

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA
ALIMENTARIA**

***“FRACCIONAMIENTO MEDIANTE
ULTRAFILTRACIÓN DE HIDROLIZADOS
PROCEDENTES DE BIOMASA RESIDUAL
PARA LA RECUPERACIÓN DE
BIOMOLÉCULAS DE INTERÉS
INDUSTRIAL”***

TRABAJO FIN DE MASTER

POR

JUAN FERNANDO MORENO DELGADO

JUNIO, 2020



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su apoyo incondicional en cada reto de mi vida, gracias por guiarme, formarme y ser los compañeros de cada triunfo y derrota.

A mis hermanos, abuelos y tíos, por su apoyo y cariño en todo momento.

A Tamara, por estar siempre a mi lado, por ser mi compañera de cada reto y aventura, gracias por ayudarme a cumplir cada uno de mis sueños.

A mi tutora, Paula Oulego, quien con mucho esfuerzo y dedicación ha brindado todo su conocimiento para la culminación del presente Trabajo Fin de Máster. Gracias por su exigencia para obtener los mejores resultados y por su apoyo absoluto en cada etapa de este proceso.

A Mario Díaz, por permitirme llevar a cabo la presente investigación en el grupo de Tecnología de Bioprocesos y Reactores.

A Daniel Núñez, por toda su ayuda, paciencia, acompañamiento y consejos durante la elaboración de este trabajo.

A Manuel Rendueles, por su colaboración y guía constante a lo largo del Máster.

A mis compañeros y amigos.

ÍNDICE

RESUMEN	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	17
2.1. AGUAS RESIDUALES	17
2.2. LODOS ACTIVOS	17
2.2.1. Procesamiento y gestión de lodos	19
2.2.2. Procesos hidrotérmicos	23
2.2.3. Oxidación húmeda	26
2.3. REVALORIZACIÓN DE LOS LODOS ACTIVOS	27
2.3.1. Economía circular en la gestión de lodos	27
2.3.2. Proteínas.....	28
2.3.3. Ácidos húmicos.....	29
2.3.4. Carbohidratos.....	30
2.4. PROCESOS DE MEMBRANA.....	30
2.4.1. Modos de operación.....	32
2.4.1.1. Dirección del flujo	32
2.4.1.2. Forma de recirculación	34
2.4.2. Membranas.....	35
2.4.2.1. Membranas de naturaleza sintética – orgánica	37
2.4.2.2. Membranas de naturaleza inorgánica	38
2.4.3. Fuerzas impulsoras en procesos de membranas	39
2.4.3.1. Diferencia de presión	40
2.4.4. Parámetros característicos en procesos de membrana	43
2.4.4.1. Caudal de permeado.....	43
2.4.4.2. Área de la membrana	44
2.4.4.3. Presión transmembrana.....	44
2.4.4.4. Selectividad y permeabilidad.....	44
2.4.4.5. Resistencia hidráulica	45

2.4.4.6.	Factor de concentración	45
2.4.4.7.	Factor de concentración de volumen	46
2.4.5.	Polarización y ensuciamiento	46
2.4.5.1.	Polarización de concentración	47
2.4.5.2.	Ensuciamiento.....	49
2.4.5.3.	Limpieza de la membrana.....	53
2.4.5.4.	Modelo de resistencias en serie	55
2.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	57
3.	METODOLOGÍA.....	59
3.1.	LODO ACTIVADO.....	59
3.2.	OXIDACIÓN HÚMEDA	60
3.3.	CARACTERIZACIÓN DEL LODO OXIDADO.....	61
3.4.	EXPERIMENTOS DE FILTRACIÓN	61
3.5.	LIMPIEZA DE LA MEMBRANA.....	64
3.6.	MODELIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO.....	65
3.7.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	65
3.8.	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	66
3.8.1.	pH.....	66
3.8.2.	Color	66
3.8.3.	Carbohidratos.....	67
3.8.4.	Proteínas y ácidos húmicos.....	68
3.8.5.	Demanda química de oxígeno.....	69
3.8.6.	Carbono orgánico total.....	70
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	72
4.1.	EXPERIMENTOS DE ULTRAFILTRACIÓN.....	72
4.1.1.	Recirculación total	72
4.1.2.	Recirculación parcial	74
4.2.	MECANISMOS DE ENSUCIAMIENTO.....	75
4.3.	MODELO DE RESISTENCIAS EN SERIE.....	82
4.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	84

4.5.	PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	90
4.6.	BIOMOLÉCULAS DE INTERÉS	97
5.	CONCLUSIONES	101
6.	SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES	104
	REFERENCIAS.....	107

RESUMEN

El constante crecimiento poblacional a nivel mundial trae consigo un aumento de la contaminación ambiental, principalmente debido a emisiones atmosféricas, efluentes de aguas residuales y desechos sólidos. En este escenario es imprescindible un cambio de paradigma, con el objetivo de pasar del modelo actual de economía lineal basado en el sistema “tomar-usar-desechar”, al modelo de economía circular basado en las 3R: reducir, reutilizar y reciclar. Concretamente, este concepto de economía circular es perfectamente aplicable al tratamiento de los lodos de depuradora, ya que mediante técnicas específicas se puede lograr la revalorización de dicho residuo. Actualmente, los tratamientos hidrotérmicos como la hidrólisis térmica y la oxidación húmeda son opciones prometedoras para la gestión eficiente de los lodos de depuradora.

En este trabajo, se aplicó la ultrafiltración como tecnología de membranas para el fraccionamiento de biomoléculas de interés procedentes de lodos secundarios de depuradora de aguas residuales urbanas tras ser sometidos a un tratamiento de oxidación húmeda. Se utilizaron dos membranas cerámicas de distinto tamaño de corte (150 kDa y 15 kDa) y una membrana polimérica (100 kDa). Para dichas membranas, se analizaron los mecanismos de ensuciamiento, concluyendo que la formación de torta de filtración es el que mejor se ajusta tanto a las membranas cerámicas como a la polimérica. El análisis de resistencias en serie demostró que la pérdida de permeabilidad se debió principalmente al ensuciamiento reversible, causado por la formación de torta de filtración, siendo el irrecuperable muy bajo en todos los experimentos realizados.

La eliminación de carga contaminante se evaluó en términos de color, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (TOC), obteniéndose las mejores retenciones con las membranas cerámicas en modo de recirculación total. Concretamente, se alcanzaron retenciones del 38% para el color y del 29% para DQO y TOC. Las retenciones de las biomoléculas de interés fueron mejores con las membranas cerámicas en recirculación total. Dichas retenciones con la membrana de 150 kDa fueron de 39% para carbohidratos, 35% para proteínas y 27% para ácidos húmicos, mientras que los porcentajes con la membrana de 15 kDa fueron de 33% para carbohidratos, 37% para proteínas y 30% para ácidos húmicos. La membrana polimérica presentó bajas retenciones tanto de los parámetros físico-químicos como de las biomoléculas, ello puede atribuirse a la alta permeabilidad y baja resistencia que presenta dicha membrana.

ABSTRACT

The continuous growth in global population resulted in an increase in environmental pollution, mainly due to atmospheric emissions, wastewater effluents and solid wastes. Within this scenario, a paradigm shift is essential, in order to change the current model of linear economy which follows the “take-make-dispose” step-by-step plan, to the circular economy model, which follows the 3R approach: reduce, reuse and recycle. Specifically, this concept of circular economy is perfectly applicable to the treatment of secondary sewage sludge, since it can be valorized using appropriate techniques. Currently, hydrothermal treatments, such as thermal hydrolysis and wet oxidation, are promising options for the effective management of sewage sludge.

In this project, ultrafiltration was employed as membrane technology for the fractioning of high value-added biomolecules of secondary sewage sludge after wet oxidation treatment. Two ceramic membranes of different molecular weight cut-off (150 kDa and 15 kDa) and a polymeric membrane (100 kDa) were used. Besides, the fouling mechanisms were analysed, the cake filtration model being the one that best fitted the data, for both ceramic and polymeric membranes. The resistance-in-series analysis proved that the loss of permeability was mainly due to reversible fouling, caused by the formation of cake filtration, the unrecoverable one being very low in all the experiments performed.

