveniente añadido a la hora de gestionar el rechazo de los sistemas de OI, ya que los límites establecidos por la Comunidad de Madrid para verter efluentes industriales a depuradora municipal restringen la conductividad por debajo de 7,5 mS/cm (*Ley 10/1993*).

Sin modificar el pH y manteniendo una dosis de 2500 mg/L de PAC15 pueden alcanzarse rendimientos de eliminación del 60%, mientras que con el PAC13 y PAC14 solo del 40%. Estos resultados son incluso mejores que los obtenidos empleando FeCl₃ y los PAC1 de baja basicidad a dosis mayores (3000-4000 mg/L, en **Tabla 14**).

Los resultados muestran cómo a dosis similares, los PAC1s de mayor basicidad (PAC13, PAC14 y PAC15) eliminan más sílice que los de menor basicidad a pH básicos; lo que sugiere que la mayor proporción de complejos de aluminio catiónicos que generan los primeros favorece la coagulación. Por otro lado, se aprecia cómo los coagulantes de alta basicidad mejoran los rendimientos de eliminación de sílice tanto a dosis elevadas y sin modificar el pH, como manteniendo una dosis baja pero aumentando el pH (**Figura 20**). Ambas tendencias sugieren que la sílice se elimina de forma más eficiente mediante la generación de estructuras amorfas de aluminio Al(OH)_{3(am)}.

Los resultados del análisis por SEM-EDX confirmaron que los componentes principales de los coágulos generados por los PAC13, PAC14 y PAC15 eran aluminio, oxígeno y sílice (**Tabla 15**), siendo mayor el porcentaje de sílice cuando se emplea el PAC15.

Tabla 15. Composición atómica, obtenida mediante SEM-EDX, de las partículas formadas tras emplear los coagulantes de mayor basicidad.

Elemento	% Composición atómica		
	PAC13	PAC14	PAC15
O	55	58	50
Al	35	30	36
Si	8	10	12
Cl	1	1	1
Ca	1	1	1

El reto de conseguir buenos rendimientos de eliminación debe ir ligado a una velocidad de sedimentación admisible. Las velocidades de sedimentación se midieron tras añadir 2500 mg/L de PACI3, PACI4 y PACI5 sin modificar el pH del agua. Los resultados se representan en la **Figura 21**, donde se aprecia cómo el sedimento se ha compactado alrededor de 300 mL a los 10 min, lo que puede considerarse una velocidad de sedimentación aceptable (*Allegre y col., 2004*). Prácticamente todo el sedimento se compacta completamente al cabo de 1 h.

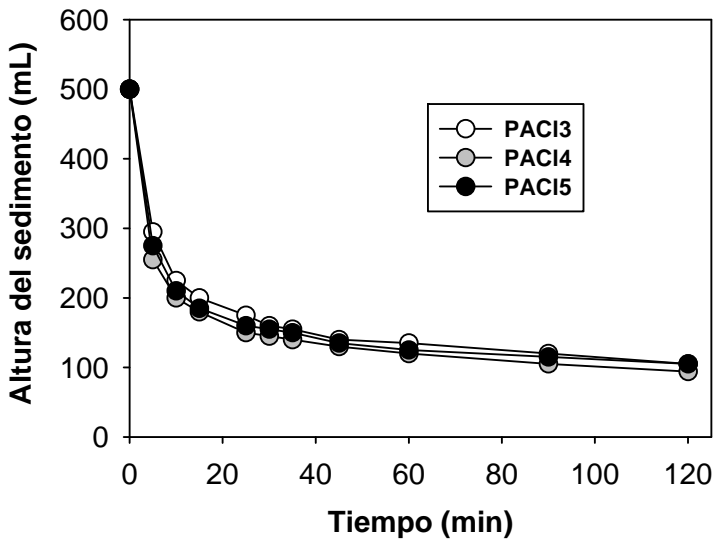


Figura 21. Velocidad de sedimentación, medida en términos de volumen compactado de sedimento, frente al tiempo, para dosis de 2500 mg/L de PACI3, PACI4 y PACI5.

En general, la eliminación de sílice fue inversamente proporcional a la eliminación de DQO (**Figura 22**). Se alcanzaron menores eficacias de eliminación de DQO, mayores del 50%, para los PACI3, PACI4 y PACI5 a pH=10,5 y dosis altas, condiciones que son más favorables para la eliminación de sílice (**Figura 22**).

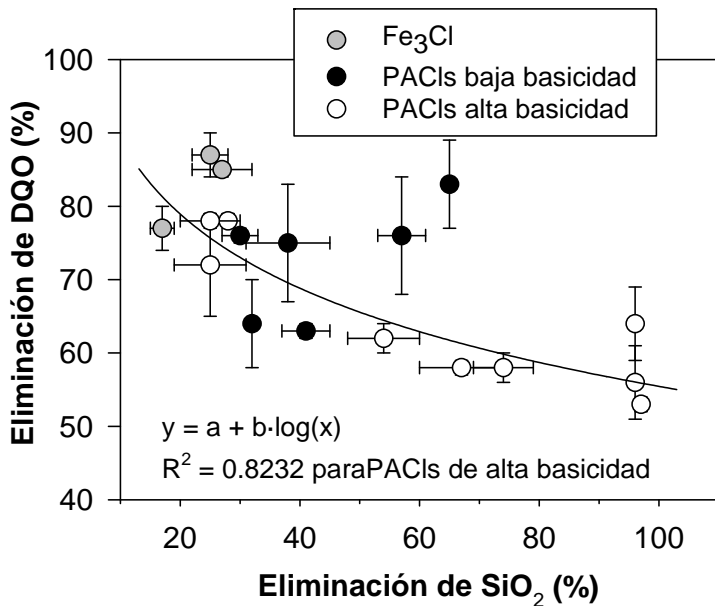


Figura 22. Relación entre los rendimientos de eliminación de DQO y de sílice.

Para que un sistema de OI resulte rentable, es aconsejable operarlo a recuperaciones de permeado por encima del 80%. La **Figura 23** representa, en función de los porcentajes de recuperación, la cantidad de sílice que debe ser eliminada del efluente que se está evaluando en este apartado, para no exceder su límite de saturación en la corriente de rechazo.

Se observa, por tanto, que para poder operar por encima del 80% de recuperación sin riesgo de incrustaciones, debería eliminarse del efluente más del 90% de la sílice. Estos rendimientos tan elevados sólo se han conseguido con los coagulantes de alta basicidad, dosificados a elevadas dosis y a pH=10,5, sin embargo, esta alternativa no solo resulta inviable económicamente por el coste de producto, sino también por el incremento asociado de la conductividad, que impediría el cumplimiento de los límites de vertido establecidos por la Comunidad de Madrid (*Ley 10/1993*).

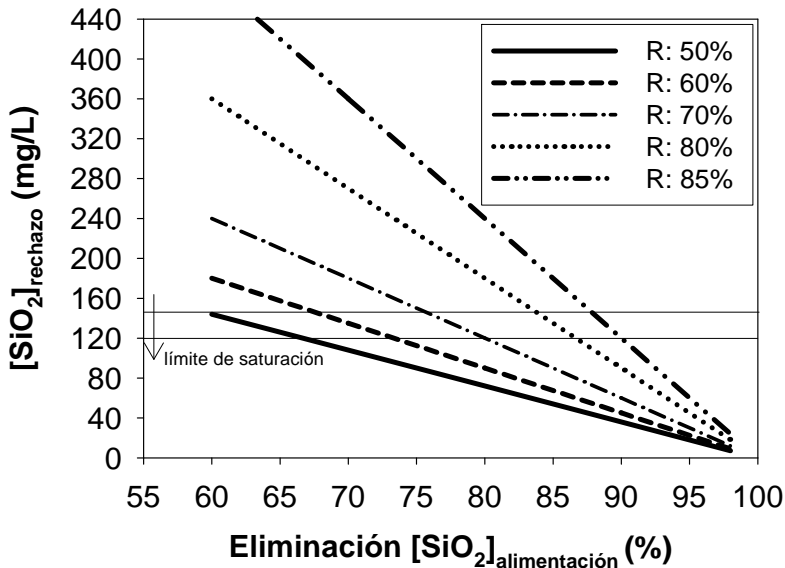


Figura 23. Porcentajes de eliminación de sílice de la corriente de alimentación a un sistema de OI en función del porcentaje de recuperación al que opera.

3.4. Influencia de la calidad del agua en los aditivos de retención y drenaje

La calidad del agua empleada en la preparación de los aditivos de retención y drenaje es crucial para garantizar la eficiencia de los mismos. La velocidad de la máquina de papel es función a su vez de la velocidad con la que el agua es eliminada de la suspensión de fibras en la sección de formación, donde la retención de fibras, finos y cargas es determinante. Una parte importante (10-15%) del agua de alimentación en una fábrica de papel se destina a la preparación de los productos químicos empleados en la parte húmeda de la máquina de papel (Ryoso y Manner, 2001), de manera que son muchas las investigaciones encaminadas a estudiar tanto el efecto de las sustancias presentes en el agua de la suspensión de fibras sobre los agentes de retención y drenaje (Hulkko y Deng, 1999; Dunham y col., 2002; Pruszyński y col., 2002; Cadotte y col., 2007; Hubbe, 2007a), como el efecto de la calidad del agua empleada en la preparación de estos productos (Ryōso y Manner, 2000 y 2001).

El siguiente aspecto en el que se centra esta tesis doctoral, es el efecto que tiene la calidad del agua empleada en la preparación de los sistemas de

retención y drenaje. La peculiaridad de esta investigación es que las aguas analizadas no son ni sintéticas, ni filtrados claros de máquina, al contrario de los estudios encontrados en la bibliografía, y los productos se preparan partiendo de fracciones en polvo. Se evaluaron aguas de calidades distintas, una correspondiente al permeado del BRM pilotado en la PP2 (apartado 3.1.1.2) y otra procedente de una UF ubicada en el circuito de máquina de la fábrica donde se llevaron a cabo las pruebas piloto (apartado 3.1.1).

En *Rjoso y Manner* (2000 y 2001) los productos se disuelven previamente con agua desionizada y es la dilución final la que se realiza con aguas de diferentes calidades; en esta investigación, sin embargo, el agua desionizada no se emplea en ningún momento. La novedad de esta investigación se encuentra también en que la pasta empleada es 100% destintada, no es pasta mecánica como en *Rjoso y Manner* (2000 y 2001) y que el sistema de retención y drenaje estudiado está formado por una poliacrilamida y una bentonita. El efecto de la calidad del agua sobre esta última no ha sido aún publicado.

Los resultados de variación de eficiencia del sistema poliacrilamida-bentonita se han analizado en términos de floculación, retención y drenaje así como en función de las propiedades del papel final.

3.4.1. Materiales y métodos

Los experimentos se han realizado con pasta 100% destintada, calidad prensa, procedente de la fábrica mencionada en el apartado 3.1.1. El sistema de retención usado consistió en una poliacrilamida catiónica (CPAM) y una bentonita, Percol 3320 e Hydrocol OM2LS, respectivamente, suministradas ambas por Ciba, Basilea, Suiza (ahora parte de BASF, Ludwigshafen am Rhein, Alemania). Con cada tipo de agua a analizar se prepararon las suspensiones de 1g/L de CPAM, agitando durante 1h. La preparación de la suspensión fue similar, pero a una concentración de 5 g/L. Ambas disoluciones tuvieron un tiempo de maduración de 1 día.

Se emplearon aguas de tres calidades distintas: agua de alimentación (FW) procedente de la red de saneamiento de la Comunidad de Madrid (Canal de Isabel II), permeado de una UF (UFW) interna encargada de filtrar el filtrado claro de la máquina de donde se obtuvo la suspensión de pasta y el permeado del bioreactor de membrana (BRMW) evaluado en la planta PP2 expuesta en el apartado 3.1.1.2 La **Tabla 16** recoge una comparativa de la calidad de cada una.

Para el seguimiento de la distribución del tamaño y número de partículas se empleó la misma técnica de reflexión por haz enfocado ya mencionada en el apartado 3.2.1. La dosis óptima de CPAM se determinó mediante ensayos en escalera, añadiendo 0,3 mg CPAM/g de pasta seca cada 30 s y agitando la suspensión a 400 rpm hasta obtener un valor constante de longitud media de cuerda (nivel de saturación). La bentonita se añadió en proporción 1:1 (en peso) con la CPAM.

Tabla 16. Caracterización de las aguas usadas para preparar el sistema CPAM-bentonita.

Parámetro	Suspensión de pasta	FW ^a	UFW ^b	BRMW ^c
pH	8,04	7,58	7,50	7,65
Conductividad, mS/cm	1,16	0,11	2,30	3,19
SST, g/L	-	<1	<1	<1
Demanda catiónica, mEq/L	0,216	<0,001	0,340	0,988
Turbidez, NTU	-	<1	4,22	1,77
Alcalinidad, mgCaCO ₃ /L	424	22,5	624	764
Dureza, mg/L	100	60	140	280
DQO soluble, mg/L	586	<5	952	431
DBO ₅ , mg/L	250	<2	360	20
SO ₄ , mg/L	276	<10	130	375
Ca, mg/L	38	21	40	75
Sílice, mg SiO ₂ /L	80	<0,2	140	100

^aFW: Agua de red; ^bUFW: Permeado de UF;

^cBRMW: Permeado de biorreactor de membranas de la PP2.

La secuencia de adición del sistema CPAM-bentonita fue la siguiente: 1º) adición de la CPAM a los 20 s de empezar a agitar la suspensión a 400 rpm, 2º) adición de la bentonita 30 s después, 3º) 4 min después de añadir la CPAM se aumentan las revoluciones a 800 rpm, 4º) transcurridos los 4 min a 800 rpm se vuelven a bajar la revoluciones a 400 rpm, manteniendo esta agitación hasta completar 10 min de experimentación.

Para medir el drenaje se empleó el equipo MüttekTM DFR-04 (BTG), en el que puede registrarse la evolución del peso de filtrado frente al tiempo de drenaje. De los filtrados recogidos se midió la turbidez y el contenido en sólidos totales. Para medir las propiedades del papel final se fabricaron formetas con un gramaje de 60 g/m² en el equipo de retención FRET (Techpap, Saint Martin D’Heres, Francia)

con el objeto de realizar los siguientes ensayos normalizados: resistencia a la rotura (ISO/FDIS 1924-3:2005), porcentaje de elongación antes de la rotura (ISO/FDIS 1924-3:2005), blancura ISO (UNE 57062:2003), índice de formación y contenido en cenizas (UNE 57050:1994). Para medir los tres primeros parámetros se empleó el equipo Autoline 300 (Lorentzen & Wettre, Kista, Suecia) y para el índice de formación el equipo Beta Formation Analyzer (Ambertec, Espo, Finlandia).

3.4.2. Resultados y discusión

Cuando la CPAM se añade a la suspensión de pasta se forman agregados o flóculos, los cuales se rompen lentamente a consecuencia de las fuerzas cizalla proporcionadas por la agitación. Cuando se añade la bentonita se forma una estructura tridimensional que favorece el drenaje y la retención de finos y cargas minerales sin afectar al índice de formación (*Asselman y col., 2000*).

La dosis óptima de CPAM se determinó siguiendo la metodología mostrada en *Blanco y col. (2002a,b)* resultando ser de 1,5 mg/g para los tres tipos de calidades de agua (**Figura 24**).

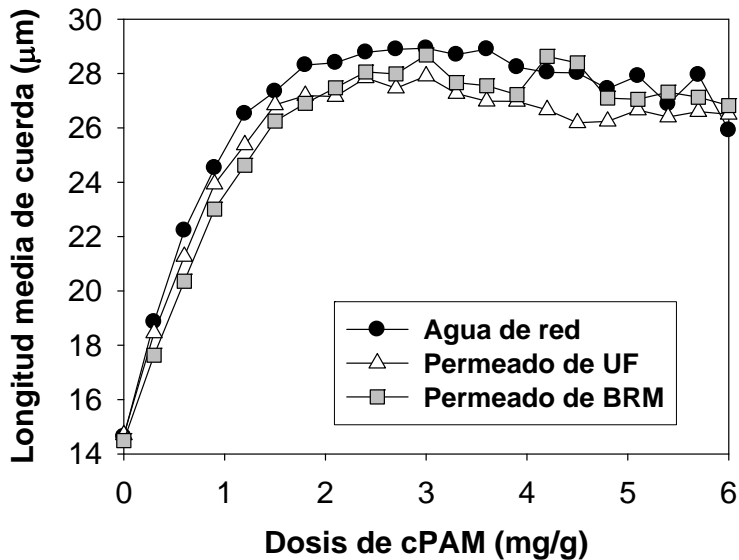
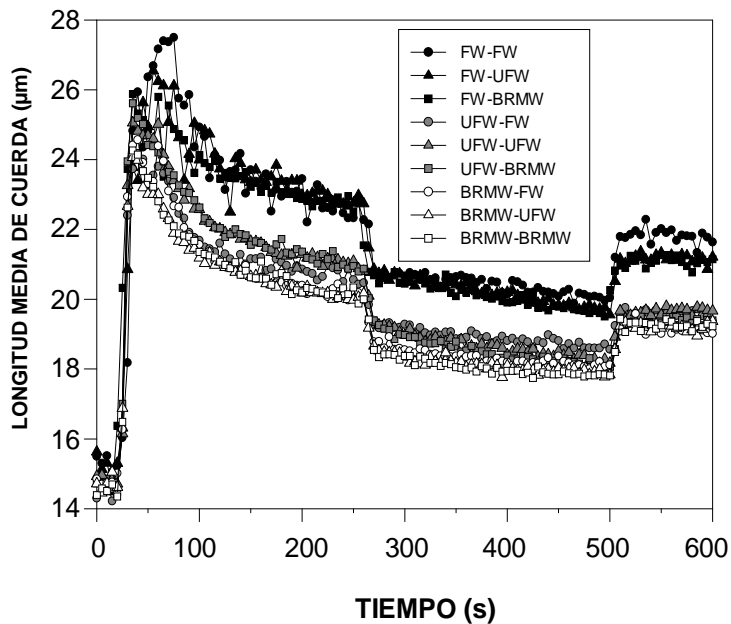


Figura 24. Optimización de la dosis de CPAM para las distintas calidades de agua empleadas en su preparación.