The removal of the polluting load was evaluated in terms of colour, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC), achieving the best retentions when ceramic membranes were used in total recirculation mode. Specifically, retentions of 38% for colour and 29% for COD and TOC were obtained. The retention of high value-added biomolecules was higher when the ceramic membranes were employed in total recirculation mode. Thus, the retentions using the membrane of 150 kDa were 39% for carbohydrates, 35% for protein and 27% for humic acids, while the percentages were 33% for carbohydrates, 37% for proteins and 30% for humic acids with the 15 kDa membrane. The polymeric membrane showed low retention for both the physiochemical parameters and biomolecules, which can be attributed to the high permeability and low resistance of this membrane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de un flóculo de lodo activo.....	18
Figura 2. Principales estrategias de disposición de lodos de depuradoras.....	20
Figura 3. Configuración típica de hidrólisis térmica (a) y oxidación húmeda (b) en un tratamiento en línea de lodos de depuradora.	25
Figura 4. Diagrama general de un equipo para el tratamiento hidrotérmico de lodos....	27
Figura 5. Esquema del concepto de Economía Circular.	28
Figura 6. Esquema del proceso de membranas.	31
Figura 7. Diagrama esquemático de flujo frontal (<i>Dead-end</i>) (a) y flujo cruzado (<i>Cross-flow</i>) (b).....	33
Figura 8. Diagrama de operación con recirculación total.	34
Figura 9. Diagrama de operación con recirculación parcial (retenido).	35
Figura 10. Clasificación de las membranas según la naturaleza.....	36
Figura 11. Clasificación de las membranas según su estructura.....	36
Figura 12. Membrana cerámica tubular.	39
Figura 13. Procesos por membranas de acuerdo a la fuerza impulsora.	40
Figura 14. Esquema de procesos de membrana conducidos por la diferencia de presión.	41
Figura 15. Perfil de concentración debido a la polarización (sin formación de capa gel).	47
Figura 16. Perfil de concentración debido a la polarización (con formación de capa gel).	48
Figura 17. Mecanismos de ensuciamiento en membranas y su reversibilidad.	51
Figura 18. Distribución de resistencias durante las etapas de UF, enjuague y limpieza.	57
Figura 19. Reactor empleado en la oxidación de los lodos biológicos.....	60
Figura 20. Montaje experimental del sistema de UF.	62
Figura 21. pH-metro utilizado en los análisis.	66
Figura 22. Espectrofotómetro utilizado en los análisis de color.....	67
Figura 23. Análisis de carbohidratos.	68
Figura 24. Análisis de proteínas (izquierda) y AH (derecha).	69
Figura 25. Espectrofotómetro utilizado para la determinación de la DQO.	70
Figura 26. Análisis de la DQO.....	70
Figura 27. Equipo utilizado para la cuantificación del TOC.	71

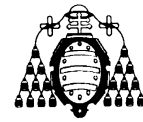
Figura 28. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa (a) y membrana cerámica de 15 kDa (b).....	72
Figura 29. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.	73
Figura 30. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.....	74
Figura 31. Evolución del flujo de permeado (\blacklozenge) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).....	75
Figura 32. Evolución del flujo de permeado (\blacklozenge) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).....	77
Figura 33. Evolución del flujo de permeado (\blacklozenge) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).....	78
Figura 34. Evolución del flujo de permeado (\blacklozenge) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).....	79
Figura 35. Resistencias al ensuciamiento obtenidas durante los experimentos de UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: R_m (■), R_{rev} (■), R_{irrev} (■) y $R_{irrecov}$ (■).	83
Figura 36. Imágenes de SEM de la membrana polimérica limpia previo a la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 5000$, (c) magnificación $\times 15000$, (d) magnificación $\times 30000$	85
Figura 37. Imágenes de SEM de la membrana polimérica sucia tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 1500$, (c) magnificación $\times 5000$, (d) magnificación $\times 15000$	86

Figura 38. Imágenes de SEM de la membrana polimérica tras la operación de UF y el posterior aclarado con agua: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 5000$, (c) magnificación $\times 15000$, (d) magnificación $\times 30000$	87
Figura 39. Análisis de EDX de la membrana polimérica limpia antes de la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).....	88
Figura 40. Análisis de EDX de la membrana polimérica sucia tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).	89
Figura 41. Análisis de EDX de la membrana polimérica tras la operación de UF y el posterior aclarado con agua (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).....	90
Figura 42. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa.	91
Figura 43. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa.	92
Figura 44. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.....	93
Figura 45. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.....	94
Figura 46. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa (a) y membrana cerámica de 15 kDa (b).....	95
Figura 47. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.	96
Figura 48. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.....	96
Figura 49. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa.....	97
Figura 50. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa.....	98
Figura 51. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.	99

Figura 52. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa..... 100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades de lodos de depuradora y métodos de tratamiento por países de la Unión Europea. El año en que los datos están disponibles se indica entre paréntesis....	22
Tabla 2. Coste medio de diferentes estrategias de gestión de lodos de depuradora en países de Europa.	23
Tabla 3. Principales materiales utilizados en las membranas poliméricas.	38
Tabla 4. Características iniciales del lodo utilizado en los experimentos.	59
Tabla 5. Características del lodo oxidado.	61
Tabla 6. Características de las membranas utilizadas en los experimentos de UF.	62
Tabla 7. Experimentos de UF y sus condiciones de operación.	63
Tabla 8. Valores de la caracterización de las membranas.	64
Tabla 9. Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 150 kDa en RT.	76
Tabla 10. Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 15 kDa en RT.	77
Tabla 11. Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana polimérica de 100 kDa en RT.	79
Tabla 12. Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 150 kDa en RP.	80

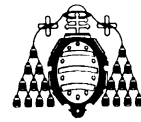


1. INTRODUCCIÓN

La generación de desechos es una consecuencia inherente a la existencia humana. De acuerdo a las proyecciones realizadas, se estima que en el año 2050 el número de habitantes a nivel mundial crecerá hasta 9700 millones y excederá los 11 mil millones de seres humanos en el 2100 (United Nations, 2019). Este notable crecimiento poblacional a nivel mundial trae consigo la generación de una elevada cantidad de aguas residuales que deben ser tratadas. Adicionalmente, el número de industrias crece de una manera proporcional, por tanto, el volumen de aguas residuales también se incrementa. En el ámbito industrial, el sector alimentario es uno de los que mayor cantidad de agua utiliza y por tanto, uno de los que más agua contaminada genera (M. García, 2016).

Para el tratamiento de las aguas residuales existen diversos métodos de depuración, siendo uno de los más utilizados el tratamiento con lodos activos (Jung, Xing, & Matsumoto, 2002). Este tratamiento busca eliminar los distintos contaminantes presentes en el agua por medio de comunidades microbianas (fangos activos). Dichas comunidades están formadas por microorganismos aerobios y anaerobios como bacterias, arqueas, hongos y protistas (Shchegolkova *et al.*, 2016). El lodo activado es capaz de degradar contaminantes orgánicos, incluidos productos derivados del petróleo, de manera eficiente y económica, y el proceso se basa en mecanismos metabólicos (Park *et al.*, 2019). Este método de tratamiento es efectivo, ya que alcanza altas reducciones de carga orgánica y de contaminantes como nitrógeno o fósforo. Sin embargo, durante el proceso se genera constantemente un exceso de lodos activos que deben ser eliminados, y que contienen parte de las bacterias y de los distintos compuestos absorbidos (Castillo Borges *et al.*, 2011; Chung *et al.*, 2009).

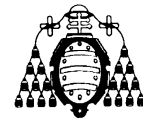
La cantidad promedio de lodos de depuradora en toneladas métricas secas (Tm S) anuales, entre el 2004 y 2008 para distintos países fue de: 6,5 millones en Estados Unidos, 2,97 millones en China, 2 millones en Japón, 1,5 millones en Reino Unido, 0,65 millones en Irán, 0,58 millones en Turquía, 0,55 millones en Canadá y 0,37 millones en Brasil (Alam, Saedi, Alam, & Iwata, 2014; Drechsel, Qadir, & Wichelns, 2015; Leblanc, Matthews, & Richard, 2006).



Analizando esas grandes cantidades de lodos generados tras los respectivos tratamientos y el continuo crecimiento poblacional, es evidente que los volúmenes de lodos generados son un grave problema operativo y económico para las distintas estaciones de procesamiento. Los costes operativos por el exceso de lodos son tan altos que actualmente pueden llegar a representar el 50% del coste total de la planta de tratamiento de aguas residuales (Canziani & Spinoso, 2019). Se estima que el coste de administrar el lodo generado en el tratamiento de aguas residuales estaría entre 110 y 300 euros por cada tonelada seca, lo que supone una gran carga financiera para las entidades encargadas de dicho tratamiento (Leblanc *et al.*, 2006; Shu Ing, Choo Chin, Kim Guan, & Suil, 2016).

El lodo activo en la mayoría de los casos es considerado un residuo biológico sin utilidad debido a la presencia de patógenos y sustancias nocivas como metales pesados, compuestos orgánicos biodegradables, bacterias, virus, productos farmacéuticos, hormonas y dioxinas (Magdziarz & Werle, 2014). Para tratar dicho residuo, los métodos convencionales utilizados a nivel mundial son el bombeo oceánico, la deposición en vertederos, el empleo en agricultura y la incineración (He, Chen, Giannis, Yang, & Wang, 2014). Sin embargo, algunos de ellos han sido o se encuentran en proceso de erradicación debido a problemas secundarios que generan, tales como la contaminación del suelo, marina y atmosférica; y a las drásticas regulaciones ambientales que se han establecido a causa de ello (Laurent, Casellas, Carrère, & Dagot, 2011). En Europa, la Directiva de vertederos 1999/31/EC, restringe la disposición de los desechos municipales biodegradables en vertederos, y en algunos países de la Unión Europea se encuentra prohibida. Por otro lado, la Directiva 86/278/EEC de la Unión Europea prohíbe el uso de lodos no tratados en tierras agrícolas, estableciendo también valores límite para metales pesados y compuestos orgánicos para evitar la bioacumulación en plantas y animales (Magdziarz & Werle, 2014).

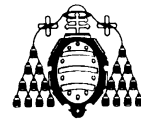
El compostaje y la digestión anaerobia se han utilizado como métodos alternativos para tratar los residuos biológicos problemáticos, ya que dan lugar a la producción de fertilizantes y biogás (Baâti, Benyoucef, Makan, El Bouadili, & El Ghmari, 2018; Park *et al.*, 2019). Por otra parte, el tratamiento térmico es una opción interesante para el



manejo de desechos biológicos, ya que se producen recursos valiosos como el calor y energía. Además, permite la eliminación de los patógenos y reduce el volumen final de lodo. Sin embargo, el elevado contenido de agua de los lodos (>95%) restringe la aplicación eficiente y económica de tratamientos térmicos convencionales (Magdziarz & Werle, 2014; L. Wang & Li, 2015).

Las severas restricciones medioambientales para la gestión de lodos, unida a su elevada generación por el constante aumento poblacional y los altos costes de tratamiento, hacen que se estén buscando diversos métodos especializados para el procesamiento de dichos residuos biológicos. Dentro de ellos, se encuentran los tratamientos hidrotérmicos, que implican reacciones llevadas a cabo en fase acuosa a elevadas temperaturas y presiones (Park *et al.*, 2019). Concretamente, la oxidación húmeda (OH) ha tenido un notable interés en los últimos años ya que permite reducir el volumen del lodo y la carga microbiana, mineralizar (parcial o totalmente) y estabilizar el lodo y los metales disueltos, y eliminar compuestos gaseosos peligrosos. Es así que algunos autores han mencionado que la OH puede ser una alternativa sostenible a la estabilización e incineración de lodos convencionales para grandes plantas de tratamiento de aguas residuales (Urrea, Collado, Oulego, & Díaz, 2017b).

El pretratamiento de los lodos activos de depuradora mediante OH es una opción prometedora para conseguir una revalorización de este residuo (M. Munir, Li, Mardon, Young, & Baroutian, 2019). De acuerdo con Chen, *et al.*, (2007) dicho lodo se compone mayoritariamente de proteínas (61%) y de carbohidratos (11%). Teniendo en cuenta que los tratamientos hidrotérmicos, como la OH, rompen las células, liberando compuestos intracelulares, principalmente proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos, es de vital importancia el estudio y diseño de operaciones posteriores para el fraccionamiento y recuperación de dichas biomoléculas (Judd & Judd, 2011). Las proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos presentes en los lodos tienen un elevado valor comercial si se pueden aislar de la corriente de lodo oxidado: las proteínas se pueden utilizar como fertilizantes, adhesivos y para alimentación animal, los ácidos húmicos pueden ser utilizados como biosurfactantes y fertilizantes y los carbohidratos son un sustrato barato y útil para las fermentaciones (M. García, Urrea, Collado, Oulego, & Díaz, 2017). Al separar y recuperar dichas moléculas se podría cumplir con los principios de economía circular, ya

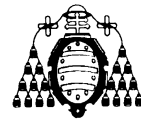


que los residuos de un proceso se convierten en materias primas de otro, reduciéndose el consumo de materias primas naturales y disminuyendo la generación de residuos (Cerdá & Khalilova, 2016).

Uno de los métodos más empleados en la actualidad como mecanismo de separación es la tecnología de membranas. Dentro de ella, la ultrafiltración (UF) resulta especialmente interesante para la separación y fraccionamiento de las biomoléculas obtenidas tras la oxidación de lodos biológicos (M. García *et al.*, 2017; Katsoufidou, Yiantsios, & Karabelas, 2007). La UF permite la separación de moléculas cuyo tamaño está comprendido entre 2 y 100 nm, entre ellas se encuentran: proteínas, polímeros, partículas coloidales y emulsiones. En dicha técnica, la diferencia de presión es la fuerza impulsora responsable de la separación de las especies químicas, la cual se encuentra en el rango de 1 a 10 bar (Ramasamy, 2017). Para el proceso se utilizan membranas porosas con tamaño de poro específico, que permiten separar las distintas macromoléculas en función de la forma y del tamaño. Sin embargo, esta tecnología presenta inconvenientes como son la polarización de concentración y el ensuciamiento, que generan una disminución en la eficiencia del proceso (Guastalli, 2006).

Por todo lo mencionado anteriormente, el objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es evaluar el fraccionamiento de hidrolizados procedentes de biomasa residual mediante ultrafiltración para la recuperación de biomoléculas de interés industrial. Específicamente, el trabajo se ha elaborado en base a los siguientes objetivos:

- Estudiar la oxidación húmeda como pretratamiento hidrotérmico para la recuperación de biomoléculas de interés industrial a partir de lodos de depuradora.
- Analizar la separación y recuperación de proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos mediante el empleo de la ultrafiltración como tecnología de membranas.
- Modelizar el mecanismo de ensuciamiento de las membranas para la ultrafiltración de los lodos biológicos oxidados.



2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1. Aguas Residuales

Las aguas residuales generadas por la actividad humana deben ser tratadas por medio de procesos físicos, químicos y biológicos con la finalidad de devolver a la naturaleza el recurso hídrico en condiciones adecuadas (Demirbas, Edris, & Alalayah, 2017). Es por ello que el agua contaminada llega a Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), donde se somete a etapas de pretratamiento, seguido de un tratamiento primario y secundario. Durante el pretratamiento, las partículas gruesas se separan de las aguas residuales mediante cribado. En el tratamiento primario, diseñado para eliminar sólidos brutos, suspendidos y flotantes, se produce lodo primario cuando los compuestos pesados se depositan por gravedad. El tratamiento secundario implica un tratamiento biológico y produce un lodo con una alta carga de microorganismos, conocido como lodo activo (Mahdy, Mendez, Ballesteros, & González, 2015).