La calidad del agua no pareció afectar a la dosis óptima de CPAM, pero sí se obtuvieron longitudes medias de cuerda menores cuando se usaba un agua diferente a la de red. Cuando se utilizaron los permeados de la UF y del BRM, la relación entre compuestos aniónicos/CPAM aumentó y, aunque la basura aniónica no causase un consumo extra de polímero, sí afectó a sus grupos catiónicos, disminuyendo su eficacia.

La calidad del agua usada para preparar la bentonita no pareció afectar ni a la floculación (**Figura 25a**) ni a la velocidad de drenaje (**Figura 25b**) de forma significativa.

La bentonita es aniónica y su superficie específica muy elevada; de manera que son las fuerzas electrostáticas de repulsión las que actúan entre la superficie de la micropartícula y la basura aniónica presente en el agua de preparación de ésta (*Schouten y col., 2007*), manteniéndose intacta la capacidad de interacción con los grupos catiónicos de la CPAM.



(a)

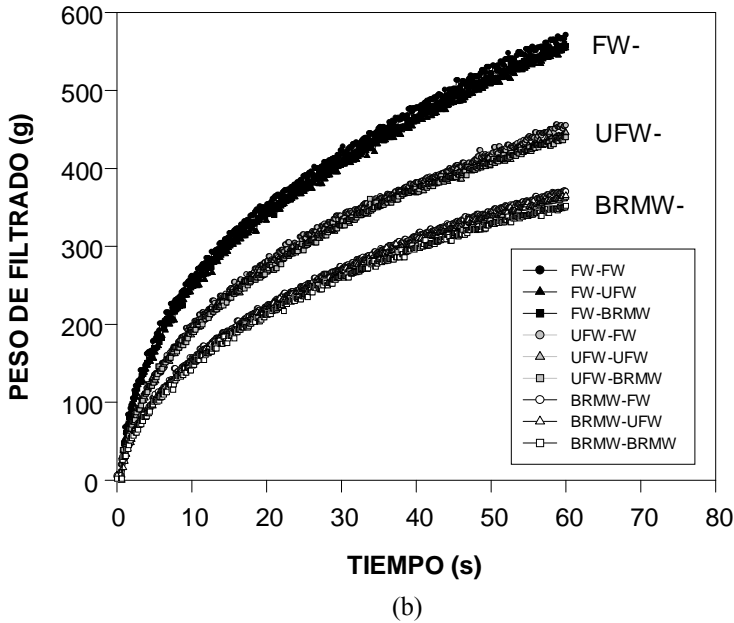


Figura 25. (a) Evolución con el tiempo de la longitud media de cuerda después de añadir a la suspensión de pasta el sistema CPAM-bentonita; (b) Evolución con el tiempo del peso de filtrado obtenido en los experimentos de drenaje para cada combinación de calidad de agua empleada para preparar el sistema CPAM-bentonita.

Como se aprecia en la **Figura 25a**, las mayores longitudes medias de cuerda se obtuvieron cuando se preparó la CPAM con agua de red, mientras que los menores tamaños se alcanzan con el permeado del BRM. La capacidad de refloculación y reversibilidad de los flóculos fue prácticamente la misma para todos los casos estudiados. La calidad del agua afectó significativamente a la velocidad de drenaje, observándose los mejores resultados para el agua de red (**Figura 25b**). Cuando se emplearon los permeados de la UF y del BRM para preparar la poliacrilamida, la evacuación del agua de la suspensión de fibras se vio perjudicada, aumentando a su vez la turbidez y el contenido en sólidos de la fracción filtrada (**Figura 26**).

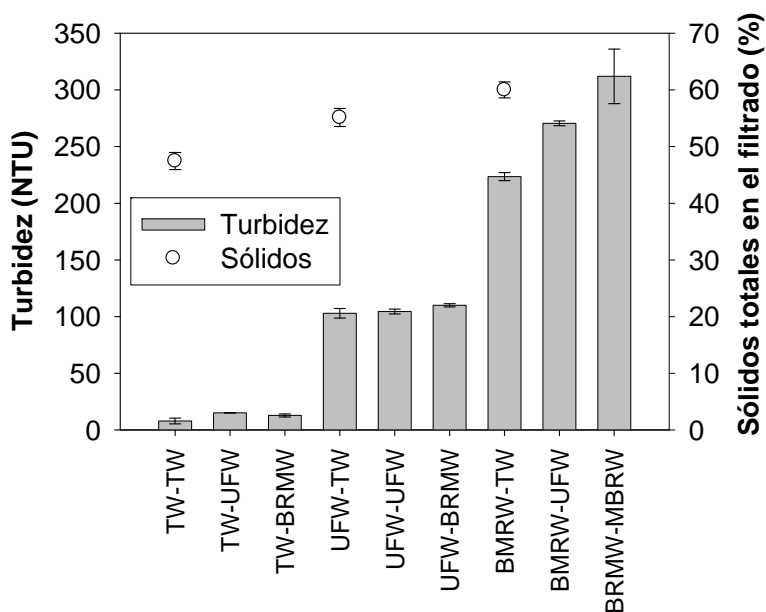


Figura 26. Turbidez (columnas) y contenido en sólidos totales (círculos) del filtrado obtenido en los ensayos de drenaje.

La DC, la conductividad, la dureza, la DQO y los sulfatos son los parámetros que más varían entre las diversas calidades de agua empleada (**Tabla 16**). Las sustancias aniónicas solubles presentes en las aguas, medidas en términos de demanda catiónica, son capaces de interactuar con los grupos catiónicos de la poliacrilamida, reduciendo su densidad de carga y haciendo más débil las interacciones con la bentonita, las fibras, los finos, las cargas u otros coloides aniónicos presentes en la suspensión de pasta. Como resultado, los tamaños de flóculos generados tras adicionar la CPAM preparada con permeado de la UF y permeado del BRM son menores. De hecho, *Ryösö y Manner (2000, 2001)* recomiendan no emplear aguas con demanda catiónica superior a 0,2 mEq/L para preparar polímeros catiónicos. Al debilitarse la interacción con la bentonita, ésta pasa a ser una carga en la suspensión, atravesando la tela de formación durante la etapa de drenaje e incrementando a su vez la turbidez y el contenido en sólidos del filtrado. La reducción del tamaño de flóculo y el aumento de finos y cargas sin flocular dan lugar a una torta de fibras más densa que la que se obtiene cuando se emplea agua de alimentación para la preparación de la CPAM, reflejándose en una reducción de la velocidad de drenaje (**Figura 25b**).

La carga aniónica de las aguas, así como una elevada conductividad o fuerza iónica, reducen la repulsión electrostática de los segmentos de las cadenas de poliacrilamida cargados positivamente, haciendo que el polímero pase de tener una conformación lineal o extendida a una conformación más replegada o en forma de ovillo. Viéndose, por tanto, reducida su eficacia de floculación mediante puentes. Sin embargo, algunos autores (*Maltesh y Shing, 1998*) también defienden que la conductividad de las aguas tiene un efecto despreciable sobre dicha conformación.

Otro aspecto a tener en cuenta es que la DQO de las aguas de preparación parece no afectar a los agentes de retención y drenaje, lo que corrobora el hecho de que los compuestos orgánicos no afectan a la eficacia de la CPAM, solo resulta afectada por el carácter aniónico de las aguas.

Como la eficacia de la bentonita no se vió influenciada por la calidad del agua empleada en su preparación, los estudios para analizar las propiedades del papel final se llevaron a cabo empleando siempre agua de alimentación para la preparación de la bentonita y variando la calidad del agua en la preparación de la CPAM. La **Figura 27** muestra los ensayos para evaluar la calidad del papel.

Ni la blancura ISO ni el gramaje se vieron afectados por el tipo de agua empleada en la preparación del sistema dual. El resto de parámetros mostraron valores similares en el caso de emplear agua de red y permeado de la UF, sin embargo, cuando se empleó el permeado del BRM los resultados fueron muy diferentes. Como ya se comentó en párrafos anteriores, al emplear agua del BRM la retención de finos y cargas se reduce considerablemente, por eso el porcentaje de cenizas en la hoja de papel disminuye.

Por otro lado, la mayor tensión de rotura y porcentaje de elongación se atribuyen a un menor contenido de cargas (*Baker, 2005; Thorp, 2005*) y a un menor índice de formación, es decir, cuando la hoja está formada principalmente por fibras. Hay que considerar que aunque las cargas reducen la resistencia del papel, son necesarias para reducir los costes asociados a las materias primas y mejorar otros parámetros de calidad. La formación hace referencia a la uniformidad espacial con que las fibras, finos y cargas se distribuyen para formar la hoja de papel. Cuando se forman flóculos grandes, como ocurre cuando se añade el sistema de retención preparado con agua de red o permeado de la UF, la formación se vé afectada a causa del mayor diámetro que tienen los poros que conforman la hoja (*Mabee, 2001*). Como era de esperar, el mejor índice de

formación se obtiene empleando el permeado del BRM (Figura 27), puesto que los flóculos formados fueron de menor tamaño.

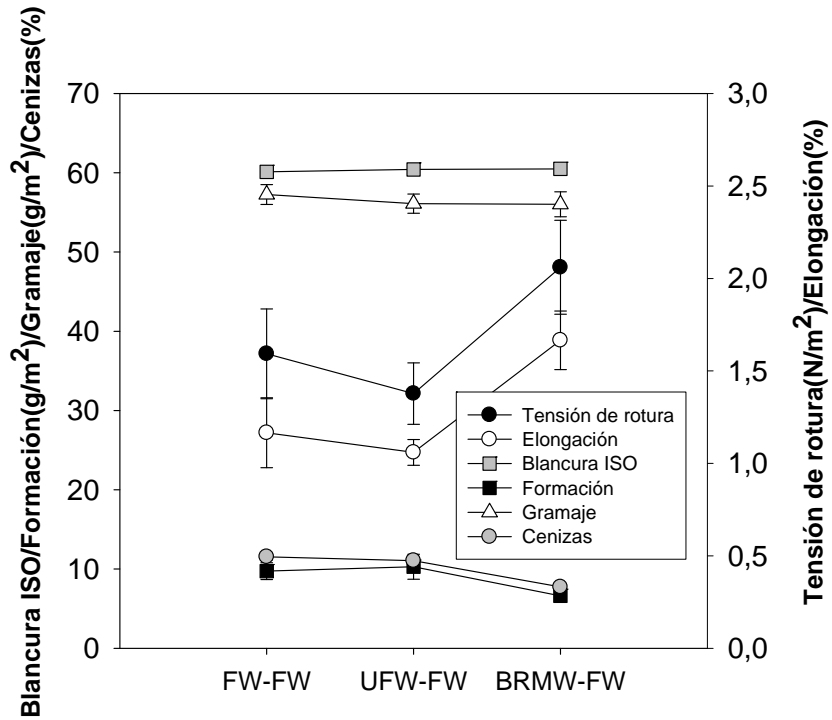


Figura 27. Propiedades del papel final en función de la calidad del agua empleada para preparar el sistema dual de retención y drenaje.

4. EVALUACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL MUNICIPAL

Para cumplir los límites mínimos de calidad requeridos para la fabricación de papel, expuestos en el apartado 1.1.1, y garantizar a su vez la salud de los trabajadores, se requiere que el agua regenerada municipal iguale en muchos parámetros a la calidad del agua potable.

Tras realizar un estudio a nivel mundial de las plantas de regeneración de agua residual municipal para uso industrial (**PUBLICACIÓN V**), se comprobó que para obtener una calidad de agua superior a la de refrigeración, como es el caso, por ejemplo, del agua para calderas, se emplea la tecnología de membranas, combinando en su mayoría la MF, UF o BRM seguidas de OI y una desinfección final. El mapa representado en la **Figura 28**, recoge la distribución a nivel mundial de las instalaciones que regeneran agua municipal para aplicaciones industriales. Respecto a la plantas de regeneración que emplean membranas en su línea de tratamiento, frente a las que no, se han localizado 19 de 28 en Asia (7 de ellas en Singapur), 15 de 45 en América del Norte, 9 de 10 en Australia y 4 de 6 en Europa.

La estación depuradora de aguas residuales (EDAR) seleccionada para realizar el estudio de regeneración de agua se conoce como Cuenca-Media Alta de Arroyo Culebro, perteneciente a la localidad de Fuenlabrada, Madrid. El tratamiento terciario de esta EDAR consiste en una etapa de coagulación-floculación con adición de FeCl_3 y poliacrilamida, seguida de una filtración con arena y una desinfección final con hipoclorito sódico.

Esta planta se caracteriza por recibir aguas de origen municipal e industrial, por lo que es necesario demostrar tanto la viabilidad de los tratamientos propuestos (sistemas de membrana multibarrera) como la calidad del agua generada, ya que debe ser apta para su uso como agua de alimentación en una fábrica de papel. La demostración se realizó a través de un pilotaje de tres meses, operando con tres líneas en paralelo. En cada línea se empleó un pretratamiento distinto para la OI: (1) MF presurizada con membranas de fibra hueca; (2) UF sumergida con membranas en espiral; y (3) UF sumergida con membranas de fibra hueca. Las unidades de OI y ultravioleta fueron idénticas en las tres líneas. La selección del tipo de membranas a evaluar se deriva de un estudio previo donde se determinó qué configuraciones eran las más empleadas en las plantas de regeneración que operan actualmente (*Ordóñez, 2007*).

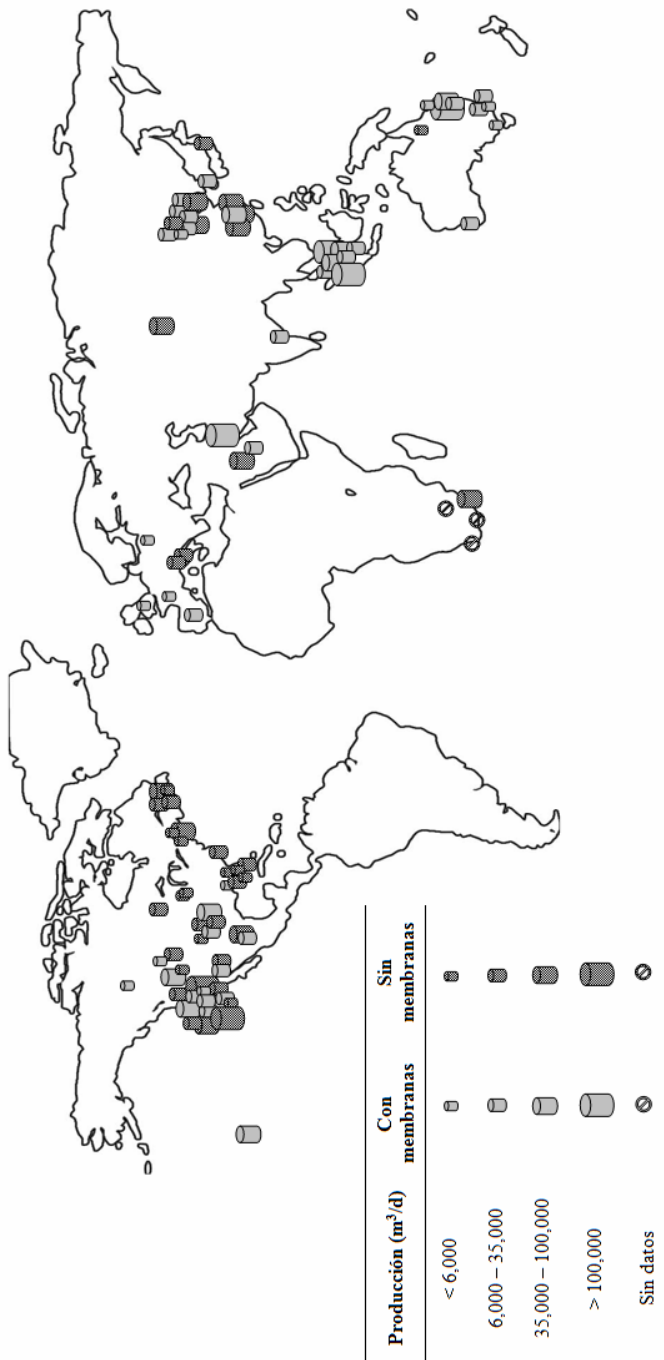


Figura 28. Distribución de instalaciones a nivel mundial para regenerar agua residual municipal para aplicaciones industriales.

4.1. Configuración del tren de pilotaje

En la **Figura 29** se muestra el diagrama de flujo de los tres sistemas de membrana multibarrera estudiados.

La **Tabla 17** muestra las especificaciones de los pre-tratamientos.

Tabla 17. Especificaciones de las membranas de MF y UF.