La cantidad de lodos de depuradoras aumenta día tras día en todo el mundo debido al incremento de población y también a la industrialización. En España, se generan aproximadamente 1,2 millones de toneladas de lodos de depuradora (sólidos secos) anualmente, mientras que en los países de la Unión Europea, la producción total de lodos de depuradora es de alrededor de 10 millones de toneladas de sólidos secos por año y se espera que en el 2020 sea de 13 millones de toneladas (Eurostat, 2020; Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

2.2. Lodos activos

El lodo activo es un subproducto del tratamiento biológico de las plantas depuradoras de aguas residuales y contiene todas las sustancias eliminadas de dicha agua (Nazari *et al.*, 2018). Por tanto, el lodo presenta una composición compleja que incluye materia orgánica, nutrientes y elementos nocivos como metales pesados, microcontaminantes orgánicos y patógenos (Ferrans *et al.*, 2018). Generalmente, el porcentaje de agua de este lodo es superior al 90% (Moran, 2018).

El lodo activo consiste en agregados biológicos formados por distintos organismos microbianos y sustancias poliméricas extracelulares (EPS) (Urrea, Collado, Oulego, & Díaz, 2017a). Las EPS son la estructura clave en el lodo activado, lodo granular y las biopelículas, ya que son las principales responsables de la degradación de los compuestos orgánicos durante el tratamiento de aguas residuales, mantienen juntas a las células y facilitan la formación de bioflóculos (Bezawada *et al.*, 2013). Las EPS son una mezcla compleja de polímeros de alto peso molecular generados por excreción bacteriana, lisis celular y compuestos del agua residual entrante (Sheng, Xu, Li, & Yu, 2013). Se trata de matrices altamente hidratadas y con frecuencia cargadas, que acumulan los microorganismos y las células en agregados conocidos como flóculos. El término EPS se utiliza ordinariamente para describir una variedad de clases de macromoléculas que se encuentran en la superficie celular de los microorganismos (Hii, Baroutian, Parthasarathy, Gapes, & Eshtiaghi, 2014). En la Figura 1, se observa una representación esquemática de un flóculo de lodo de depuradora.

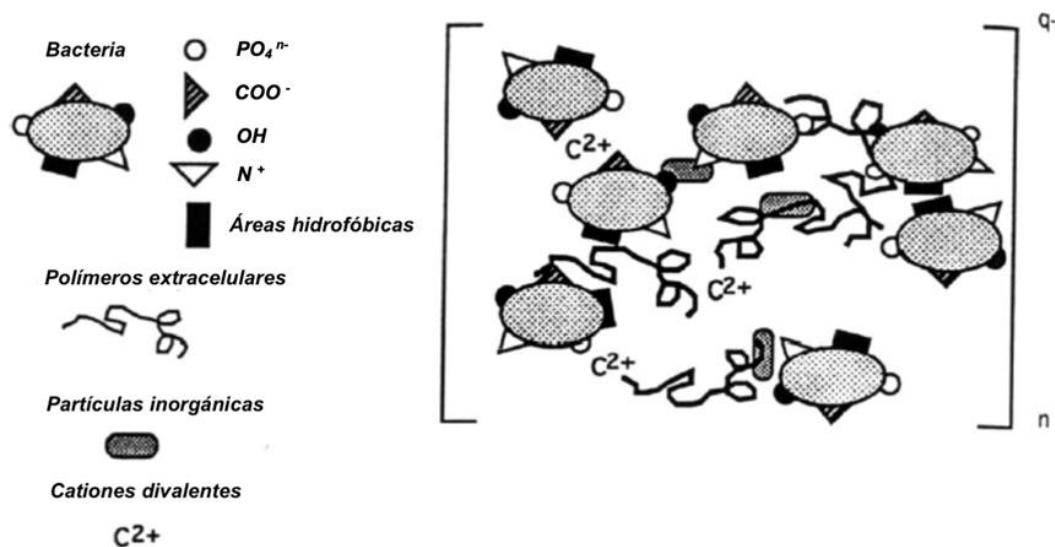
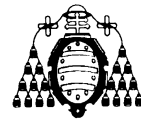


Figura 1. Representación esquemática de un flóculo de lodo activo.
Adaptado de: (Neyens & Baeyens, 2003).

Los componentes fundamentales de las EPS son proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos, y en menor medida compuestos como ácidos urónicos y ADN. Si bien esas son las principales macromoléculas, su composición varía de acuerdo a las características de las aguas residuales y a las condiciones de funcionamiento de la planta de tratamiento



(Urrea, Collado, *et al.*, 2017a). Las EPS se han clasificado en dos grupos: los productos microbianos solubles (SMP) y las EPS unidas. Los SMP son el conjunto de compuestos orgánicos que están en disolución, mientras que las EPS unidas consisten en compuestos orgánicos estrechamente unidas a las células (Urrea, Collado, *et al.*, 2017a).

Una de las funciones más importantes de las EPS en los agregados microbianos es mantener unidos a los organismos en un matriz tridimensional hidratada tipo gel por medio de interacciones fisicoquímicas débiles, lo que genera grandes problemas en cuanto a la gestión de lodos (Urrea, Collado, *et al.*, 2017b). Así, las EPS se unen a grandes volúmenes de agua, lo que dificulta la deshidratación del lodo y, por ello, no se puede reducir el volumen de una manera óptima (Hii *et al.*, 2014).

2.2.1. Procesamiento y gestión de lodos

Se estima que aproximadamente el 50% de los costes de operación de plantas de tratamiento de aguas residuales secundarias en Europa se puede asociar al tratamiento y eliminación de los lodos (Kacprzak *et al.*, 2017). Adicionalmente, es un ámbito interesante debido a la creciente cantidad, al alto porcentaje de consumo energético y a los problemas medioambientales relacionados con la gestión del residuo (Barberio, Cutaia, & Librici, 2013). En la Figura 2, se presenta la estructura de métodos y tecnologías más empleadas para la gestión de lodos en la actualidad.

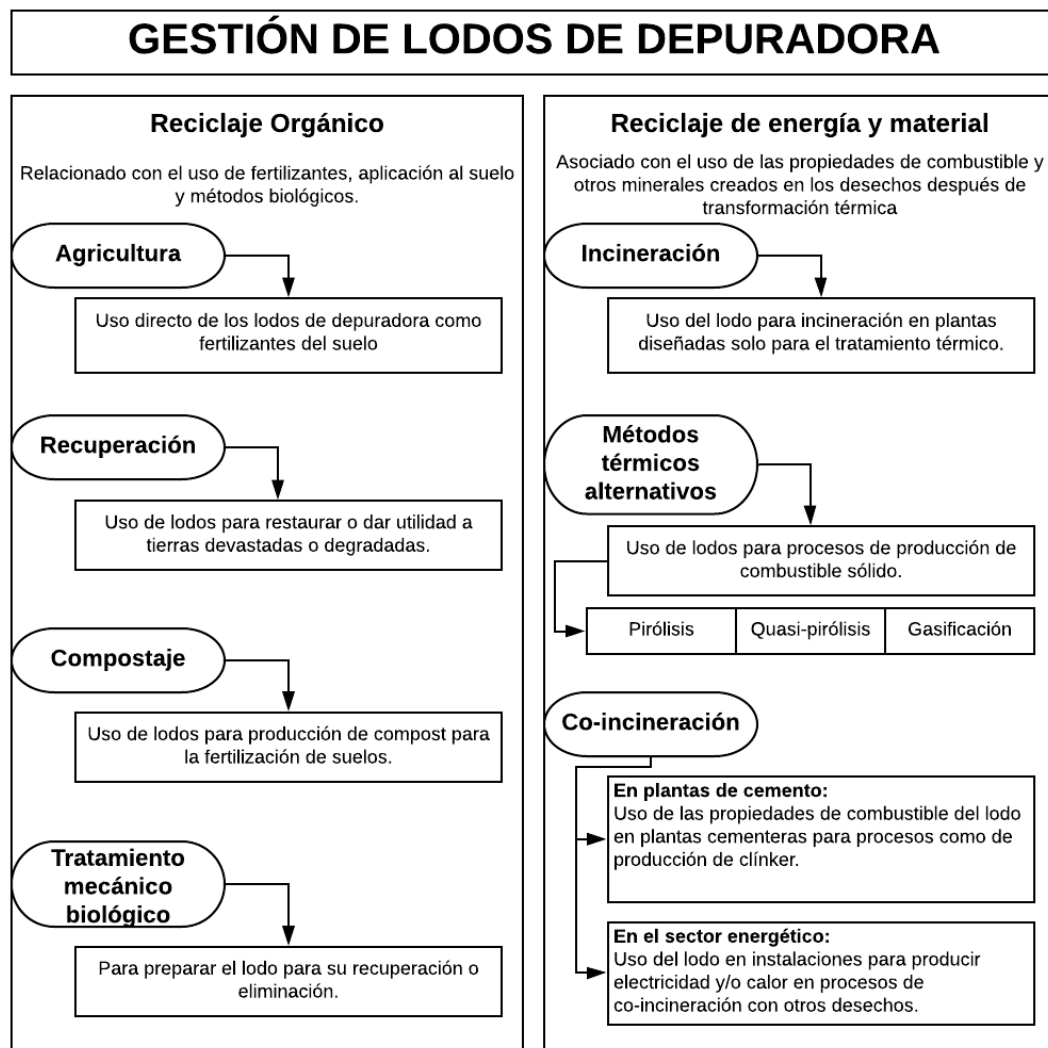
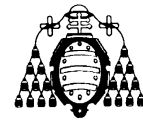
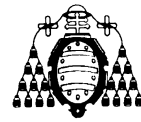


Figura 2. Principales estrategias de disposición de lodos de depuradoras.
Adaptado de: (Kacprzak *et al.*, 2017).

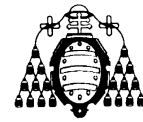
Uno de los principales métodos de gestión de lodos residuales en la Unión Europea (UE) es el uso en agricultura. De acuerdo con Kacprzak *et al.*, (2017) aproximadamente el 40% del lodo total producido en la UE se utiliza para fines agrícolas. Sin embargo, varios Estados miembros están teniendo en cuenta el riesgo medioambiental después de aplicar lodos a las tierras agrícolas e incluso en algunos se ha prohibido su empleo. En la actualidad, muchos países han restringido el uso de lodos de depuradora en suelos para producción de alimentos debido al riesgo potencial de patógenos y transmisión de contaminantes (Kacprzak *et al.*, 2017; Mendoza, Gallardo, Martínez, Bovea, & Herrera, 2010).



Un gran problema del uso de lodos de depuradora en la agricultura se debe a la persistencia y propagación de los genes de resistencia a los antibióticos (ARG). Estos genes provienen de bacterias resistentes a los antibióticos (ARB) que se encuentran en las excreciones de humanos y animales, como heces / estiércol y orina que, posteriormente, llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales (Threedeach *et al.*, 2012). Durante el tratamiento de aguas residuales municipales se ha detectado la presencia de ARG en todas las etapas del proceso, y la gran mayoría se descargan junto con los lodos de depuradora (Bondarczuk, Markowicz, & Piotrowska-Seget, 2016; Mariya Munir, Wong, & Xagorarakis, 2011). La aplicación al suelo de los lodos puede provocar la propagación de ARG en el suelo y en el agua subterránea, pudiendo llegar de tal manera a los cultivos y a los seres humanos (Q. Chen *et al.*, 2016). Adicionalmente, se ha demostrado que las bacterias comparten fácilmente información genética a través de elementos genéticos móviles (MGE), incluidos plásmidos, transposones e integrones, lo que permite la transferencia de genes de resistencia desde microorganismos de lodos de depuradora hasta bacterias ambientales autóctonas (Gaze *et al.*, 2011).

Otro de los métodos muy utilizados en la Unión Europea para la gestión de lodos es la incineración. Sin embargo, este tiene ciertas consecuencias negativas como la contaminación ambiental, debido a que se liberan sustancias peligrosas (dioxinas y furanos) en los gases de salida durante el proceso de combustión (European Commission, 2010; Mendoza *et al.*, 2010). Por otra parte, la disposición en vertederos ha sido restringida en Europa por los efectos negativos en los lixiviados y las emisiones de CO₂ directamente al aire (Barberio *et al.*, 2013), inclusive, por medio de la Directiva (UE) 2018/850 se establece que los residuos depositados en vertederos para el año 2035 debe reducirse al 10% (Parlamento Europeo, 2018). La eliminación de los lodos en océanos se encuentra prohibida en Europa, ya que puede dañar la vida acuática (Shafii, Ling, & Shaffie, 2019).

Las cantidades de lodos generados en los diversos países de la Unión Europea y las cantidades de lodos tratados por cada método se presentan en la Tabla 1. Aquí se evidencia que las cifras para la deposición de los lodos en vertederos y el uso para



compostaje son muy bajas en algunos países, destinándose la mayoría de los lodos a la agricultura e incineración.

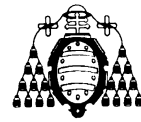
Tabla 1

Cantidades de lodos de depuradora y métodos de tratamiento por países de la Unión Europea. El año en que los datos están disponibles se indica entre paréntesis.

Países	Producción total de lodos (10 ³ ton/año)	Disposición para agricultura (10 ³ ton/año)	Disposición en vertedero (10 ³ ton/año)	Disposición para compostaje (10 ³ ton/año)	Disposición para incineración (10 ³ ton/año)
Alemania (2016)	1794	424	0	201	1143
Francia (2017)	1174	299	13	318	149
Italia (2010)	1103	316	462	0	37
España (2012)	1083	755	151	0	40
Polonia (2017)	585	109	15	26	106
Países Bajos (2016)	348	0	1	4	320
Rumania (2017)	283	35	169	2	0
Hungría (2017)	265	28	1	138	64
Austria (2016)	238	48	0	48	127
República Checa (2017)	223	103	22	73	25
Suecia (2016)	204	70	3	56	4
Bélgica (2010)	176	17	0	0	113
Finlandia (2015)	146	0	0	0	0
Dinamarca (2010)	141	74	1	0	34
Grecia (2016)	120	22	34	0	38
Portugal (2016)	119	14	5	0	0
Bulgaria (2017)	69	23	7	4	0
Irlanda (2017)	59	47	0	10	0
Eslovaquia (2017)	55	0	8	25	12
Lituania (2017)	43	21	3	17	0
Eslovenia (2017)	37	0	0	0	12
Letonia (2017)	25	3	0	6	0
Croacia (2017)	18	1	2	0	0
Estonia (2016)	18	0	3	15	0
Malta (2017)	10	0	10	0	0
Luxemburgo (2017)	9	1	0	5	1
Chipre (2016)	7	2	0	0	1

Fuente: (Eurostat, 2020).

Los diversos tratamientos a los lodos implican un coste diferente para cada tecnología, lo que se puede apreciar en la Tabla 2.

**Tabla 2**

Coste medio de diferentes estrategias de gestión de lodos de depuradora en países de Europa.

Método de Uso	Costo (EURO/ t)
Lodo crudo	160
Lodo parcialmente deshidratado	160
Lodo seco	210
Agricultura	240
Silvicultura	240
Compostaje	310
Incineración	315
Vertedero	255

Fuente: (Kacprzak *et al.*, 2017).

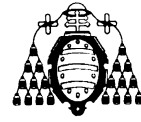
Hoy en día, aparte de las técnicas tradicionales, se buscan nuevas y diversas prácticas sostenibles para la gestión de los lodos que tengan menores costes de procesamiento y menor impacto medioambiental. A este fin, se han realizado estudios para el uso de los lodos de depuradora en diferentes ámbitos, como el uso en mezclas de asfalto y en mezclas de cemento (Shafii *et al.*, 2019; Świerczek, Cieślík, & Konieczka, 2018; Tenza-Abril, Saval, & Cuenca, 2015).

2.2.2. Procesos hidrotérmicos

Actualmente, la investigación relacionada con la gestión de lodos también se ha centrado en los procesos hidrotérmicos, en los que los lodos son tratados en fase acuosa a altas temperaturas y presiones.