	MF	UF(A)	UF(B)
Módulo	Fibra hueca	Espiral	Fibra hueca
Modo operación	Presurizado	Sumergido	Sumergido
Dirección flujo	Fuera-dentro	Fuera-dentro	Fuera-dentro
Material	PVDF*	PES**	PVDF
Tamaño de poro nominal, μm	0,05	0,05	0,02
Área de membrana, m^2	46,8	66,0	139,5
Máxima PTM, bar	1,30	0,70 (vacío)	0,70 (vacío)

*PVDF: Fluoruro de polivinilideno; **PES: Polietersulfona.

4.1.1. Microfiltración

El agua procedente del tratamiento terciario pasa por un filtro de seguridad de 3 mm antes de alimentar a la MF, compuesta de dos módulos presurizados con membranas de fibra hueca en su interior. Tras el periodo de filtración fijado, el sistema realiza un retrolavado de 2,5 min de duración, en el que, inicialmente, una corriente de aire agita las membranas para inducir el desprendimiento de los depósitos acumulados en su superficie; a continuación se fuerza al agua permeada, aún dentro de las fibras, a filtrar hacia fuera de las membranas para, posteriormente, expulsar del módulo todo el agua de limpieza como una corriente de rechazo. Finalmente, se inyecta una corriente de agua permeada que ejerce de barrido de cualquier sustancia remanente. Este sistema genera $0,33 \text{ m}^3$ de rechazo en cada retrolavado.

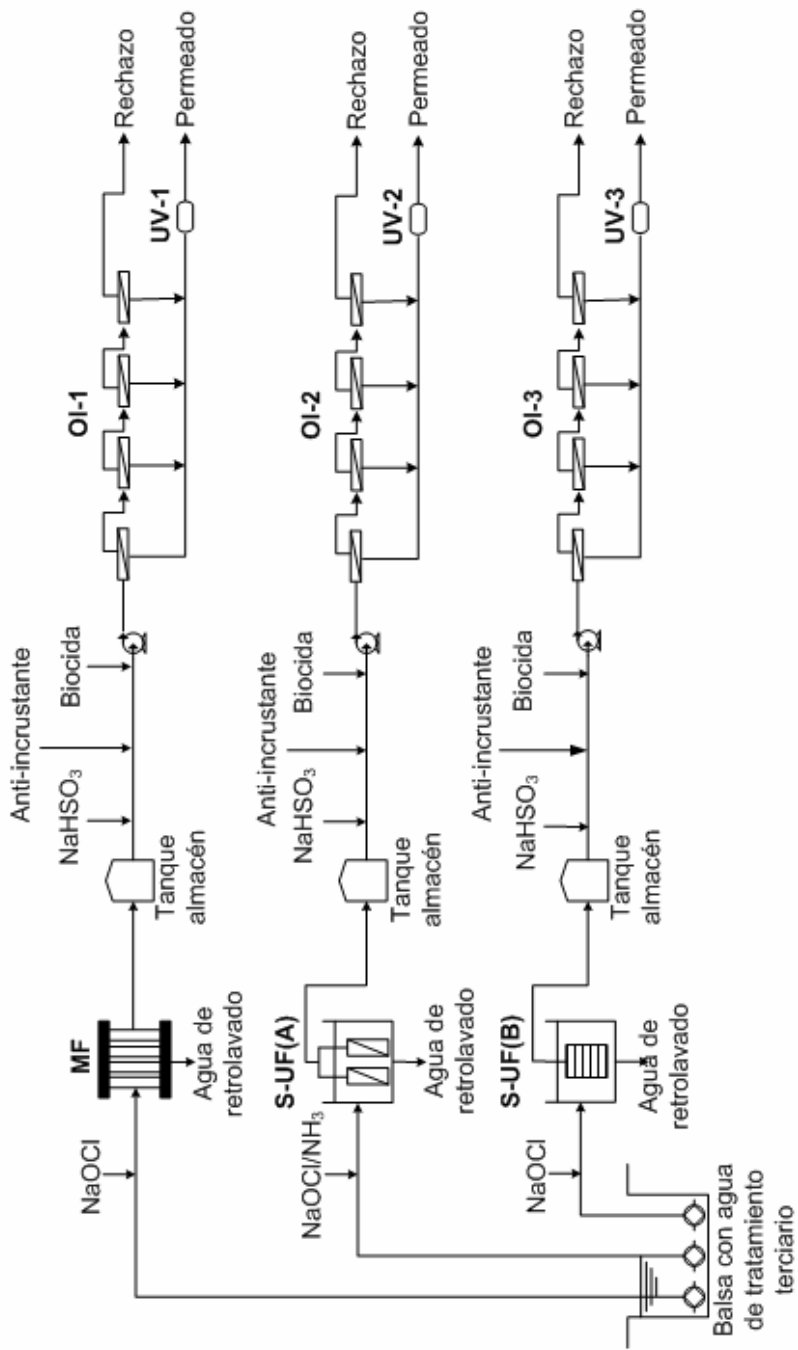


Figura 29. Configuración de las tres líneas de tratamiento multibarrera pilotadas.

Las limpiezas químicas, encargadas de eliminar todo el material adherido a las membranas que no ha sido eliminado en los retrolavados, se programaron una vez a la semana. Este lavado se divide en 2 etapas, una primera ácida a 35°C con ácido cítrico al 1,9% y combinado con H₃PO₄ a una concentración entre 0,1 y 0,2% para ajustar el pH a un valor de 2, y una segunda alcalina, empleando una solución de NaOCl (0,04% de cloro libre) a 25°C. En ambos casos las disoluciones de limpieza se mantuvieron recirculando en el sistema durante 30 min y, posteriormente, se dejaron un tiempo de contacto con las membranas de 30 min. Transcurrido este tiempo se inició de nuevo una etapa de recirculación de 20 min para, finalmente, drenar toda la solución de limpieza. Antes de empezar el periodo normal de filtración, tras cada limpieza química se procedía a una filtración normal con agua de alimentación y su correspondiente retrolavado.

Con una frecuencia semanal se realizaban ensayos de caída de presión para detectar posibles roturas de fibras, resultado de las fuertes tensiones mecánicas a las que están sometidas durante todos los periodos de filtración y retrolavado.

4.1.2. Ultrafiltración sumergida con membranas en espiral (S-UF_A)

En este sistema el agua procedente del tratamiento terciario se prefiltra a través de 500 µm antes de alimentar a la S-UF_A. Esta unidad consta de cuatro módulos de membranas en espiral sumergidos en un tanque de alimentación, y de una bomba centrífuga encargada de crear vacío en la parte superior de los módulos para forzar la filtración y recoger la corriente de permeado en un colector interno, la cual será empleada en los retrolavados. La máxima PTM que puede generarse es de 0,7 bar. Después de cada retrolavado el tanque de alimentación se vacía, de manera que el tiempo entre retrolavados debe estar muy controlado para evitar una pérdida de porcentaje de recuperación de permeado, razón por la que será optimizado a lo largo de las pruebas. El volumen total de rechazo por retrolavado es de 0,292 m³. Durante la filtración se aplica una aireación continua desde la base del tanque de alimentación para favorecer el desprendimiento de la materia adherida en la superficie de las membranas.

Las membranas también se sometieron a limpiezas químicas periódicas. La duración de todas las etapas (filtración y retrolavado) así como el tipo y concentración del agente de limpieza empleado se optimizaron a lo largo de las pruebas.

4.1.3. Ultrafiltración sumergida con membranas de fibra hueca (S-UF_B)

Al igual que en la planta anterior, el agua del tratamiento terciario se prefiltra a través de 500 µm antes de su alimentación a las membranas. En este caso, las fibras se encuentran dispuestas horizontalmente dentro del tanque de alimentación, llevando a cabo la filtración a una PTM de 0,7 bar, a la vez que son aireadas. El tanque de alimentación se vació periódicamente, puesto que conforme se realiza la filtración el agua residual se concentra de partículas rechazadas. Los retrolavados se hicieron con agua permeada.

Las limpiezas químicas se realizaron drenando el tanque de membranas para llenarlo de nuevo con la disolución de limpieza y mantener a las fibras sumergidas en ella durante varios minutos. Transcurrido este tiempo, la solución se drena y se comienza la operación normal de filtración.

Como ya se mencionó en el apartado 4.1.2, la duración de cada etapa y el tipo de limpieza química aplicada se optimizaron a lo largo de todo el periodo de pruebas.

4.1.4. Ósmosis inversa

La configuración de las tres plantas de OI es de un paso y cuatro etapas, y todas ellas comenzaron su operación con membranas del mismo suministrador (A). Transcurridos 2 meses de operación, las membranas de la OI-2 se cambiaron por las de otro suministrador (B). Las especificaciones y las condiciones de operación de estas membranas se recogen en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Especificaciones de las membranas de OI en función del suministrador.

	OI-A	OI-B
Material	Poliamida	Poliamida
Área de membrana, m²	7,6	7,9
Caudal permeado, L/h	530	520
Caudal rechazo, L/h	1000	1000
Máxima presión, bar	41	41
Máxima temperatura, °C	45	45
pH de trabajo	2-11	3-10

El agua procedente de los pretratamientos de la OI se impulsa por una bomba de baja presión (3,5-4,0 bar) a través de un filtro de seguridad de 5 μm ; posteriormente se dosifican 4 mg/L de anti-incrustante (PermaTreat®PC-191, Nalco, Naperville, Illinois, E.E.U.U) y 8 mg/L de NaHSO_3 , con el objeto de evitar la oxidación de las membranas de poliamida por la presencia de cloro libre residual (*Glater y col., 1994; Antony y col., 2010*).

La medida del parámetro SDI_{15} (“Silt density index”) se realizó diariamente según la norma ASTM D 4189-07 y empleando el equipo SDI-2000 (Millipore, Billerica, Massachusetts, E.E.U.U.) para determinar la capacidad de ensuciamiento del agua micro o ultrafiltrada.

Con el objeto de encontrar el protocolo de limpieza más eficaz se evaluaron diferentes combinaciones de productos, temperaturas y tiempos de limpieza. Los agentes de limpieza empleados fueron PermaClean® y Ultrasil10®, ambos suministrados por la compañía Nalco (Naperville, Illinois, E.E.U.U.). Las limpiezas químicas se realizaban cuando el flujo de permeado descendía entre un 10 y un 15% con respecto al inicial.

Finalmente, el permeado de cada unidad de OI se sometía a una etapa de desinfección final a través de una lámpara UV de 27 W proporcionada por TrojanUVMax™ (London, Ontario, Canadá).

4.1.5. Desinfección química

Para evitar el bioensuciamiento en las membranas de MF y UF, así como la aparición de biopelículas en zonas muertas o tanques de alimentación, se garantizó un cierto nivel de desinfección en continuo de las tres líneas. Como la concentración de cloro libre no se mantenía constante en el efluente del tratamiento terciario, se procedió a dosificar antes de los pretratamientos 1 mg/L de NaOCl . Con esta dosis se garantizó una concentración de cloro libre entre 0,5 y 1,0 mg/L (*Agus y col., 2009*).

Este agente desinfectante se comparó con el efecto de las cloraminas. Aunque el mecanismo desinfectante de estas es más lento que el del cloro libre, su estabilidad es superior, es decir, su tiempo de retención en las conducciones es mayor, además de ser menos reactivas con los compuestos orgánicos presentes en el agua. Por tanto, el riesgo de formación de subproductos de desinfección se reduce (*Lazarova y col., 1999; Agus y col., 2009*).

Como las cloraminas son oxidantes más débiles que el cloro libre, son compatibles con las membranas de poliamida en algunas aplicaciones (*Soice y col., 2000*). Generalmente, las membranas de “low fouling composite o LFC” y de poliamida toleran entre 150 y 300 g/L·h de cloraminas antes de llegar a detectarse un aumento en el paso de sales en la corriente de permeado (*Bates, 1998*). La adición de cloraminas comenzó a la vez que la sustitución de las membranas del suministrador A por las del B. Las cloraminas se formaron en la propia conducción de alimentación a la S-UF_A tras dosificar 2 mg/L de NH₃ y 3 mg/L de NaOCl; de esta manera se garantizaba una concentración constante de cloraminas en la línea de 2 mg/L (*Gabelich y col., 2004*).

En las líneas donde se empleaba cloro libre como desinfectante también se dosificaron semanalmente 150 mg/L de biocida durante 1 h. La finalidad del biocida es reemplazar el efecto del cloro libre tras ser neutralizado con NaHSO₃. Hasta el 80% de las cloraminas presentes en la corriente de alimentación a la OI se filtran a la corriente de permeado, razón por la que no fue necesario la dosificación de biocida (*Bates, 1998*) en la línea donde se aplicaron cloraminas.

4.2. Caracterización analítica del agua

Se tomaron muestras tanto de la alimentación como de las corrientes de permeado y de rechazo de todos los sistemas de membranas instalados. Todos los análisis se realizaron siguiendo los protocolos indicados en el manual “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (*Eaton y col., 2005*).

Al final de las pruebas se realizaron autopsias de todas las membranas estudiadas, para ello, a parte de las técnicas ya mencionadas en el apartado 3.1.1 (SEM-EDX y FTIR) se emplearon: el test de Fujiwara, para determinar si las membranas de OI habían estado expuestas a compuestos orgánicos halogenados (AOX), como suelen ser los órgano-clorados (*Fujwara test, 1917*); el test del tinte para saber si las membranas habían sido oxidadas (*ASTM D6908-06*); y el test de ignición, aplicado únicamente a las membranas de arrollamiento en espiral para determinar la fracción orgánica (en peso) de su ensuciamiento, que seca en primer lugar a 110°C y después entra en combustión a 950°C (*Dow, 2005*).

4.3. Planificación de las pruebas en planta piloto

Las pruebas piloto tuvieron una duración de cuatro meses y se dividieron en seis etapas, de la I a la VI, donde se probaron diferentes flujos de permeado y

tiempos entre retrolavados en las unidades de MF y UF, tal como muestra la **Tabla 19**.

La planificación consistió en comenzar a operar a un flujo conservador e ir incrementándolo progresivamente hasta alcanzar el flujo máximo al que la membrana puede operar sin alcanzar valores continuos extremos de la PTM. La selección del tiempo entre retrolavados se hizo manteniendo el equilibrio entre un porcentaje de recuperación elevado y la menor frecuencia posible de limpiezas químicas.

La etapa V se denominó de demostración puesto que combinaba los valores óptimos de flujo y tiempos entre retrolavados probados en las etapas anteriores; y durante la etapa VI o etapa en condiciones ‘N-1’ se forzó a los sistemas a operar durante 24 h bajo condiciones extremas de producción; lo que se pretendía era simular la parada (a escala industrial) de uno de los trenes de membranas por cuestiones de limpieza u operaciones de mantenimiento.

Tabla 19. Planificación de las condiciones de operación en los sistemas de MF y UF.

ETAPA	Flujo, LMH			Tiempo entre retrolavados, min		
	MF	S-UF _A	S-UF _B	MF	S-UF _A	S-UF _B
I	36,0	30,0	34,0	22,0	15,0	30,0
II	43,0	34,0	43,0	22,0	15,0	30,0
III	49,0	26,0	38,0	22,0	15,0	25,0
IV	36,0	28,0	28,0	18,0	15,0	20,0
V ^a	41,0	29,0	27,0	20,0	65,0	23,5
VI ^b	45,0	33,4	36,0	18,0	59,0	15,0

^aEtapas de demostración bajo condiciones óptimas; ^bCondiciones ‘N-1’.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Calidad del efluente del tratamiento terciario

La calidad del agua de alimentación a las tres plantas piloto no permaneció constante a lo largo de las pruebas, tal como demuestran los máximos y mínimos valores registrados en la **Tabla 20**. La temperatura varió entre 11 y 21°C, dependiendo de las condiciones ambientales, y el pH entre 6,5 y 7,5. La

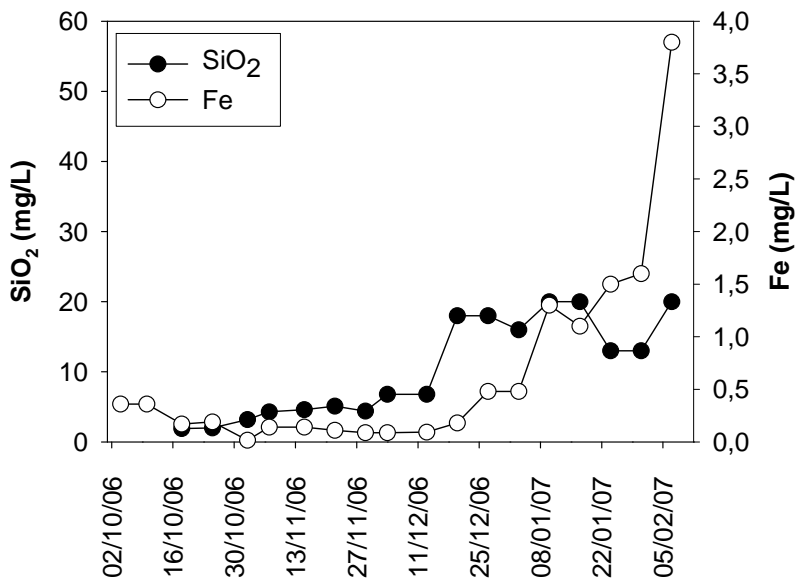
conductividad se mantuvo por debajo de 1,2 mS/cm hasta finales de Noviembre y, posteriormente, se incrementó hasta 1,5 mS/cm. Al estar el efluente del tratamiento terciario contenido en una balsa, las fuertes lluvias del periodo otoñal tuvieron un efecto de dilución, razón por la que se detectaron valores de conductividad menores. Es importante destacar que durante los días festivos de Navidad, las empresas de la zona que vertían a la depuradora municipal donde se estaban realizando las pruebas, aprovecharon para realizar operaciones de limpieza en sus respectivos procesos, incrementándose la carga contaminante del agua residual, y también la conductividad.