El procesamiento hidrotérmico, donde el agua sirve como disolvente y reactivo importante, se puede utilizar para convertir el lodo de las aguas residuales en productos finales valiosos. Debido a que este tipo de procesos usan directamente agua como medio de reacción, no existe necesidad de eliminar la humedad antes del procesamiento, lo que reduce significativamente el uso de energía en comparación con otros mecanismos de conversión (W. Chen, Haque, Lu, Aierzhati, & Reimonn, 2020).

Los procesos hidrotérmicos son métodos prometedores para la gestión de lodos de aguas residuales, ya que se consigue no solo su tratamiento, sino su revalorización. Esto conlleva una disminución de los riesgos ambientales que ocasiona la gestión inadecuada



de los lodos y también la obtención de productos útiles. Los rendimientos de los procesos dependen de la temperatura y tiempo de reacción, así como de las características de la materia prima (W. Chen *et al.*, 2020).

El procesamiento hidrotérmico de los lodos de depuradora tiene cuatro objetivos principales: (i) mejorar el proceso de digestión anaerobia, (ii) degradar y eliminar compuestos orgánicos, (iii) reducir la masa y el volumen de los desechos y (iv) recuperar compuestos valiosos (Baroutian, Robinson, Smit, Wijeyekoon, & Gapes, 2013).

En el tratamiento hidrotérmico de lodos de depuradora, el agua cumple un rol fundamental, ya que actúa como un reactivo para la hidrólisis de los compuestos orgánicos presentes. En las condiciones de alta temperatura y presión generalmente empleadas, el agua tiene una alta reactividad y es capaz de romper los enlaces químicos de moléculas complejas y convertirlas en compuestos más simples, lo que se conoce como hidrólisis (Brunner, 2009).

Las tecnologías hidrotérmicas para el tratamiento de lodos se pueden clasificar en dos grupos, las técnicas oxidativas y las no oxidativas. La principal diferencia entre ellas es la presencia de agentes oxidantes y el tipo de productos finales alcanzados (Strong, McDonald, & Gapes, 2011). En la Figura 3, se representa la configuración típica de la hidrólisis térmica y de la OH en un tratamiento de lodos en línea.

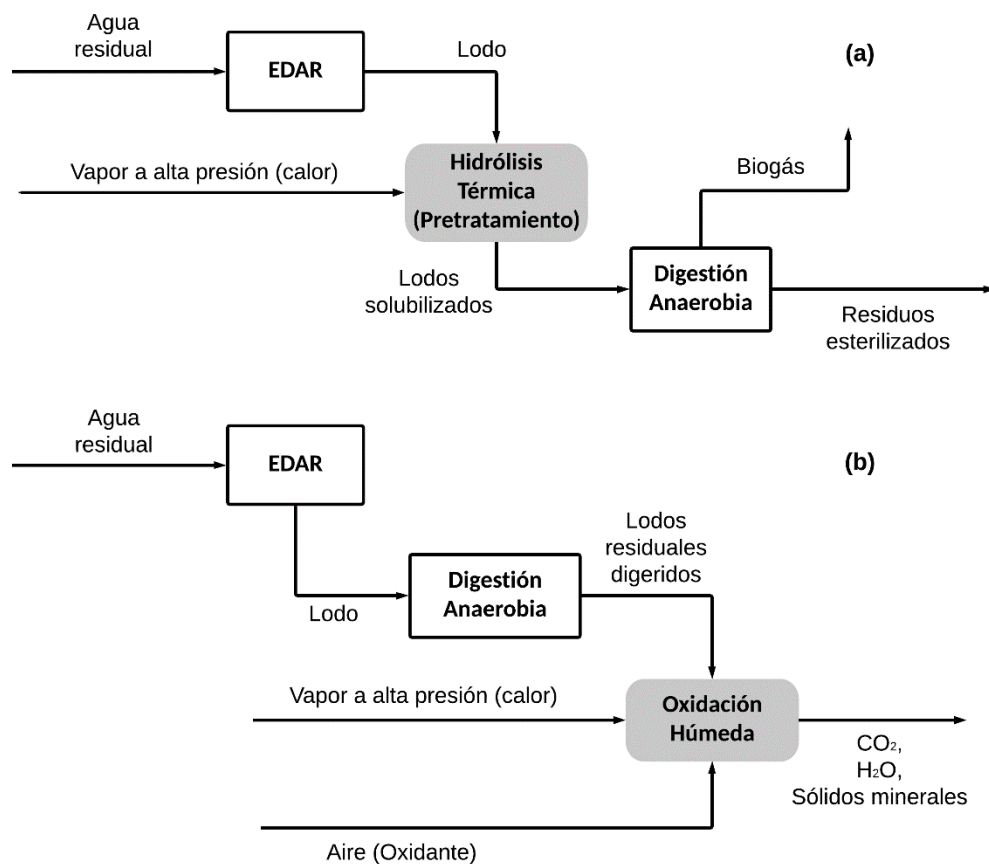
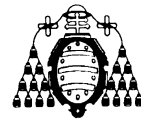
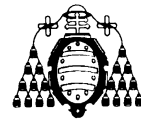


Figura 3. Configuración típica de hidrólisis térmica (a) y oxidación húmeda (b) en un tratamiento en línea de lodos de depuradora. Adaptado de: (Hii *et al.*, 2014).

La OH es la técnica representativa del grupo de las tecnologías oxidativas, mientras que la hidrólisis térmica es la más importante dentro de las no oxidativas. La OH se lleva a cabo a elevadas temperaturas ($> 200^{\circ}\text{C}$) en presencia de un oxidante y en general, se usa como un medio de destrucción final de lodos. La hidrólisis térmica se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 100 y 200°C , sin adición de compuestos oxidantes, y comúnmente se utiliza como paso previo a una digestión anaerobia (Hii *et al.*, 2014).

En este tipo de tratamientos, al utilizar elevadas presiones y temperaturas, se rompen las estructuras celulares y extracelulares, liberando el contenido intracelular de los lodos y el agua retenida en las EPS. Tras estos procesos, se obtiene un lodo esterilizado, con una mejor capacidad de deshidratación y una mayor susceptibilidad a la digestión anaerobia, especialmente cuando se emplea la hidrólisis térmica (Neyens & Baeyens, 2003).



2.2.3. Oxidación húmeda

La OH es el proceso en el cual se da la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas en una disolución o suspensión acuosa por medio de oxígeno o aire a elevadas temperaturas y presiones, en presencia o ausencia de catalizadores. Las principales reacciones que se generan son similares a la incineración, por tanto, cualquier sustancia que se pueda incinerar puede oxidarse a través de la OH (Zou, Li, & Hung, 2007).

El proceso de OH es ideal para el tratamiento de corrientes acuosas con una alta carga orgánica, como licores residuales y lodos. Esta tecnología es capaz de convertir hasta un 99% de productos orgánicos tóxicos en productos finales inofensivos. Un beneficio de la OH frente a la incineración es que no se genera óxido nitroso, dióxido de azufre, ácido clorhídrico, dioxinas, furanos y cenizas volátiles (Hii *et al.*, 2014). Debido a que el grado de oxidación depende de la severidad de las condiciones de operación, la OH se puede optimizar para generar productos intermedios útiles (Strong *et al.*, 2011).

Las condiciones de operación comunes para la OH son temperaturas entre 150 y 320°C, a 20 – 150 bar y con un tiempo de residencia entre 15 y 120 min. La presurización dentro del reactor se realiza para mantener la corriente a oxidar en estado líquido a las temperaturas de operación. Indirectamente la presurización aumenta la concentración de oxígeno disuelto y, por lo tanto, aumenta la tasa de oxidación (Hii *et al.*, 2014). La oxidación a bajas temperaturas (100 – 200 °C) se usa para el acondicionamiento térmico de los lodos de la industria municipal y papelera, a temperatura media (200 – 260 °C) se usa generalmente para el tratamiento de algunos residuos industriales y para la regeneración del carbón activado en polvo utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Las temperaturas más altas (260 – 320 °C) se emplean para la destrucción de lodos y el tratamiento de aguas residuales industriales, incluidos los efluentes industriales orgánicos, tales como los farmacéuticos y disolventes (Chung *et al.*, 2009; Hii *et al.*, 2014).

En la Figura 4, se muestra el esquema general del equipamiento necesario para llevar a cabo un tratamiento hidrotérmico de lodos de depuradora.

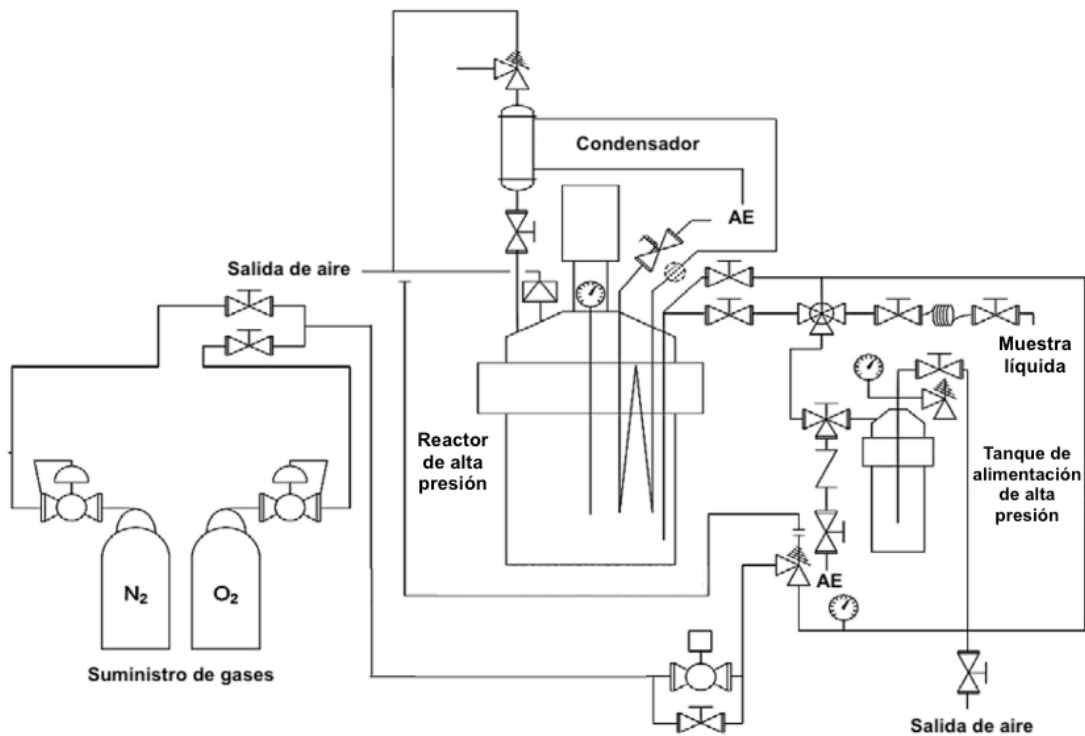


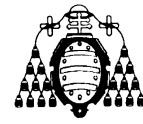
Figura 4. Diagrama general de un equipo para el tratamiento hidrotérmico de lodos. Adaptado de: (Baroutian *et al.*, 2013).
AE: Agua de enfriamiento.

2.3. Revalorización de los lodos activos

Los lodos activos de depuradora por mucho tiempo han sido un residuo de las EDAR, sin embargo, su revalorización parece ser una idea atractiva. Concretamente, pasaría de ser un desperdicio problemático a ser una interesante fuente de nutrientes y biomoléculas.

2.3.1. Economía circular en la gestión de lodos

El concepto de Economía Circular (EC) ha surgido durante la última década como una alternativa al modelo clásico de economía lineal basado en el sistema “tomar - usar - desechar”, considerando los desechos como el último paso del ciclo de vida del producto (Ghisellini, Cialani, & Ulgiati, 2015). La EC es un sistema restaurador y regenerativo que tiene por objetivo reducir los recursos que se escapan del proceso para obtener un rendimiento óptimo, así como también mantener los productos, componentes y materiales en su mayor utilidad y valor en todo momento (K. Xiao & Zhou, 2019). En consecuencia,



el modelo de EC tiene la intención de convertir un residuo en un recurso para reutilizarlo en procesos posteriores como materia prima, cerrando el ciclo y extendiendo su vida útil el mayor tiempo posible (Leyva-Díaz *et al.*, 2019). De tal manera, se logra aumentar la productividad de los recursos, reduciendo el desperdicio y la dependencia de fuentes primarias (Molina-Sánchez, Leyva-Díaz, Cortés-García, & Molina-Moreno, 2018). En la Figura 5, se muestra el esquema general de EC.

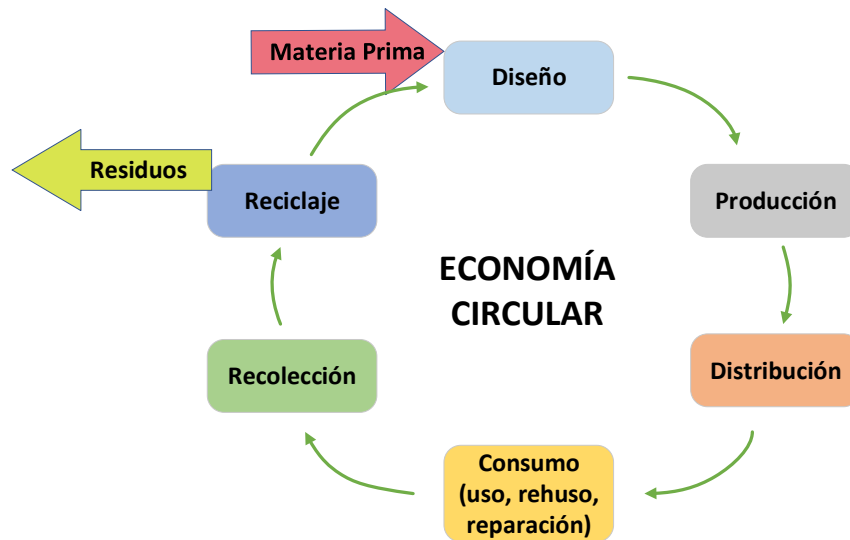
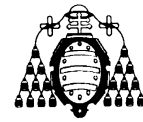


Figura 5. Esquema del concepto de Economía Circular.
Adaptado de: (Gherghel *et al.*, 2019).

En el contexto de la economía circular, el lodo biológico ya no se considera como un residuo, sino como una fuente para la obtención de energía y diferentes materiales (Guerra, Oulego, Rodríguez, Narain, & Rodríguez, 2020). Por tanto, la recuperación de biomoléculas como las proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos a partir de los lodos de depuradora, para su uso posterior como materias primas de nuevos procesos productivos, se enmarca dentro de la tendencia de EC, llevando la gestión de lodos residuales hacia un futuro sostenible (Pradel & Aissani, 2019; K. Xiao & Zhou, 2019).

2.3.2. Proteínas

La reutilización de los lodos activos como recurso para la obtención de proteínas en la actualidad genera gran interés debido al elevado contenido de esta biomolécula en la estructura de los lodos (Jung *et al.*, 2002). La proteína recuperada presenta gran potencial

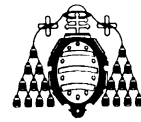


para ser empleada como alimento para animales, ya que aporta energía y es una fuente de nitrógeno (M. García *et al.*, 2017). De hecho, se ha realizado un estudio con animales vivos, donde se concluyó que la proteína recuperada del exceso de lodo parece ser factible para su uso en alimentación animal. En las pruebas ejecutadas, se evidenciaron buenas composiciones nutritivas, bajas concentraciones de metales pesados, inclusive por debajo de los estándares legales. Además, las pruebas de toxicidad no indicaron mortalidad ni incidencia de signos clínicos (Hwang, Zhang, Seo, Lee, & Jahng, 2008).