Tabla 20. Calidad del agua a la salida del tratamiento terciario (valores máximos y mínimos) y de los tres pretratamientos evaluados.

Parámetro	Efluente del tratamiento terciario	MF salida	S-UF_A salida	S-UF_B salida
pH	6,5-7,5	6,6-7,3	7,1-7,9	6,6-7,4
Conductividad, mS/cm	0,91-1,50	0,91-1,36	0,91-1,33	0,92-1,34
Temperatura, °C	11-21	-	-	-
SST, mg/L	2,0-15,0	<2	<2	<2
Turbidez, NTU	10	-	-	-
DQO total, mg/L	23-58	8-45	21-47	27-45
DBO ₅ , mg/L	5-11	1-8	1-8	2-8
N total, mg/L	<30	-	-	-
P total, mg/L	<5	-	-	-
SO ₄ , mg/L	123-314	130-302	119-296	116-286
Si, mg SiO ₂ /L	1,9-20,0	1,2-20	3,9-18	4,0-20
Cl, mg/L	74-176	81-178	87-179	76-175
Dureza, mg CaCO ₃ /L	120-147	120-147	120-144	123-147
Ca, mg/L	31-47	31-44	32-40	31-40
Mg, mg/L	6-13	6-12	7-12	6-12
Bicarbonatos, mg/L	148-260	74-239	79-236	77-241
Fe, mg/L	0,016-3,800	0,038-0,170	0,027-0,090	0,028-0,130
Al, mg/L	0,068-0,590	0,038-0,480	0,036-0,070	0,066-0,470
Mn, mg/L	0,06-0,10	0,06-0,21	0,06-0,21	0,06-0,19

Las concentraciones de sílice y hierro fueron crecientes a lo largo de todo el periodo de pruebas (**Figura 30a**), no obstante, como el pH se mantuvo siempre por debajo de 7,5 la hidrólisis del H_4SiO_4 no fue representativa. Sin embargo, las concentraciones de hierro superaron los 0,5 mg/L desde mediados de Diciembre lo que dio lugar a la formación de precipitados insolubles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en las membranas (Luo y Wang, 2001; Ning, 2002), especialmente en la S-UF_B. No se produjeron precipitados de silicato magnésico a las condiciones de pH de operación ya que la concentración de sílice (como SiO_2) se mantuvo por debajo de 200 mg/L, y el producto entre las concentraciones de ésta y magnesio (como CaCO_3) tampoco superó el valor de 40000 (Weng, 1995).

La DQO, la DBO₅ y los SST se mantuvieron siempre por debajo de 60, 11 y 15 mg/L, respectivamente. Los valores máximos de estos parámetros se detectaron durante los días festivos de Navidad (**Figura 30b**).



(a)

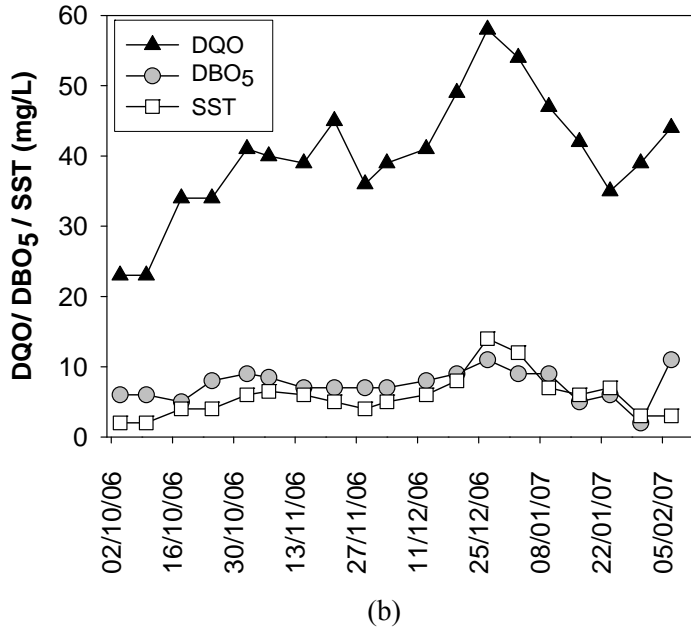


Figura 30. Evolución de las concentraciones de: (a) sílice y hierro; (b) DQO, DBO₅ y SST a lo largo de las pruebas piloto.

4.4.2. Comportamiento de los pretratamientos

a) Sistema de MF

El comportamiento de este sistema se representa en la **Figura 31**.

Durante las tres primeras etapas de la prueba de pilotaje, se aprecia cómo la PTM aumenta a medida que aumenta el flujo, mientras que la permeabilidad va disminuyendo. Tanto los retrolavados como las limpiezas químicas realizadas en estas fases resultaron eficientes para mantener al sistema estable. Sin embargo, a partir del 5 de Diciembre de 2006, todavía en la etapa III se aprecia en la **Figura 30a** y en la **Figura 30b**, cómo la DQO, los SST y la sílice del agua de alimentación aumentaron. El resultado inmediato fue un rápido aumento de la PTM, pero que logró recuperarse con una limpieza química.

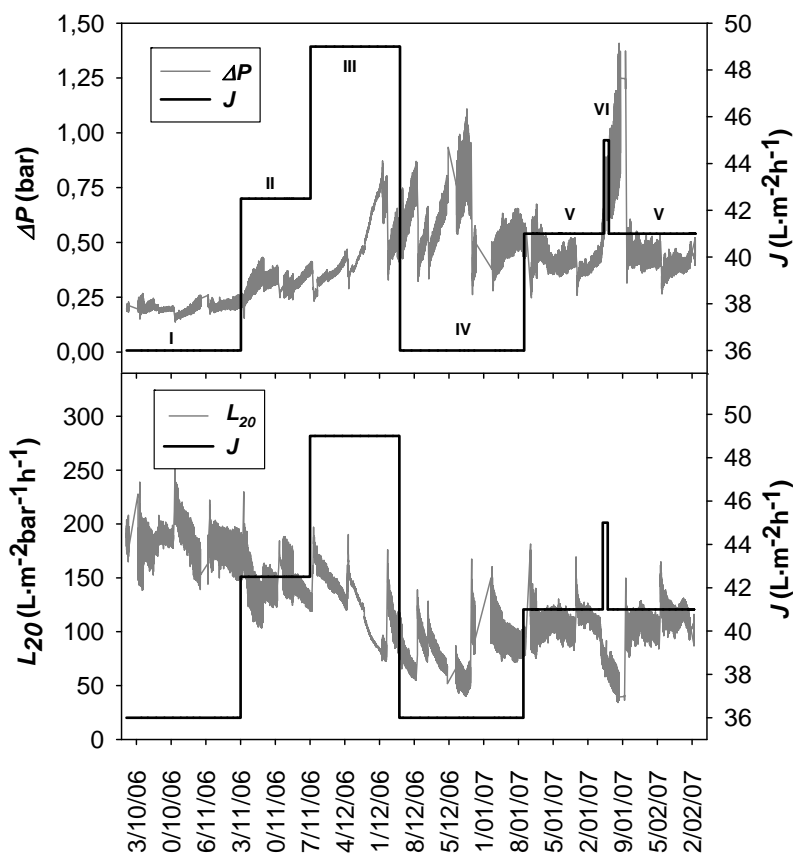


Figura 31. Evolución de la PTM y de la permeabilidad en las diferentes etapas del sistema MF.

A medida que la carga orgánica e inorgánica del influente se incrementó, la PTM aumentó también progresivamente, independientemente de las limpiezas químicas, por esta razón, en la etapa IV se recuperó el flujo de permeado de la etapa I. A pesar de este descenso, la PTM continuó creciendo hasta el 30 de Diciembre de 2006, día en que se pararon tanto las plantas piloto como el tratamiento terciario de la EDAR por la festividad de Año Nuevo hasta el 2 de Enero de 2007.

Este comportamiento inestable se debió, probablemente, a las operaciones de mantenimiento y limpieza que las industrias de la zona, que vierten a esta EDAR, realizaron durante esas fechas. De hecho, en ese periodo se detectaron concentraciones de 2 mg/L de grasas y aceites en el agua procedente del tratamiento terciario.

Las pruebas piloto se reiniciaron el 2 de Enero de 2007 en las condiciones de la etapa IV, con el objeto de conseguir cierta estabilidad antes de comenzar la etapa siguiente. En la etapa V el sistema operó en las condiciones óptimas durante un mes, es decir a un flujo de 41 LMH, a 20 min entre cada retrolavado y con limpiezas químicas semanales. En esta etapa se detectó otro periodo de ensuciamiento severo en el que la PTM alcanzó los 1,3 bar, la máxima permitida para este sistema. Aunque en la **Figura 30a** se vé cómo la concentración de hierro empieza a aumentar a mediados del mes de Diciembre, no es hasta el 22 de Enero de 2007 cuando alcanza el valor de 1,5 mg/L, afectando severamente a la PTM del sistema, no obstante, las limpiezas químicas fueron de nuevo lo suficientemente eficaces como para recuperar las condiciones iniciales. Además, como los retrolavados se hacían cada 20 min, no había tiempo suficiente como para formarse una capa gruesa de material adherente.

Durante la etapa de demostración (VI) se forzó a las membranas a trabajar a un flujo de 45 LMH, dejando 18 min entre cada retrolavado. Los retrolavados se fijaron con mayor frecuencia para hacer frente a las condiciones de filtración más forzadas a las que se enfrentaba el sistema. Así, pasado este periodo de 24 h la planta recuperó de nuevo las condiciones iniciales de PTM y permeabilidad. En la **Figura 31** se aprecia cómo tras la etapa de demostración la PTM alcanzó el valor máximo mencionado en el párrafo anterior, lo que pudiera atribuirse a las condiciones más forzadas de esta etapa, sin embargo, como se verá en el apartado 4.4.3, la S-UF_A también experimentó altos valores de PTM sin estar operando en condiciones “N-1”, de manera que se debió al pico de hierro en el influente, ya mencionado.

Tras finalizar el periodo de pilotaje, las fibras se analizaron mediante la técnica SEM-EDX con el objeto de caracterizar el tipo de ensuciamiento que no había sido eliminado. La capa depositada se componía de: C (54,1%), Si (26,1%), F (10,4%), O (8,4%), Cu (0,5%), Cl (0,3%), Na (0,1%), Ca (0,1%) y Zn (0,1%).

b) Sistema de S-UF_A

La **Figura 32** recoge la evolución de la PTM y de la permeabilidad a lo largo de las pruebas piloto para la S-UF_A. Este sistema de UF operó sin drenar el tanque de membranas después de cada retrolavado durante las dos primeras etapas del pilotaje (I y II) con el fin de mantener el porcentaje de recuperación lo más elevado posible ya que los retrolavados estaban fijados cada 15 min. Estas condiciones provocaron un ensuciamiento irreversible de las membranas y el

consecuente alcance de la máxima PTM permisible (0,7 bar), provocando la rotura del disco de ruptura. Por este motivo la planta permaneció parada hasta el recambio de este último el 5 de Diciembre de 2006.

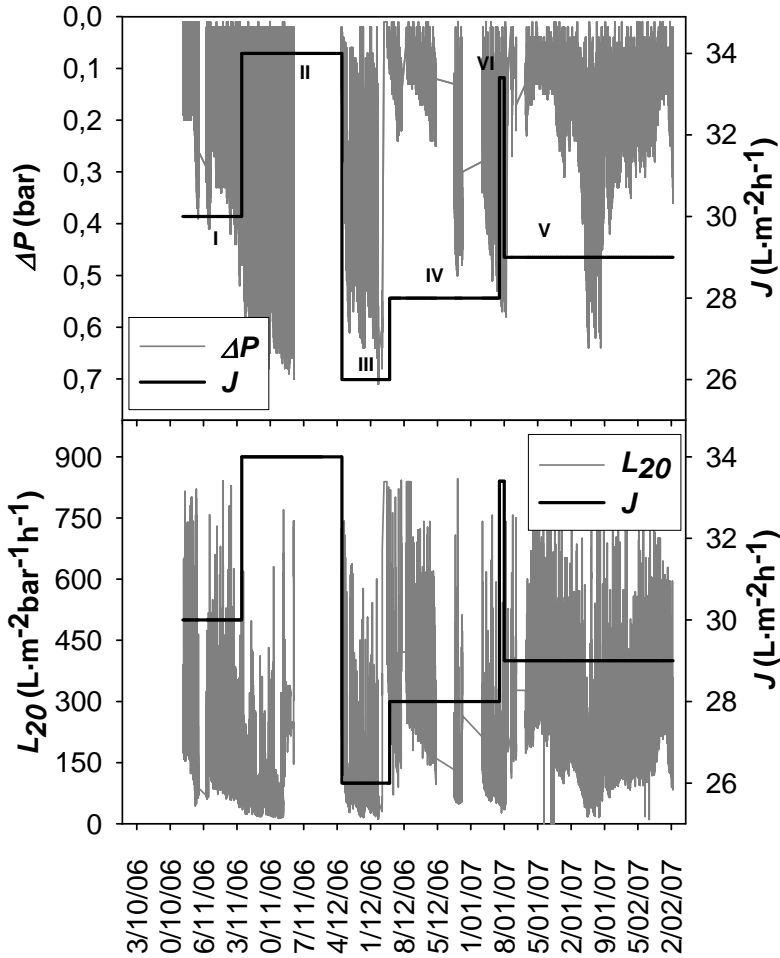


Figura 32. Evolución de la PTM y de la permeabilidad en las diferentes etapas del sistema S-UF_A.

La etapa III se inició, por tanto, a un flujo menor de 26 LMH. Al inicio de esta fase, uno de los cuatro módulos de membranas se descolgó dentro del tanque de alimentación. Aunque al detectarse el fallo se colocó de nuevo, es probable que parte del agua residual a tratar se introdujese en los canales de permeado, provocando un ensuciamiento interno irreversible y el consecuente incremento de la PTM. Ni los retrolavados, ni las limpiezas químicas resultaron efectivas, de

manera que se procedió a reemplazar los cuatro módulos por otros nuevos; comenzando la etapa IV el 14 de Diciembre de 2006.

La continua aireación durante la filtración dio lugar a importantes episodios de formación de espumas, teniéndose que dosificar antiespumante y como consecuencia, incrementar los costes de operación. Durante la primera semana de Enero de 2007 se mantuvieron las condiciones de operación de la etapa IV hasta alcanzar un comportamiento estable tras la parada, a la vez que se probaron diversas alternativas para aumentar el porcentaje de recuperación y reducir el volumen de espumas. Para ello se decidió operar vaciando el tanque de membranas completamente tras cada retrolavado y se procedió a airear el tanque de membranas exclusivamente el 33% del tiempo de filtración.

Finalmente, en la etapa V de desmostración se fijó un flujo de 29 LMH y 65 min entre cada retrolavado. A lo largo de esta etapa, las membranas demostraron la misma sensibilidad que las de la planta de MF en relación al pico de concentración de hierro en el agua de alimentación el 22 de Enero de 2007, no obstante, lograron recuperarse tras la limpieza química.

La secuencia de limpieza química más efectiva de todas las probadas en esta planta piloto durante las pruebas consistió en realizar: (1) una limpieza química diaria a un pH entre 6,5 y 7,5 con NaOCl a una concentración de cloro libre de 0,015%; (2) una limpieza complementaria con ácido cítrico al 0,8% cada 3 días y (3) una limpieza química de recuperación cada 12-14 días combinando NaOCl al 0,1% de cloro libre con NaOH hasta alcanzar un pH=10,5. Estas disoluciones se hicieron recircular a través de las membranas durante 15 min, posteriormente se dejaron reposar durante 240 min y finalmente se drenaron, procediendo a filtrar durante 2 min con agua de alimentación.

La etapa con las condiciones “N-1” se realizó al principio de la etapa V, y en ella se fijó un flujo de 33,4 LMH y un tiempo de 59 min entre retrolavados. Pasadas las 24 h de esta etapa el sistema recuperó sin problemas las condiciones de la etapa V tras la correspondiente limpieza química.

Al finalizar el pilotaje, se recogieron muestras del residuo adherido a las membranas, y tras realizar ensayos de ignición se concluyó que el ensuciamiento de las membranas se debía a (en base seca): SiO₂ (<20%), Fe₂O₃ (>20%), Ca₃(PO₄)₂ (>20%) y materia orgánica de composición desconocida (>20%).

c) Sistema de S-UF_B

La evolución de la permeabilidad y de la PTM en el sistema S-UF_B está representada en la **Figura 33**.

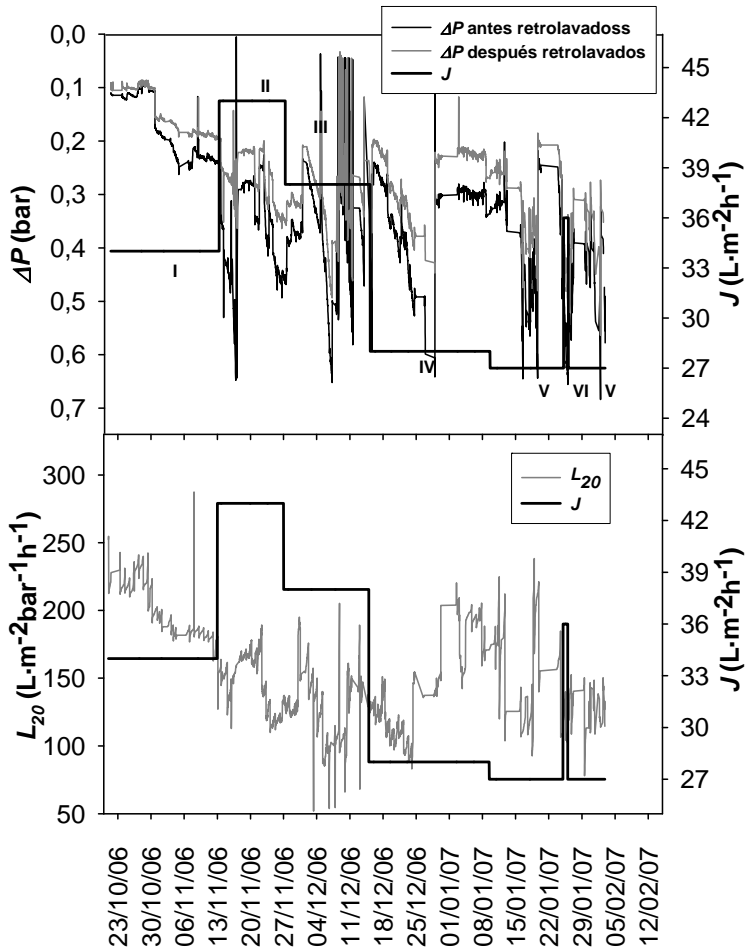


Figura 33. Evolución de la PTM y de la permeabilidad en las diferentes etapas del sistema S-UF_B.

En la primera etapa, ni la PTM ni la permeabilidad mostraron variaciones importantes, indicando que los retrolavados mantenían el sistema estable. Tras incrementar el flujo de trabajo en la etapa II, a 43 LMH, el sistema empezó a comportarse de forma inestable, alcanzándose la máxima presión de trabajo (0,7 bar). Por tanto, en la etapa III se redujeron tanto el flujo de permeado como el

tiempo entre retrolavados a 38 LMH y 25 min, respectivamente. Sin embargo, no se alcanzó la estabilidad esperada a pesar de las limpiezas químicas, de hecho, la situación empeoró a partir del 5 de Diciembre de 2006, cuando la carga orgánica del influente se incrementó.

En la etapa IV el flujo se disminuyó hasta 28 LMH y se aumentó la frecuencia de los retrolavados a 20 min, pero el sistema tampoco logró alcanzar condiciones estables. Así, en la etapa V de demostración se optó por fijar un flujo de 27 LMH y los retrolavados se espaciaron en 23,5 min. La etapa VI ($J = 36$ LMH y 15 min entre retrolavados) comenzó el 26 de Enero de 2007, pero el sistema permaneció inestable. Aunque los retrolavados recuperaban la PTM el ensuciamiento era tan rápido que no se alcanzaba estabilidad de operación. La limpieza química seleccionada como la más adecuada para esta unidad se componía de: (1) una limpieza con NaOCl al 0,01% de cloro libre y 25°C cada 8 h, (b) una limpieza con HCl al 0,16% cada 2 días, y (c) una limpieza química semanal combinando 0,16% de HCl y NaOCl al 0,1% de cloro libre.

Es importante destacar el hecho de que este sistema resultó más sensible al ensuciamiento que los dos anteriores. Una diferencia importante con la planta S-UF_A es que esta terminó operando vaciando el tanque de membranas después de los retrolavados, mientras que el S-UF_B no, por lo que los contaminantes del influente se concentraban progresivamente con el tiempo. Otra diferencia relevante es que en el sistema S-UF_B no había aireación durante la filtración, lo que evitaba la formación de espumas, pero resultaba perjudicial para el ensuciamiento de las membranas. Por esta razón, las membranas de la unidad S-UF_B presentaron al final una capa de materia adherente más importante que las membranas de los otros sistemas. Los resultados de la autopsia por SEM-EDX revelaron que este ensuciamiento estaba formado por: Fe (60%), P (10,9%), Mn (8,6%), Si (4,4%), Al (4,3%), Cl (3,5%), Ca (3,5%), Zn (2,3%), Mg (0,9%) y S (0,6%). La técnica FTIR también reveló la presencia de materia orgánica (amidas) y microbiológica pero su proporción, en relación a la cantidad de hierro encontrada, fue baja.

4.4.3. Comparativa de los pretratamientos

A pesar de los episodios de ensuciamiento experimentados a lo largo del periodo de pruebas, la calidad del agua generada por los tres pretratamientos fue constante y elevada, tal como muestra la **Tabla 20**. Los rendimientos de

eliminación de los tres sistemas se muestran en la **Figura 34**, siendo siempre superiores al 20, 25, 65 y 55% para la DQO, DBO₅, hierro y aluminio.

El permeado producido en los tres casos presentó un SDI₁₅ < 3. Los porcentajes de recuperación durante las etapas de demostración fueron del 95% para la MF y del 85% para los dos sistemas sumergidos.

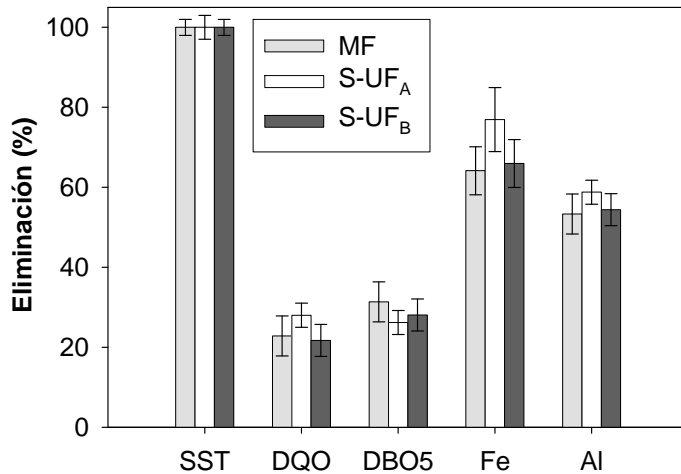


Figura 34. Rendimientos de eliminación de SST, DQO, DBO₅, hierro y aluminio de los tres pretratamientos evaluados.

4.4.4. Comportamiento de los sistemas de OI

La **Figura 35** muestra la evolución del flujo de permeado normalizado para los tres sistemas de OI. La capacidad de producción de los tres sistemas se mantuvo constante, pero las presiones de partida fueron diferentes, siendo mayor la presión del sistema OI-1 al inicio de las pruebas. Las unidades OI-1 y OI-3 evolucionaron paralelamente disminuyendo el flujo hasta finales de Noviembre de 2006. La línea OI-2, aunque se puso en marcha más tarde, siguió también la misma tendencia.

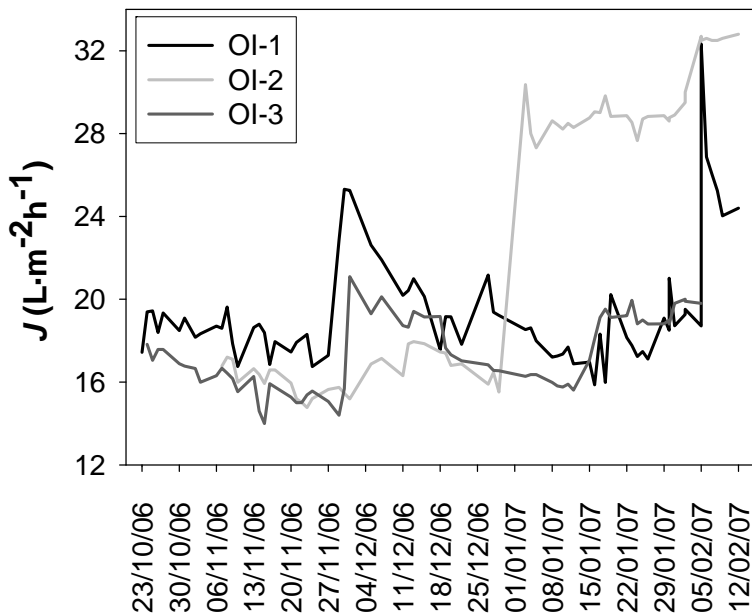


Figura 35. Evolución de los flujos normalizados de los tres sistemas de OI.

En la línea OI-1 se probaron diferentes protocolos de limpiezas químicas que combinaban HCl/NaOH o Ultrasil10®/NaOH a diferentes temperaturas (22-33°C) y tiempos de lavado (1-26 h). Como esta línea comenzó operando a mayores presiones fue más susceptible al ensuciamiento que las otras dos. Las combinaciones con HCl no resultaron efectivas, sin embargo, la limpieza realizada el 28 de Noviembre de 2006, tanto a la OI-1 como a la OI-3, combinando Ultrasil10®/NaOH incrementó el flujo de ambos sistemas por encima de 25 y 21 LMH, respectivamente. Esta limpieza combinó Ultrasil10® (0,2%)/NaOH y Ultrasil10® (1,5%)/NaOH en las líneas OI-1 y OI-3, respectivamente, pero en ambos casos el pH de la disolución fue de 12 y se mantuvo 1 h de tiempo de contacto. En las membranas OI-1 la limpieza resultó más efectiva manteniendo la temperatura entre 33 y 34°C durante una filtración de 26 h; mientras que en el sistema OI-3 la temperatura fue más elevada, 35,5°C pero el tiempo de filtración más reducido, 21 h. Aunque la limpieza química pareció más efectiva en el sistema OI-1, se aprecia cómo también el ensuciamiento posterior fue más rápido (**Figura 35**).

Puede apreciarse en la **Figura 35** cómo los flujos tras estas limpiezas fueron superiores a los de partida. Este fenómeno implica que las membranas ya

presentaban síntomas de ensuciamiento antes de la puesta en marcha. La causa principal apunta a que las membranas de OI no se conservaron en condiciones asépticas durante el periodo de estabilización de los pretratamientos. El tipo de ensuciamiento fue principalmente orgánico y microbiológico, dado que las limpiezas ácidas no tuvieron ningún efecto sobre él.

Después de esta etapa de limpieza ambos sistemas mantuvieron una tendencia de flujo descendente, especialmente la unidad OI-1, que requirió seis limpiezas químicas más que las membranas de la OI-3 para mantener un flujo estable. No obstante, ninguna de las limpiezas químicas realizadas posteriormente consiguió recuperar los niveles de flujo alcanzados con la realizada el 28 de Noviembre de 2006, lo que explica la existencia de un ensuciamiento irreversible.

La unidad OI-2 se puso en marcha después que OI-1 y OI-3, pero mostró el mismo patrón de flujo inestable que éstos. En lugar de intentar recuperar el flujo de las membranas de esta línea mediante diferentes protocolos de limpieza, se procedió a sustituir las membranas de la OI-2 por las de otro suministrador (B, **Tabla 18**). Al mismo tiempo que se produjo el cambio, se comenzaron a dosificar cloraminas a la entrada de la S-UF_A y se redujo la cantidad añadida de NaHSO₃. Tras la puesta en marcha de las nuevas membranas, el flujo de permeado ascendió rápidamente a 30 LMH, manteniéndose en 28 LMH hasta el 5 de Febrero de 2007.

En esta fecha se produjo un vertido incontrolado de NaOCl (150-200 mg/L) en la balsa que contenía el agua procedente del tratamiento terciario, forzando a las membranas de OI a estar en contacto con dosis elevadas de cloro libre durante 6 h por la noche, ya que las bombas encargadas de dosificar NaHSO₃ no estaban ajustadas para neutralizar esa cantidad de oxidante. Esta dosis de cloro libre tuvo un efecto de limpieza sobre las membranas de OI, excepto en las de la OI-3, que en ese momento estaba parada, alcanzándose flujos de 33 LMH.

A pesar de todos los problemas mencionados, la calidad del permeado de las tres unidades de OI, tras pasar la desinfección con radiación UV fue muy elevada, tal como se muestra en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Calidad del agua a la salida de las unidades de radiación UV.

Parámetro	OI-1	OI-2	OI-3
pH	5,7	5,8	5,6
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$	12	9	11
SST, mg/L	<2	<2	<2
Turbidez, NTU	<1	<1	<1
DQO total, mg/L	<5	<5	<5
DBO ₅ , mg/L	<2	<1	<1
SO ₄ , mg/L	<3	<3	<3
Si, mgSiO ₂ /L	<0,2	<0,2	0,2
Cl, mg/L	<3	<3	<3
Dureza, mgCaCO ₃ /L	<7	<7	<7
Ca, mg/L	<1	<1	<1
Mg, mg/L	<1	<1	<1
Bicarbonatos, mg/L	<5	<5	<5
Fe, mg/L	<0,01	<0,01	<0,01
Al, mg/L	<0,01	<0,01	<0,01
Mn, mg/L	<0,06	<0,06	<0,06
NH ₃ , mgN/L	<0,05	<0,05	<0,05
NO ₃ , mgNO ₃ /L	0,69	0,23	0,24
P total, mg/L	0,07	0,06	0,06
Microorganismos, UFC/100mL	<1	<1	<1

De hecho, el agua regenerada producida no sólo cumplió con los requerimientos de calidad para sustituir el agua de alimentación de una fábrica de papel 100% reciclado, sino también los límites de calidad establecidos por la legislación española (*RD 140/2003*), por la EPA de Estados Unidos (*USEPA, 1996*) y por la Organización Mundial de la Salud (*WHO, 1998*) para que un agua sea considerada potable. Además, los parámetros también se encuentran por debajo de los característicos del agua NEWater de Singapur (*PUB, 2003*) (**Tabla 22**). El valor de pH no cumple ninguna de las legislaciones mencionadas porque los permeados de las tres líneas no han sido estabilizados (tratamiento con cal o NaOH) a la salida de las unidades de radiación UV.

Tabla 22. Criterios de calidad para el agua de alimentación en una fábrica de papel prensa y estucado ligero 100% destintado, para el agua potable según legislación española; para el agua NEWater y para el agua potable según USEPA/WHO.

Parámetro	Fábrica de papel 100% destintado ^a	Legislación española ^b	NEWater ^c	USEPA/WHO ^d
pH	6,5-7,5	6,5-9,5	7,0-8,5	6,5-8,5/-*
Conductividad, mS/cm	<500	2500	<200	(-/-)*
SST, mg/L	<5	-*	-*	(-/-)*
DQO total, mg/L	<5	-*	-*	(-/-)*
SO ₄ , mg/L	<100	250	<5	250/250
Si, mg/L	<5	-*	<3	(-/-)*
Cl, mg/L	<50	250	<20	250/250
Dureza, mgCaCO ₃ /L	<200	-*	<20	**
Ca, mg/L	<60	-*	4-20	(-/-)*
Mg, mg/L	<15	-*	-*	(-/-)*
Alcalinidad, mg/L	<100	-*	-*	(-/-)*
Fe, mg/L	<0,1	0,2	<0,04	0,3/0,3
Al, mg/L	<0,1	0,2	<0,1	0,05-0,2/0,2
Mn, mg/L	<0,05	0,05	<0,05	0,05/0,4
NO ₃ , mg/L	<1	50	<15	10/11
P, mg/L	<0,2	-*	-*	(-/-)*

^aComunicación personal; ^bRD 140/2003; ^cPublic Utilities Board of Singapore (2003); ^dUS Environmental Protection Agency (1996) y Organización Mundial de la Salud (1998); *No especificado; **No disponible.

4.4.5. Autopsias de las membranas de OI

De cada una de las líneas se realizó la autopsia del primer y cuarto elemento. El test de Fujiwara resultó positivo tanto para las membranas de la OI-1 como para las del suministrador B de la OI-2, indicando que estuvieron expuestas a cloro libre. Sin embargo, los test de tinta fueron negativos para todas las membranas, indicando que aunque estuvieron expuestas a cloro libre no fueron oxidadas ni degradadas de forma acusada.

a) Membranas de la línea OI-1

La superficie de la membrana del primer y cuarto elemento presentaba depósitos blandos, de aspecto gris y gelatinoso, aunque el primero presentaba más ensuciamiento ($0,18 \text{ mg/cm}^2$) que el cuarto ($0,10 \text{ mg/cm}^2$). Los depósitos eran de composición similar, principalmente de tipo orgánico y biológico, aunque también se encontraron en una proporción inferior al 1% óxidos de sílice, fósforo, azufre y calcio.

b) Membranas de la línea OI-2

Con respecto a las membranas del suministrador A, ambos elementos presentaban depósitos similares a los mencionados en la línea OI-1. El ensuciamiento era principalmente de tipo orgánico y biológico, pero también se encontraron óxidos como el P_2O_5 (4%), el CaO (1%), el SO_3 (1%) y el Fe_2O_3 (1%), éste último compuesto sólo en el cuarto elemento.

Las membranas del suministrador B estaban muy limpias, sólo se encontraron algunos restos dispersos de materia orgánica y pequeños agregados ricos en hierro y partículas aisladas. El hecho de que estos elementos presentasen menores síntomas de ensuciamiento puede deberse a la adición de cloraminas, aunque también es cierto que sólo estuvieron operando durante un mes.

c) Membranas de la línea OI-3

Estos módulos presentaban depósitos de aspecto marrón y gelatinoso, siendo la densidad del depósito en el primer elemento de $0,22 \text{ mg/cm}^2$ y en el cuarto de $0,10 \text{ mg/cm}^2$. La composición orgánica y biológica era similar a la de los depósitos de las membranas de la OI-1 y OI-2 (A). La distribución de componentes inorgánicos fue la siguiente: Fe_2O_3 (9-14%), P_2O_5 (8-6%) y CaO (2-3%). También se detectaron pequeñas cantidades de SiO_2 y azufre en proporciones del 1%.

4.4.6. Protocolos de limpieza óptimos para las membranas de OI

Las mejores alternativas que se proponen en esta tesis doctoral para ejecutar las limpiezas químicas de las membranas de OI que se han evaluado durante estas pruebas piloto son:

- (a) 4% v/v de disolución PermaClean® PC-98 a pH=11,5 y T=30-35°C, durante 2 h + 4% v/v de disolución PermaClean® PC-77 a pH=3,8 y T=20-25°C, durante otras 2 h.
- (b) 1% v/v de disolución PermaClean® PC-67 + 2% v/v de disolución PermaClean® PC-33 a pH=11,5 y T=30-35°C, durante 2 h.

4.4.7. Recomendaciones para operadores de sistemas de membranas

Cuando el porcentaje de vertidos industriales es elevado, la calidad del agua que se pretende regenerar empeora, dificultando a su vez el tratamiento de regeneración. La carga orgánica de las aguas aumenta especialmente antes de los periodos festivos, ya que las industrias aprovechan para realizar operaciones de limpieza y mantenimiento, vertiendo a la EDAR productos químicos diferentes a los vertidos en periodos normales de producción. La identificación de dichos productos es importante para poder tomar medidas de prevención adecuadas en el menor tiempo posible.

Debe garantizarse siempre la ausencia de cualquier tipo de halógeno residual en el agua de alimentación a las membranas de OI para evitar su oxidación. Las reacciones de oxidación están a su vez catalizadas por la presencia de hierro y otros metales de transición que puedan depositarse sobre las membranas, de manera que la concentración de estas sustancias también tiene que estar regulada.

Es muy importante mantener una desinfección en continuo de los sistemas con membranas de MF o UF. Las cloraminas empleadas durante estas pruebas piloto garantizaron una desinfección eficiente de las membranas de OI de poliamida.

Otro aspecto importante es que los codos en conducciones y zonas muertas son lugares susceptibles para el rápido crecimiento de los microorganismos, al ser zonas carentes de luz y turbulencia, además de ser menos accesibles para los biocidas. Por tanto, a la hora de diseñar este tipo de instalaciones, estos puntos deben reducirse al máximo. Debe tenerse también en cuenta que a mayor longitud de tubería, mayor es el potencial bioensuciamiento.

La optimización de los costes de operación de este tipo de sistemas se basa en aspectos técnicos. Es decir, mientras que los sistemas presurizados operan a presiones mayores suponiendo mayores costes de bombeo, los sistemas sumergidos requieren mayor inversión en aireación, además de operar a porcentajes de recuperación menores. En el cálculo de costes también influyen

otros factores, como son la calidad del agua producto, el flujo de permeado, la mano de obra y consumibles.

Durante esta experiencia, se ha observado que trabajando en los sistemas de UF sumergidos bajo aireación continua se reduce la velocidad de ensuciamiento de las membranas, pero también aumenta el pH del permeado debido a la rápida eliminación del CO₂ y surgen problemas de espumas.

Como la MF presurizada empleó retrolavados más frecuentes, su comportamiento resultó más estable. Por el contrario, los sistemas sumergidos tuvieron que espaciar más sus retrolavados para mantener el porcentaje de recuperación elevado, lo que repercute en un ensuciamiento de las membranas más rápido.

La selección del tipo de agente químico, así como el protocolo de limpieza a seguir, resultó clave para garantizar un comportamiento estable de todos los sistemas. Siendo la temperatura, y los tiempos de contacto con la disolución de limpieza parámetros especialmente importantes, sobre todo para la limpieza de las membranas de OI.

5. CONCLUSIONES

Con esta tesis doctoral se ha demostrado que: (1) es posible reducir en un 20% el consumo de agua en la industria papelera, concretamente en la industria del papel reciclado, mediante la regeneración del propio efluente (este porcentaje podrá ampliarse siempre que se reduzca la presencia de sílice); (2) se puede sustituir el 100% del agua de alimentación a una planta de fabricación de papel 100% destintado por agua municipal regenerada mediante un sistema de doble membrana y desinfección.

La **combinación de procesos biológicos y de membranas**, evaluados a escala piloto, resulta una alternativa **técnicamente viable para regenerar los efluentes de baja carga orgánica** generados en fábricas de papel prensa y estucado ligero 100% reciclado y reutilizarlos de nuevo en el proceso.

- Las dos líneas de tratamiento biológico comparadas, (a) anaerobio+aerobio de lodos activos+clarificación, y (b) anaerobio+BRM, mostraron rendimientos de eliminación de DQO soluble, DBO₅ y sulfatos entre el 80 y el 85%, el 95 y 99% y el 25 y 35%, respectivamente. El caudal de biogás generado resultó aceptable (0,2-0,3 m³/h) para ser considerado rentable a escala industrial. La ventaja de emplear un BRM es la reducción de la superficie de tratamiento y la garantía de ausencia de sólidos en suspensión en el efluente.
- Un tratamiento basado en la combinación de anaerobio+BRM+OI es capaz de generar un permeado de elevada calidad, cumpliendo en todo momento con los requisitos para reemplazar el agua de alimentación en una fábrica de papel destintado.

La presencia de altos niveles de sílice en el efluente a tratar es uno de los principales cuellos de botella que deben superarse para poder operar a porcentajes de recuperación por encima del 20% en las membranas de OI a escala industrial. Tras estudiar un pretratamiento de **coagulación/floculación** para la eliminación de sílice se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La eficacia de eliminación de sílice de los PACIs estudiados está relacionada con la forma de los agregados que resultan de la desestabilización de la materia disuelta y coloidal. La formación de partículas de morfología cilíndrica favorece la eliminación de sílice.

- Los PACIs de mayor basicidad, adicionados a pH=10,5, alcanzaron rendimientos de eliminación de sílice superiores al 90%, sin embargo las dosis necesarias resultan muy elevadas lo que, además de incrementar la conductividad del agua, no es rentable. Empleando una dosis aceptable de 2,5 g/L, sin modificar el pH, de PAC15 pueden alcanzarse rendimientos de eliminación del 60%, lo que permitiría incrementar el porcentaje de recuperación en las membranas de OI de un 20 a cerca de un 40% a escala industrial.
- Con todos los coagulantes se obtuvieron eliminaciones del 50% de DQO soluble, aunque la eliminación de sílice fue inversamente proporcional a la eliminación de DQO. Es decir, los rendimientos más elevados en DQO se obtuvieron con coagulantes que conseguían menos eliminación de sílice.

Un problema siempre asociado a la filtración por OI es el **tratamiento de las corrientes de rechazo**, las cuales deben cumplir con los límites de vertido. Tras combinar una etapa de **coagulación/floculación con una de ablandamiento intermedia** para reducir la elevada conductividad y concentración de DQO refractaria por las que se caracterizan este tipo de rechazos, se ha podido demostrar lo siguiente:

- Aplicando únicamente una etapa de coagulación, el PACI de menor basicidad fue el más efectivo a la hora de eliminar la DQO refractaria, de hecho la A_{500} se redujo, aunque a dosis elevadas de 10 g/L, por encima del 95%. Emplear únicamente etapa de coagulación no es viable, porque estas dosis de coagulante incrementan la conductividad (incumpléndose el límite de vertido), además de no ser viable económicamente.
- La combinación de 2,5 g/L de PAC11 con 5 mg/L de aPAM aumenta el rendimiento de eliminación de DQO del 30% (sin floculante) al 40%, aunque la conductividad no se reduce. El polímero catiónico no tiene ningún efecto.
- El ablandamiento con cal resulta altamente eficaz cuando se combina con coagulante (ni la adición de aPAM ni cPAM tuvieron efecto a las dosis estudiadas), consiguiéndose reducciones de conductividad del 45 y 55% a pH de 9,5 y 10,5, respectivamente, y 2,5 g/L de PAC11; cumpliéndose los límites de vertido en ambos casos.

- Independientemente de la dosis de floculante empleada, la dosificación de 2,5 g/L de PAC11, ajustando con cal el pH a 9,5 obtuvo reducciones de DQO del 50 y 60% en presencia de cPAM y aPAM, respectivamente.

Se ha comprobado que la **calidad del agua** empleada en la **preparación de los agentes de retención y drenaje afecta** de manera importante a su **eficacia**.

- La eficacia de floculación del sistema cPAM/bentonita estudiado disminuye cuanto mayor es el carácter aniónico de las aguas de preparación ($DC > 0,34$ mEq/L), siendo la cPAM la principal afectada, no así la bentonita, que en ningún caso se vio alterada. De los dos permeados estudiados, procedentes de la UF interna y de un BRM, es con este último con el que se perjudica en mayor medida a la eficacia de floculación y, en consecuencia, a la retención de finos y cargas y a la velocidad de drenaje. Por el contrario, las propiedades mecánicas del papel mejoran, al estar formada la hoja principalmente por fibras.
- El efecto de la DQO no iónica resultó despreciable, por tanto, siempre que se quiera reutilizar el agua de proceso o el efluente de una fábrica de papel reciclado para preparar poliacrilamidas catiónicas es de suma importancia una neutralización previa para eliminar la basura aniónica.

Aunque se consiga la máxima optimización interna de los circuitos y reutilización del efluente, existirá siempre un porcentaje de pérdidas de agua por evaporación y una demanda mínima de agua de alta calidad para, por ejemplo, rociadores y calderas, que implique un aporte externo de agua de alimentación. Tras evaluar la **regeneración de agua residual municipal mediante membranas para reemplazar el suministro de agua de alimentación** en una fábrica de papel 100% reciclado, se concluye lo siguiente:

- De los tres pretratamientos probados, la planta de MF presurizada es la que operó de forma más estable, con excepción de episodios de ensuciamiento debidos a la variación de la calidad del agua de aporte, que también afectó a los otros sistemas.
- La UF sumergida con membranas de fibra hueca resultó ser la más sensible al ensuciamiento.
- En los sistemas sumergidos debe encontrarse una situación de compromiso a la hora de fijar las frecuencias de vaciado del tanque de membranas y de aireación. A mayor frecuencia de vaciado y aireación,

menor riesgo de ensuciamiento, pero también se consiguen menores porcentajes de recuperación de permeado y se incrementan los costes energéticos, respectivamente.

- No obstante, independientemente de los problemas operacionales asociados a cada sistema, los tres pretratamientos (independientemente del tipo de sistema de membrana) a una etapa de OI que se analizaron a escala piloto redujeron la turbidez un 95%, produjeron un agua de calidad similar, con un $SDI_{15} < 3$, y operaron a porcentajes de recuperación superiores al 85%. Tras las etapas de OI y desinfección por radiación UV los microorganismos se mantuvieron por debajo de 100 UFC/100 mL y la DQO total por debajo del límite de detección (< 5 mg/L). El porcentaje de rechazo de sales estuvo siempre por encima del 99%.
- El agua regenerada, de origen municipal, cumple todos los requisitos de calidad para ser empleada como agua de alimentación en la fabricación de papel 100% destintado.
- Resulta de vital importancia que toda EDAR municipal que disponga de un tratamiento avanzado de membranas para regenerar el influente, tenga un control óptimo del tratamiento terciario previo, especialmente si el porcentaje de vertidos industriales a la misma es elevado, para evitar el ensuciamiento repentino de las membranas y garantizar la estabilidad del proceso, sobre todo en fines de semana o periodos festivos.
- En base a los buenos resultados derivados de este pilotaje, el Canal de Isabel II está llevando a cabo la ampliación de la EDAR de la Cuenca Media-Alta de Arroyo Culebro con la construcción de una planta de regeneración mediante un tratamiento avanzado de membranas, basado en una UF presurizada con membranas de fibra hueca, una OI y una desinfección por radiación UV, de acuerdo con el tratamiento propuesto en esta tesis doctoral.

6. RECOMENDACIONES

Si bien esta tesis doctoral ha permitido dejar constancia del gran potencial que la regeneración y posterior reutilización suponen para reducir el consumo de agua en la industria papelera; también deja abiertas nuevas líneas de investigación, igualmente importantes, como son:

- La búsqueda de tratamientos alternativos que permitan eliminar o reducir el contenido en sílice de los efluentes papeleros de una manera eficiente y rentable.
- La propuesta de técnicas que reduzcan el impacto ambiental de las corrientes concentradas generadas en los sistemas de ósmosis inversa, haciendo especial hincapié en aquellos tratamientos que no impliquen el uso de altas cantidades de productos químicos.
- La disminución al máximo de la variabilidad de las aguas residuales destinadas a regeneración. Un control efectivo de la calidad de las aguas residuales minimiza las labores de limpieza de los sistemas de regeneración, reduciéndose los periodos de parada y, por tanto, reduciéndose los costes de operación.
- Profundizar en el estudio de métodos de desinfección continua en los sistemas de ósmosis inversa para garantizar una operación más estable en el tiempo y más independiente de los periodos de ensuciamiento.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adham S., De Gagliardo P. Membrane bioreactors for water repurification-Phase I. Desalination research and development program, Report 34, Project 1425-97-FC-81-30006J, US Department of the Interior, Bureau of Reclamation Technical Service Center Denver, Colorado, Noviembre, 1998.
- [2] Adham S., Mirlo R., De Gagliardo P. Membrane bioreactors for water repurification- Phase I. Desalination research and development program, Report 60, Project 98-FC-81-0031, US Department of the Interior, Bureau of Reclamation Technical Service Center Denver, Colorado, Noviembre, 2000.
- [3] Adham S., De Gagliardo P. Optimization of various MBR systems for water reclamation –Phase III. Desalination and water purification research and development, Report 103, Project 01-FC-81-0736. U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation Technical Service Center Denver, Colorado. Mayo, 2004.
- [4] Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J.F., Meseguer V., Fuentes A. Improvement of coagulation–flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere* 58 (2005) 47-56.
- [5] Agus E., Voutchkob N., Sedlak D.L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. *Desalination* 237 (2009) 214-237.
- [6] Ahmad A.L., Wong S.S. Teng T.T., Zuhairi A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chem. Eng. J.*, 137 (2008) 510-517.
- [7] Al-Ahmad M., Abdul Aleem F.A., Mutiri A., Ubaisy A. Biofouling in RO membranes systems, Part 1: Fundamentals and control. *Desalination* 132 (2000) 173-179.
- [8] Al-Malack M.H., Anderson G.K. Coagulation-cross flow microfiltration of domestic wastewater. *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 59-70.
- [9] Allison R.P. Surface and wastewater desalination by electro dialysis reversal. GE Water and Process Technologies: Technical Paper TP1022EN Marzo, 2008.

- [10] Al-Mutaz I.S., Al-Anezi I.A. Silica removal during lime softening in water treatment plant. International Conference on Water Resources and Arid Environment, King Saud University, Riyadh, 5-8 Diciembre, 2004.
- [11] Al-Kharabsheh S., Yogi D. Analysis of an innovative water desalination system using low-grade solar heat. *Desalination* 156 (2003) 323-332.
- [12] Ali T., McLellan F., Adiwinata J., May M., Evans T. Functional and performance characteristics of soluble silicates in deinking. Parte I: Alkaline deinking of newsprint/magazine. *J. Pulp Pap. Sci.* 20 (1994) J3-J8.
- [13] Andreadakis A.D. Physical and chemical properties of activated sludge. *Water Res.* 27 (1993) 1707-1714.
- [14] Antony A., Fudianto R., Cox S., Leslie G. Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane-Accelerated ageing with hypochlorite exposure. *J. Membr. Sci.* 347 (2010) 159-164.
- [15] Allegre C., Maisseu M., Charbit F., Moulin P. Coagulation-flocculation decantation of dye house effluents: Concentrated effluents. *J. Hazard. Mat.* 116 (2004) 57-64.
- [16] APHA, AWWA and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 Edición, Washington DC, 2005.
- [17] Asano T., Burton F.L., Leverenz H.L., Tsuchihashi R., Tchobanoglous G. Water reuse: Issues, technologies and applications, Metcalf & Eddy, McGraw Hill, US, 2007.
- [18] Asselman T., Alinec B., Garnier G., van de Ven T.G.M. Mechanism of polyacrylamide-bentonite-microparticulate retention aids. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15 (2000) 515-519.
- [19] ASTM D4189-07, Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water.
- [20] ASTM D6908-06, Standard Practice for Integrity Testing of Water Filtration Membrane Systems.
- [21] Australian Guidelines for Water Recycling: Managing Health and Environmental Health Risks phase 1. 2006.
- [22] Bajpai P. *Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents with Anaerobic Technology*. Pira International, Surrey, UK, 2000.

- [23] Balanosky, E.; Fernandez, J.; Kiwi, J.; Lopez, A. Degradation of membrane concentrates of the textile industry by Fenton like reactions in iron-free solutions at biocompatible pH values (pH \approx 7-8). *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 417-424.
- [24] Banks M. The world's water crisis-Turning the tide policies for future. European Policy Summit. 20 Junio 2006. Bruselas.
- [25] Bartels C.R., Wilf M., Andes K., Iong J. Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis. *Water Sci. Technol.* 51 (2005) 473-482.
- [26] Bates W.T. Reducing the fouling rate of surface and waste water RO systems, International Water Conference Pittsburgh, PA, USA, October 18-21, 1998.
- [27] Bates W., Cuozzo R. Integrated membrane systems. Hydranautics, 2000.
- [28] Bailey D.A., Jones K., Charmaine M. The reclamation of water from sewage effluents by reverse osmosis. *WPC 73* (1974) 353-366.
- [29] Ben Sik Ali A.M., Hamrouni B., Bouguecha S., Dhahbi M., Silica removal using ion-exchange resins. *Desalination* 167 (2004) 273-279.
- [30] Bes-Pià A., Mendoza-Roca J.A., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I., Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination* 157 (2003) 81-86.
- [31] Bixio D., Wintgens T. Water reuses system management manual. Aquarec EC project: Integrated Concepts for Reuse of Upgraded Wastewater. European Commission, Brussels, Belgium. 2006.
- [32] Blanco A., Fuente E., Negro C., Tijero J. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* 80 (2002) 1-7.
- [33] Blanco A., Fuente E., Negro C., Monte M.C., Tijero J. Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. *Tappi J.* 1 (2002) 14-20.
- [34] Bobacka V., Eklund D. The influence of charge density of cationic starch on dissolved and colloidal material from peroxide bleached thermomechanical pulp. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 152 (1999) 285-291.

- [35] Boroski M., Rodrigues A.C., Garcia J.C., Gerola A.P., Nozaki J., Hioka N. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *J. Hazard. Mat.* 160 (2008) 135-141.
- [36] Bouguerra W., Ben Sik Ali M., Hamrouni B., Dhahi M. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of silica onto activated alumina. *Desalination* 206 (2007) 141-146.
- [37] Brauns E., Van Hoff E., Molenberghs B., Dotremont C., Doyen W., Leysen R. A new method of measuring and presenting the membrane fouling potential. *Desalination* 150 (2002) 31-43.
- [38] Bremere I., Kennedy M., Michel P., van Emmerik R., Witkamp G.-J., Schippers J. Controlling scaling in membrane filtration systems using a de-supersaturation unit. *Desalination* 124 (1999) 51-62.
- [39] Brongers M.P.H., Mierzwa A.J. Pulp and paper: summary and analysis of results, corrosion control and prevention, Appendix W, in G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payers (eds.), Corrosion cost and preventive strategies in United States, Department of Transportation, Washington, DC, 2002.
- [40] Brunner R.E. Electrodialysis. Saline Water Processing. Hans-Gunter Heitmann: VCH Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany, 1990, 197-217.
- [41] Bülow C., Pinggen G., Hamm U. Water system closure in a recovered paper processing paper mill with special regard to the calcium carbonate problem. *Das Papier* 1 (2003a) 31-38.
- [42] Bülow C., Pinggen G., Hamm U. Complete water system closure. *Pulp Pap. Int.* 45 (2003b) 14-17.
- [43] Cadotte M., Tellier M. E., Blanco A., Fuente E., van de Ven T. G. M., Paris J. Flocculation, retention and drainage in papermaking: a comparative study of polymeric additives. *Can. J. Chem. Eng.* 85 (2007) 240-248.
- [44] Cajigas A., Pérez A., Torres P. The importance of pH and alkalinity in the anaerobic treatment of the wastewaters coming from the yuca starch extraction process. *Scientia et Técnica* 11 (2005) 243-248.
- [45] California Code of Regulations, Title 22, Division 4, 1978, amended 1998.
- [46] CEPI. Key Statistics 2010, European Pulp and Paper Industry.

- [47] Clancy J.L. The microbiological landscape. Presentation, Microbial Indicators of Drinking Water Quality - Separating Fact from Fiction. AWWA Research Foundation Workshop, Toronto, Ontario. 2001.
- [48] Crespi M. Tratamientos con bioreactores de membrana. Laboratorio de control de la contaminación INTEXTER. Universidad Politécnica de Cataluña. 2008.
- [49] De Lemos C.A. Anaerobic Reactors. En: Biological Wastewater Treatment Services, Volumen IV. 1ª Edición, IWA Publishing, Londres, Reino Unido. 2007.
- [50] Delgado S., Diaz F., Garcia D., Otero N. Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant. *Filtr. Separ.* 40 (2003) 42-46.
- [51] Delyannis E., Belessiotis V. Solar energy and desalination. En: Advances in Solar Energy. Annual Review of Research and Development, D.Y. Goswami, ed., Vol. 14. American Solar Energy Society, Boulder, Colorado, 2001, 287-330.
- [52] Diedrich K., Hamm U., Knelissen J.H. In-line biological process water treatment in a zero effluent discharge paper mill. *Das Papier* 51(1997) 153-159.
- [53] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- [54] Dow Chemical. DOW™ Ultrafiltration Modules Protect Reverse Osmosis System from High Iron. Form No. 795-00021-1108. 2008
- [55] Drewes J. E., Fox P. Fate of natural organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water. *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 241-248.
- [56] Duan, J., Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloidal and Interface Sci.* 100 (2003) 475-502.
- [57] Dunham A.J., Sherman L.M., Alfano J.C. Effect of dissolved and colloidal substances on drainage properties of mechanical pulp suspensions. *J. Pulp Pap. Sci.* 28 (2002) 298-304.
- [58] Dudley L.Y. Membrane Fouling and Autopsy. Reprint R-792, 1997.

- [59] Dulekgurgen E., Dogruel S., Karahan Ö., Orhon D. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water Res.* 40 (2006) 273-282.
- [60] Eaton A.E., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A.H. (Eds.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), USA, 2005.
- [61] Ebeling J.M., Rishel K.L., Sibrell P.L. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquac. Eng.* 33 (2005) 235-249.
- [62] Eckenfelder W.W., Patoczka J. and Pulliam G.W. Anaerobic Versus Aerobic Treatment in the USA. 5th International Symposium of Anaerobic Digestion, IAWPRC, in the Conference Proceedings, Bolonia, Italy, 1998.
- [63] El-Bestawy E., El-Sokkary I., Hussein H., Abu Keela A.F. Pollution control in pulp and paper industrial effluents using integrated chemical-biological treatment sequences, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35 (2008) 1517-1529.
- [64] EPA/NSF ETV. Equipment verification testing plan for the removal of synthetic organic chemical contaminants by membrane filtration processes, NSF International, April 2002.
- [65] Environmental Protection Agency (1998). *OPPTS 835.3200 Zahn-Wellens/EMPA Test. Fate, Transport and Transformation Test Guidelines*. Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101). EPA 712-C-98-084, USA.
- [66] EEA Report 2/2009. Water resources across Europe-confronting water scarcity and drought. ISSN 1725-9177. European Environmental Agency, Denmark.
- [67] Faust S.D., Aly O.M. Removal of particulate matter by coagulation. In: *Chemistry of Water Treatment*, Chapter 5, Butterworth Publishers, Boston, 1983, pp. 277-367.
- [68] Feini L., Guoliang Z., Qin M., Hongzi Z. Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment. *Chinese J. Chem. Eng.* 16 (2008) 441-445.
- [69] Ferguson L. Deinking chemistry: Part 1. *Tappi J.* 75 (1992a) 75-83.
- [70] Ferguson L. Deinking chemistry: Part 2. *Tappi J.* 75 (1992b) 49-58.

- [71] Filmtec Corporation, Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual, Dow Liquids Separations, 2005.
- [72] Flemming H.C., Schaule G., Griebe T., Schmitt J., Tamachkiarowa A., Biofouling-the Achilles heel of membrane processes. *Desalination* 113 (1997) 215-225.
- [73] Francis W.R., Narasimha M.R., Joseph J.M. Strategic planning for an implementation of reclaimed municipal waste water as make-up to a refinery cooling system. *CORROSION* 96, Marzo 24-29, 1996.
- [74] Fujiwara test: chemical abstracts. 11 (1917) 201.
- [75] Gabelich, C.J.; Yuna, T.I.; Coffey, B.M.; Suffet, I.H. Effects of Aluminum Sulfate and Ferric Chloride Coagulant Residuals on Polyamide Membrane Performance. *Desalination* 150 (2002) 15-30.
- [76] Gabelich C.J., Yun T.I., Ishida K.P., Leddy M.B., Safarik J. The effect of naturally occurring biopolymers on polyamide membrane fouling during surface water treatment. *Desalination* 161 (2004) 263-276.
- [77] Gander M., Jefferson B., Judd S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 119-130.
- [78] García-Figueruelo C., Bes-Pià A., Mendoza-Roca J.A., Lora-García J., Cuartas-Uribe B. Reverse osmosis of the retentate from the nanofiltration of secondary effluents. *Desalination* 240 (2009) 274-279.
- [79] Gavrilesco M. Engineering concerns and new developments in anaerobic waste-water treatment. *Clean Techn. Environ. Policy* 3 (2002) 346-362
- [80] GEC. IC reactor for producing energy from high and low strength wastewater. 2001.
- [81] Ghafour E.E.A. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. *Desalination* 153 (2002) 149-153.
- [82] Ghayeni S.B.S., Beatson P.J., Schneider R.P., Fane A.G. Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation. *Desalination* 116 (1998) 65-80.

- [83] Giampietri A., Funke J.W., Voysey J.A. The reclamation of process water from sewage effluent and the reuse of mill effluents and solids at Mondi Paper Company, Durban, South Africa. *Progress in Water Technology* 10 (1978) 113-121.
- [84] Gisclon A., McCarley S., McNally K. The Durban water recycling project-the vision becomes reality. Proceedings Biennial Conference of the Water Institute of Southern Africa, Durban. 2002.
- [85] Glater J., Hong S., Elimelech M. The search for a chlorine resistant reverse osmosis membrane. *Desalination* 95 (1994) 325-345.
- [86] Götsching L., Pakarinen H. (editores). Papermaking Science and Technology. Book 7: Recycled fiber and deinking. Publicado por Fapet Oy, Helsinki (Finlandia), 2000.
- [87] Government of Spain (2003). Royal Decree, RD 140/2003 establishing the sanitary criteria for drinking water quality.
- [88] Griebe T., Flemming H.-C. Biocide-free antifouling strategy to protect RO membranes from biofouling. *Desalination* 118 (1998) 153-156.
- [1] Grobicki A. The future of water use in industry, Global Ministerial Forum on Research for Health, World Health Organization, 2008.
- [89] Habets L. Experiences of using biological treatment in closed water circuits of recycling mills. PTS Symposium Water and Environmental Technology, Munich (Germany), 18-19 November 2003.
- [90] Hao O.J., Chen J.M., Huang L. and Buglass R.L. Sulfate-reducing bacteria. *Critical Reviews in Env. Sci. and Technol.* 26 (1996) 155-187.
- [91] Hernández A. Depuración de aguas residuales. Colegio de Ingenieros, Caminos, Canales y Puertos. Servicio de Publicaciones de la Escuela de Ingenieros de Caminos de Madrid (UPM). Colección Señor. 4ª Edición. 1990.
- [92] Hepp B., Joore L., Schonewille H., Futselaar H.. Membrane filtration: a sustainable water treatment technology within modern papermaking concepts. *Paper Technol.* 46 (2005) 41-48.
- [93] Holtzhausen L. More kudos for Durban water recycling plant. *Water, Sewage and Effluent* 2002, 22: 32-35.

- [94] Hubbe M. Water and Papermaking: 1. Fresh water components. *Pap. Technol.* 48 (2007a) 18-24.
- [95] Hulkko V. M., Deng Y. Effects of water-soluble inorganic salts and organic materials on the performance of different polymer retention aids. *J. Pulp Pap. Sci.* 25 (1999) 378-383.
- [96] Hulshoff L., Lens P., Stams A., Lettinga G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9 (1998) 213-224.
- [97] Iler R.K. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [98] Institute for Prospective Technological Studies, IPPC Bureau 2010 BREF - Reference Document on Best Available Techniques- in the Pulp and Paper Industry. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau, European Commission, Seville, Spain. Draft version.
- [99] Jarusutthirak C., Amy G., Croué J.-P. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter isolates on NF and UF membranes. *Desalination* 145 (2002) 247-255.
- [100] Joore L., Schonewille H. Membrane filtration as part of sustainable papermaking. PTS Symposium Water and Environmental Technology 2005, Munich (Germany), 8-9 November 2005.
- [101] Judd S., Jefferson B. Membranes for industrial wastewater recovery and re-use, Elsevier, Oxford, 2005.
- [102] Judd S. The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment, Elsevier, Oxford, UK, 2006.
- [103] Kamrin M., Hayden N., Christian B., Bennack D., D'Itri F. Distillation for home water treatment. Cooperative Extension Service, Michigan State University, Extension Bulletin WQ22, Enero, 1990.
- [104] Kim S.-H., Yoon J.-S., Lee S. Utilization of floc characteristics for the evaluation of seawater coagulation process. *Desalination and Water Treatment* 10 (2009) 95-100.
- [105] Lacorte S., Latorre A., Barcelo D., Rigol A., Malmqvist A., Welander T. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2003) 725-737.

- [106] Lazarova V., Savoye P., Janex M.L., Blatchley E.R., Pommepuy M. Advanced wastewater disinfection technologies: State of the art and perspectives. *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 203-213.
- [107] Lens P.N.L., Visser A., Janssen A.J.H., Hulshoff L.W., Lettinga G. Biotechnological treatment of sulphate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Env. Sci. Technol.* 28 (1998) 41-88.
- [108] Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento. Comunidad de Madrid.
- [109] Luo M., Wang Z. Complex fouling and cleaning-in-place of a reverse osmosis desalination system. *Desalination* 141 (2001) 15-22.
- [110] Luostarinen S., Sanders W., Kujawa-Roeleveld K., Zeeman G. Effect of temperature on anaerobic treatment of black water in UASB-septic tank systems. *Biores. Technol.* 98 (2007) 980-986.
- [111] Mahagaonkar M., Banham P., Stack K. The effect of different furnishes and flotation conditions on the deinking of newsprint. *Prog. Pap. Recycl.* 6 (1997) 50-58.
- [112] Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R. Water treatment membrane process, McGraw Hill, New York, 1998.
- [113] de Man A.W.A., Grin P.C., Roersma R.E., GroUe K.C.F., Lettinga G. Anaerobic treatment of municipal wastewater at low temperatures. Anaerobic treatment. A grown-up technology. Conference papers (Aquatech '86), Amsterdam, 451-466.
- [114] Mänttari M., Viitikko K., Nyström M. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. *J. Membr. Sci.* 272 (2006) 152-160.
- [115] Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination* 138 (2001) 75-82.
- [116] Mathur I. Preferred method of removal of filler from deinked pulp, Proceedings: recycling symposium, Atlanta, GA, U.S.A., Tappi Press, 1994, 53-57.
- [117] Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thøeye C., De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J., Wintgens T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination* 187 (2006) 271-282.

- [118] Melvin K., Clark M.M., Kerry J., Howe K.J. Filtration of lake natural organic matter: Adsorption capacity of a polypropylene microfilter. *J. Membr. Sci.* 256 (2005) 169-175.
- [119] Meriç S., Guida M., Mattei M., Anselmo A., Melluso G. Evaluation of coagulation flocculation process for S. Giovanni a Teduccio municipal wastewater treatment plant. *Fresenius Envir. Bull.* 11 (2002a) 906-909.
- [120] Meriç S., Guida M., Anselmo A., Mattei M., Melluso G., Pagano G. Microbial and COD removal in a municipal wastewater treatment plant using coagulation flocculation process. *J. Environ. Sci. Health.* A37 (2002b) 1483-1494.
- [121] Mettler-Toledo. Lower costs and higher efficiency at Stora Enso Sachsen through automated pH measurement. *Pulp & Paper News*, 2004.
- [122] Miller G.W. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. *Desalination* 187 (2006) 65-75.
- [123] Miranda R., Blanco A., Negro C. Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking-Application to simulation. *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 385-393.
- [124] Möbius C.H. Biological treatment of papermill wastewater in an activated sludge cascade reactor. *Water Sci. and Technol.* 21 (1989) 1828-1889.
- [125] Mohammadi T., Madaeni S.S., Moghadam M.K. Investigation of membrane fouling, *Desalination* 153 (2002) 155-160.
- [126] Mulder M. Basic principles of membrane technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [127] Murphy A.P., Moody C.D., Riley R.L., Lin S.W., Murugaverlc B., Rusind P. Microbiological damage of cellulose acetate RO membranas. *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 111-121.
- [128] Nandy T., Manekar P., Dhodapkar R., Pophali G., Devotta S. Water conservation through implementation of ultrafiltration and reverse osmosis system with recourse to recycling of effluent in textile industry—A case study. *Res. Conservation and Recycling* 51 (2007) 64-77.
- [129] Nason J.A., Lawler D.F. Modeling particle-size distribution dynamics during precipitative softening. *J. Env. Eng.-ASCE* 136 (2010) 12-21.

- [130] Nemeth J., Pilutti M. Technical and cost review of commercially available MF/UF membrane products, Paper presented at IDA Conference, Bahamas, September 28 - October 3, 2003.
- [131] Nichols P.D., Henson J.M., Guckert J.B., Nivens D.E., White D.C. Fourier transform-infrared spectroscopic methods for microbial ecology: analysis of bacteria, bacteria-polymer mixtures, and biofilms. *J. Microbiol. Meth.* 4 (1995) 79-94.
- [132] Ning R.Y. Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. *Desalination* 151 (2002) 67-73.
- [133] Ning R.Y, Troyer T.L. Tandem reverse osmosis process for zero-liquid discharge. *Desalination* 237 (2009) 238-242.
- [134] Odegaard H., Rusten B., Westrum T. A new moving bed biofilm reactor-applications and results, *Water Sci. and Technol.* 29 (1994) 157-165.
- [135] Oinonen H. In search of zero emissions. *Pulp Pap. Int.* 45 (2003).
http://www.risiinfo.com/db_area/archive/ppi_mag/2003/0305/ppi3.html
- [136] Ordóñez R. Regeneración de agua residual municipal mediante tratamientos de membranas para su uso en la industria papelera. Memoria final de Proyecto Fin de Máster. Universidad Complutense de Madrid. 2007.
- [137] Parameshwaran K., Fane A.G., Cho B.D., Kim K.J. Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent. *Water Res.* 35(2001) 4349-4358.
- [138] Paranjape S., Reardon R., Fousserau X. Pretreatment technology for reverse osmosis membrane used in wastewater reclamation application-Past, present and future literature review. Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2003, 459-486.
- [139] Peavy H.S., Rowe D.R., Tchobanoglous G. *Environmental Engineering*. McGraw Hill International Editions Civil Engineering Series, New York, 1985.
- [140] Peng C.Y. Water Consumption, Quality Demanded, and Re-use of the Treated Wastewater for Paper Industry. B1-9 B1-17.
- [141] Pernitsky D.J., Edzwald J.K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, 55 (2006) 121-141.

- [142] Pizzichini M., Russo C., Di Meo C. Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. *Desalination* 178 (2005) 351-359.
- [143] Pruszyński P., Cardoso X., Kamlin B. Stabilization of performance of wet-end of paper machine-A chemist's approach. APPITA Conference, Rotorua, NZ, March 2002.
- [144] Public Utilities Board (PUB) of Singapore, NEWater quality, December 2003. Web page: <http://www.pub.gov.sg/newater/quality/Pages/default.aspx>
- [145] Ranganathan K., Karunakaran K., Sharma D.C. Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis-Case Studies. *Resources, Conservation and Recycling* 50 (2007) 306-318.
- [146] Ratto M., Verhoef R., Suihko M.L., Blanco A., Schols H.A., Voragen A.G.J., Witting R., Siika-aho R., Buchert J. Colanic acid is an exopolysaccharide common to many enterobacteria isolated from paper-machine slimes. *J. Ind. Microb. Biotech.* 33(2006) 359 -367.
- [147] Rautenbach R., Linn Th. High-pressure reverse osmosis and nanofiltration, a “zero discharge” process combination for the treatment of waste water with severe fouling/scaling potential. *Desalination* 105 (1996) 63-70.
- [148] Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- [149] Reardon R., DiGiano F., Aitken M., Paranjape S., Hwan Kim J., Shang S.-Y. Membrane treatment of secondary effluents for subsequent use. WERF Report 01-CTS-6, 2005.
- [150] Ridgway H.F., Kelly A., Justice C., Olson B.H. Microbial fouling of reverse-osmosis membranes used in advanced wastewater treatment technology: chemical, bacteriological, and ultrastructural analyses. *Appl. Env. Microbiol.* 45 (1983) 1066-1084.
- [151] Ripley L.E., Boyle W.C., Converse J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. *J. WPCF* 58 (1983) 406-411.
- [152] Rizzo L., Belgiorno V., Gallo M., Meriç S. Removal of THMs precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on *D. magna*. *Desalination* 176 (2005) 177-188.

- [153] Rodriguez J.A., Knox J.W., Weatherhead E.K. competing demands for irrigation water: golf and agriculture in Spain. *Irrig. and Drain.* 56 (2007) 541-549.
- [154] Roque H. Chemical water treatment: Principles and practice, VHC Publishers Inc., New York, 1996.
- [155] Rossini M., Garrido J.G., Galluzzo M. Optimization of the coagulation–flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters. *Wat. Res.* 33(1999) 1817-1826.
- [156] Ryösö K., Manner H. Paper mill circulation water as a feed water of retention aids. *ATIP* 2000, 54, 29-33.
- [157] Ryösö K., Manner H. Reducing fresh water consumption for the feed of retention aids. *Appita J.* 54 (2001) 22-26.
- [158] Sánchez F. *Tratamientos biológicos*. En: Tratamiento de aguas residuales industriales (Tema 4). Instituto de Estudios de la Energía. Madrid, 13-17 Noviembre, 2000.
- [159] Schouten N., van der Ham L.G.J., Euverink G.J.W., de Haan A.B. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. *Water. Res.* 41 (2007) 4233-4241.
- [160] Seghezze L., Zeeman G., van Liel J.B., Hamelers H.V.M. A review: the anaerobic treatment of sewage in uasb and egbs reactors. *Biores. Technol.* 65 (1998) 175-190.
- [161] Selçuk H., Kaptan D., Meriç S. Coagulation of textile wastewater using alum and Fe(III) salts. *Fresenius Environ. Bull.* 13(2004) 1045-1048.
- [162] Sen D., Lodhi A., Randall C., Gold L., Brandt K., Copithorn R., Pehrson R., Chandran K. Improving our understanding of the differences between fixed and moving bed media IFAS systems for design, operations and for real time control of plants (in Aquifas+) to simultaneously enhance nutrient removal and minimize GHG emissions. *Aquaifas*, WEF, 2006.
- [163] Seng Ang W., Lee S., Elimelech M. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 272 (2006) 198–210.
- [164] Sevimli M.F., Kinaci C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Sci. Technol.* 45 (2002) 279-286.

- [165] Shane R., Samer P.E., Rhodes R. Process limits of municipal wastewater treatment with the submerged membrane bioreactor. *J. Env. Eng.* 131 (2005) 410-416.
- [166] Shaw M. Tissue in the desert. *Tissue World*, August/September, 2004, 45-48.
- [167] Sheikholeslami R., Al-Mutaz I.S., Koo T., Young A. Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling. *Desalination* 139 (2001) 83-95.
- [168] Smith C.W. Pilot test results utilizing polymeric dispersants for control of silica, *Water Soluble Polymers: Solution Properties and Application*, Z. Amjad (ed.), Plenum Press, New York, New York, 1998.
- [169] Soice N.P., Norman A.D., Krantz W.B., Greenberg A.R. Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes. Abstracts of the North American Membrane Society Conference, Boulder, CO, USA. 2000.
- [170] Solley W.B., Pierce R.R., Perlman H.A. Estimated use of water in the United States in 1995, Circular 1200, U.S. Geological Survey, Reston, VA, 1998.
- [171] Speece R. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Tennessee. Vanderbilt University. Archae Press. 1996.
- [172] Stahl N., Tenenbaum A., Habets L. American–Israeli paper mills benefits from pretreatment with an anaerobic reactor to improve its activated sludge plant performance. *Pulp Pap. Int.* 46 (2004) 29-32.
- [173] Stephenson T.K., Brindle K., Judd S., Jefferson B. *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. London, UK, IWA Publishing, 2000.
- [174] Sustarsik M. Water Treatment: Understanding the activated sludge process. *Chem. Eng. Prog.* 105 (2009) 26-29.
- [175] Tay J.H., Chui P.C. Reclaimed waste-water for industrial application. *Water Sci. Technol.* 24 (1991) 153-160. Thompson G., Forster C. Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. *Water Res.* 37 (2003) 2636-2644.
- [176] Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Biores. Technol.* 77 (2001) 275-286.

- [177] Torra A., Valero F., Bisbal J.L., Tous J.F. Policloruro de aluminio en el proceso de potabilización de aguas superficiales. *Tecnología del Agua*, Junio 1998.
- [178] Toze S. Reuse of effluent water-benefits and risks. *Agric. Wat. Manage.* 80 (2006) 147-159.
- [179] Trägårdh G. Membrane Cleaning. *Desalination* 71 (1989) 325-335.
- [180] US Environmental Protection Agency Office of Water. Drinking Water Regulations and Health Advisories. 1996.
- [181] US Environmental Protection Agency and US AID. Guidelines for water reuse, EPA/625/R-04/108. 2004.
- [182] Van der Bruggen B., Vandecasteele C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.* 122 (2003) 435-445.
- [183] Van der Last A.R.M., Lettinga G. Anaerobic treatment of domestic sewage under moderate climatic (Dutch) conditions using upflow reactors at increased superficial velocity. *Water Sci. and Technol.* 25 (1992) 167-178.
- [184] van Haandel A.C., Lettinga G. *Anaerobic Sewage Treatment. A practical Guide for Regions with a Hot Climate.* John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, 1994.
- [185] van Hege K., Verhaege M., Verstraete W. Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 296-300.
- [186] Volk C., Bell K., Ibrahim E., Verges D., Amy G., Lechevallier M. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Wat. Res.* 34 (2000) 3247-3257.
- [187] von Sperling M. Activated sludge and aerobic biofilm reactors. En: *Biological Wastewater Treatment Series, Volumen V.* 1ª Edición, IWA Publishing, Londres, Reino Unido. 2007.
- [188] Vrouwenvelder J.S., van der Kooij D. Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes. *Desalination* 139 (2001) 65-71.
- [189] Wang X.C., Jin P.K., Gregory J. Structure of Al-humic flocs and their removal at slightly acidic and neutral pH. *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2 (2002) 99-106.

- [190] Water Environment Federation, WEF. Appendix I: Related equations. In: Membrane Systems for Wastewater Treatment. McGraw Hill, USA. 2006.
- [191] Water Pollution Control Federation, Water Reuse Manual of Practice SM-3, 2nd ed., 1989.
- [192] Webb L. Kidney technology brings success. *Pulp Pap. Int.* 44 (2002) 26-32.
- [193] Weng P.F. Silica scaling inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems. *Desalination* 103 (1995) 59-67.
- [194] White M.J., Masbate J.L. RO as a pretreatment method at a shell refinery in the Philippines. *Ultrapure Water* 18 (2001) 56-59.
- [195] Wong S.S., Teng T.T., Ahmad A.L., Zuhairi A., Najafpour G. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 378–388.
- [196] World Bank, World Development. Tunisia, Environment at a glance. 2008.
- [197] World Health Organization, WHO. Guidelines for drinking-water quality, 2nd edition. World Health Organization, Geneva, Switzerland. 1998.
- [198] Xie R.J, Gomez M.J, Xing Y.J, Klose P.S. Fouling assessment in a municipal water reclamation reverse osmosis system as related to concentration factor. *J. Env. Eng. Sci.* 3 (2004) 61-72.
- [199] Xing C.-H., Tardieu E., Qian Y., Wen X.H. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *J. Membr. Sci.* 177 (2000) 73-82.
- [200] Yang W., Cicek N., Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 201–211
- [201] Yan M., Wang D., Nia J., Qu J., Chow C.W.C., Liu H. Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Res.* 42 (2008) 3361-3370.
- [202] Yujiao S., Yong W., Xia H. Relationship between sludge settleability and membrane fouling in a membrane bioreactor. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China* 1 (2007) 221-225.

- [203] Yu W., Guibai L., Xu Y., Yang X. Breakage and re-growth of flocs formed by alum and PACl. *Powder Technol.*, 2009, 189, 439-443.
- [204] Zaganianis E., Doulut S., Morino L. SiO₂ removal from water by strong-base anion-exchange resins. *React. Polym.* 17 (1992) 15-20.
- [205] Zhang K., Farahbakhsh K. Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Res.* 41 (2007) 2816-2824.
- [206] Zeng Y.B., Yang C.Z., Pu W.H., Zhang X.L. Removal of silica from heavy oil wastewater to be reused in a boiler by combining magnesium and zinc compounds. *Desalination* 216 (2007) 147-159.
- [207] Zondervan E., Roffel B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. *J. Membr. Sci.* 304 (2007) 40-49.

8. ANEXO 1: VARIABLES DE OPERACIÓN

Sistemas biológicos

Tiempo de retención hidráulico (TRH): Hace referencia al tiempo de residencia medio que el agua residual permanece en un reactor biológico (ecuación [A.1]). Parámetro que también se emplea para los BRM, pero empleando el caudal de permeado, en lugar del caudal de alimentación al sistema.

$$t = \frac{V}{Q} \quad [A.1]$$

dónde, t es el tiempo de retención hidráulico (h); V es el volumen del reactor biológico (m^3); Q es el caudal de alimentación o de permeado en el caso de los BRM (m^3/h).

Carga orgánica: Este parámetro se emplea en los reactores anaerobios, principalmente, y representa la cantidad diaria de materia orgánica alimentada por unidad de volumen de reactor (ecuación [A.2]).

$$L_v = \frac{Q \cdot S_0}{V} \quad [A.2]$$

dónde, L_v es la carga orgánica ($kgDBO_5/m^3 \cdot h$ ó $kgDQO/m^3 \cdot h$); Q es el caudal de alimentación (m^3/h); S_0 es la DBO_5 o la DQO del caudal del agua residual a tratar ($kgDBO_5/m^3$ ó $kgDQO/m^3$); V es el volumen del reactor (m^3).

Relación F/M: Es la carga orgánica referida a los reactores aerobios, pero que también se emplea para el control de los BRM. Expresa la relación entre el caudal de alimentación y la carga de fangos del mismo, tal y como muestra la ecuación [A.3].

$$F / M = \frac{S_0 \cdot Q}{X \cdot V} \quad [A.3]$$

dónde, S_0 es la DBO_5 o la DQO del caudal del agua residual a tratar ($kgDBO_5/m^3$ ó $kgDQO/m^3$); Q es el caudal de alimentación (m^3/h); X son los SS del licor de mezcla ($kgSSVLM/m^3$ o $kgSSTLM/m^3$); V es el volumen del reactor (m^3).

Carga hidráulica: Parámetro empleado en los reactores anaerobios. Se refiere al volumen de agua residual que se trata diariamente por unidad de área en un reactor (ecuación [A.4]).

$$HLR = \frac{Q}{A} \quad [A.4]$$

dónde, HLR es la carga hidráulica ($m^3/m^2 \cdot h$); Q es el caudal de alimentación (m^3/h) y A es el área transversal del reactor (m^2).

Tiempo de retención de sólidos (TRS) o edad del fango: Parámetro aplicable a los reactores aerobios de lodos activos o BRMs. Es la relación entre la masa de fangos dentro del reactor y la masa de fangos extraídos por unidad de tiempo (ecuación [A.5]).

$$\theta_c = \frac{V \cdot X}{Q_p \cdot X_r} \quad [A.5]$$

dónde, θ_c es la edad del fango (h); V es el volumen del reactor (m^3); X son los SST del licor de mezcla ($kgSSTLM/m^3$); Q_p es el caudal de lodo en exceso que se purga del sistema (m^3/h); X_r son los SST de la corriente de purga ($kgSSTLM/m^3$).

Tasa de recirculación: Factor que hace referencia a la cantidad de fango aerobio que se recircula desde el tanque de sedimentación hasta el reactor aerobio (ecuación [A.6]).

$$R = \frac{Q_r}{Q} = \frac{X}{X_r + X} \quad [A.6]$$

dónde, R es la tasa de recirculación; Q_r es el caudal de lodo que se recircula desde el sedimentador al reactor aerobio (m^3/h); Q es el caudal de alimentación al reactor aerobio (m^3/h); X son los SST del licor de mezcla ($kgSSTLM/m^3$) y X_r son los SST de la corriente de recirculación ($kgSSTLM/m^3$).

Sistemas de membranas

Flujo de permeado: Se define como el cociente entre el caudal de agua filtrada y el área superficial de la membrana (ecuación [A.7]).

$$J = \frac{Q_p}{A} \quad [A.7]$$

dónde, J es el flujo de permeado ($L/h \cdot m^2$ o LMH); Q_p es el caudal de permeado (L/h); A es el área superficial de membrana (m^2).

Un descenso de $4^\circ C$ de la temperatura del agua de alimentación reduce el caudal de permeado en un sistema de OI un 10%. Para poder comparar unos sistemas con otros, los efectos de la temperatura tienen que eliminarse; por esta

razón todos los flujos de permeado de los sistemas de OI expuestos en la sección 4 están normalizados a 25°C como temperatura de referencia, mientras que los pretratamientos de MF y UF lo están a 20°C (WEF, 2006).

Presión transmembrana (PTM): representa la diferencia de presión que existe a ambos lados de la membrana, es decir, entre el lado de la alimentación y el lado del permeado (ecuación [A.8]).

$$\Delta P = p_f - p_p \quad [A.8]$$

dónde, ΔP es la presión transmembrana (bar); p_f es la presión en el lado de la alimentación (bar); p_p es la presión del lado del permeado (bar).

Permeabilidad: también se conoce como flujo específico normalizado. A medida que el agua se enfría, su viscosidad aumenta, haciendo que su paso a través de los poros de la membrana sea más difícil y, por tanto, reduciéndose la permeabilidad. La ecuación [A.9] se ha empleado para calcular la permeabilidad de los sistemas de MF y UF empleados en la sección 4.

$$L_{20} = \left(\frac{J}{\Delta P} \right) \cdot \exp(-0.032 \cdot (20 - T)) \quad [A.9]$$

dónde, L_{20} es la permeabilidad a 20°C (L/m²·bar·h); J es el flujo de permeado (L/h·m² o LMH); ΔP es la presión transmembrana (bar) y T es la temperatura del agua (°C).

Recuperación: es la relación, expresada en porcentaje, del caudal de permeado y el de alimentación (ecuación [A.10]).

$$R (\%) = \left(\frac{Q_p}{Q} \right) \cdot 100 \quad [A.10]$$

dónde, R es el porcentaje de recuperación; Q es el caudal de alimentación (L/h) y Q_p es el caudal de permeado (L/h).