Otra de las potenciales aplicaciones es el uso como adhesivo para madera, ya que los adhesivos sintéticos hoy en día han perdido espacio por las estrictas regulaciones gubernamentales debido a los problemas ambientales que ocasionan (Pervaiz & Sain, 2011). Adicionalmente, las proteínas obtenidas se pueden utilizar como fertilizantes (Hwang *et al.*, 2008), y dentro de la producción de espuma de extinción de incendios (K. Xiao & Zhou, 2019). También se han estudiado varias aplicaciones para los aminoácidos presentes en las proteínas, ya que podrían emplearse como materias primas adecuadas para elaborar productos químicos altamente funcionalizados, preparados tradicionalmente por la industria petroquímica (E. Scott, Peter, & Sanders, 2007).

2.3.3. Ácidos húmicos

Los ácidos húmicos (AH) son biomoléculas complejas cuyos pesos moleculares están en el rango de 2 a 1300 kDa (Gomes De Melo, Lopes Motta, & Andrade Santana, 2016). Los AH son una fracción de las sustancias húmicas (SH), y, más concretamente, un conjunto heterogéneo de compuestos que comparten características comunes como la solubilidad, la dependencia del pH, la interacción con grupos hidrofóbicos y la quelación de metales (Billingham, 2012). La principal característica de los AH es la solubilidad, ya que son parcialmente solubles en agua, totalmente insolubles en medios ácidos y completamente solubles en medios alcalinos (McDonald, Bishop, Prenzler, & Robards, 2004). Su estructura está formada por quinonas, grupos fenólicos, carboxílicos, enólicos, éter, péptidos y carbohidratos (M. García, Collado, Oulego, & Díaz, 2020). Estos compuestos son muy ubicuos en la naturaleza, ya que se generan por la degradación de la materia orgánica (Sutzkover-Gutman, Hasson, & Semiat, 2010). Naturalmente se encuentran en los suelos, pero también pueden encontrarse en aguas marinas, terrestres y



residuales (Lipczynska-Kochany, 2018). Por lo tanto, la presencia de los AH en los lodos de aguas residuales es debida a la hidrólisis de los residuos orgánicos y a la lisis celular durante el procesamiento posterior a la producción (M. García *et al.*, 2020). Dichos AH se adsorben en las EPS por diferentes grupos funcionales, como los carboxílicos y fenólicos (Nouha, Saurabh Kumar, Balasubramanian, & Tyagi, 2018). Cabe destacar que el porcentaje de sustancias húmicas en la composición del lodo es variable, encontrándose entre 8% y 29% (expresado como porcentaje de sólidos volátiles) (Gonzalez, Hendriks, van Lier, & de Kreuk, 2018).

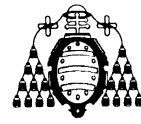
Actualmente, se han evaluado diversas aplicaciones para los ácidos húmicos, entre ellas su uso como biosurfactantes dentro de la industria textil y de detergentes (Salati, Papa, & Adani, 2011), como secuestrantes de contaminantes orgánicos en técnicas de biorremediación de suelos (Conte, Agretto, Spaccini, & Piccolo, 2005; Yang & Antonietti, 2019), o como fertilizantes (M. García *et al.*, 2017). Asimismo, los AH purificados podrían tener gran potencial tanto en la industria farmacéutica como en la cosmética debido a su actividad antiviral, antioxidante y antiinflamatoria (Gomes De Melo *et al.*, 2016).

2.3.4. Carbohidratos

Otro de los grupos de biomoléculas cuya recuperación genera interés son los carbohidratos. El porcentaje de estos dentro del lodo está comprendido, generalmente, entre el 6,1% y el 9,8% (expresado como porcentaje de sólidos totales) (Suárez-Iglesias, Urrea, Oulego, Collado, & Díaz, 2017). Estas biomoléculas tienen diversas aplicaciones a nivel industrial, ya que pueden ser utilizadas como sustrato para las fermentaciones (Tekin, Karagöz, & Bektaş, 2014), como emulsionantes (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017), o como materia prima para la producción de propileno y etilenglicol (E. Scott *et al.*, 2007).

2.4. Procesos de membrana

La tecnología de membranas es un proceso de separación físico de solutos disueltos en un fluido. El fundamento de la separación se basa en la diferencia de tamaños y pesos moleculares de las partículas (Muñoz, 2010). La separación de una mezcla se logra mediante el paso de al menos un componente a través de los poros de la membrana y el



rechazo de los otros componentes. Las moléculas que son capaces de atravesar los poros dan lugar a la corriente de permeado o filtrado y aquellas que no atraviesan la membrana generan la corriente de retenido o concentrado (Mulder, 1996). El principio básico de este funcionamiento se puede observar en la Figura 6.

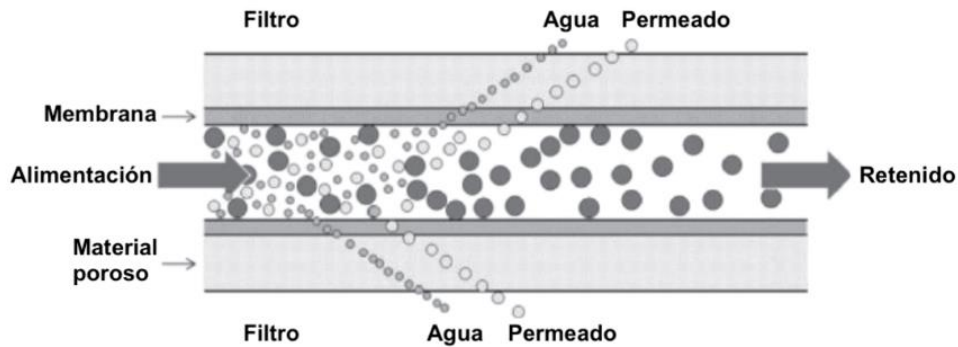
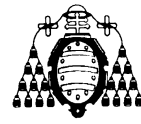


Figura 6. Esquema del proceso de membranas.
Adaptado de: (Solís, Vélez, & Ramírez, 2017).

Los procesos de separación por membranas se utilizan tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial para una amplia gama de aplicaciones, ya que presentan importantes ventajas sobre otras operaciones convencionales como la destilación o la adsorción. La principal ventaja es que al ser una operación basada en un mecanismo físico no existirán cambios químicos, biológicos o térmicos de los componentes involucrados en la separación (Cui & Muralidhara, 2010). Adicionalmente, otras de las ventajas significativas a nivel industrial de los procesos por membrana son (C. García, 2002; Gutiérrez, 2011):

- La operación se puede realizar de manera continua.
- El consumo energético es pequeño en comparación con otros procesos.
- Se puede combinar fácilmente con otros procesos de separación, pudiéndose emplear tanto como una operación de pretratamiento como de post-tratamiento.
- El escalado de los procesos es relativamente sencillo.
- Las propiedades y características de las membranas se pueden ajustar a las condiciones específicas de la separación que se vaya a realizar.
- No es necesario añadir aditivos durante la separación.
- Se pueden recuperar productos valiosos.
- Los costes de inversión son bajos frente a otras operaciones convencionales.



- Se puede reducir la emisión de residuos perjudiciales al medio ambiente.
- En algunos casos, estos procesos son más rápidos, eficaces y económicos que las técnicas convencionales.

Hoy en día, los procesos por membrana se emplean a gran escala en multitud de procesos, tales como para la producción de agua potable a partir de agua de mar, el tratamiento de efluentes industriales y la recuperación de componentes de interés, el fraccionamiento de disoluciones de macromoléculas en la industria alimentaria y farmacéutica, la producción y purificación de productos biotecnológicos, la separación de toxinas de la sangre, la liberación de drogas y ciertos medicamentos a velocidades controladas en determinados tratamientos médicos, etc. (N. Li, Fane, Winston, & Matsuura, 2008; Solís, Vélez, & Ramírez, 2016; Sridhar, 2018; Turner, 1991). Ello pone de manifiesto la importancia de esta técnica a nivel industrial.

2.4.1. Modos de operación

Con el objetivo de cumplir la separación de componentes de la alimentación de la manera más eficiente posible, la tecnología de membranas permite operar de diferentes maneras. A continuación, se describen algunos de los modos más empleados, teniendo en cuenta que el sistema a estudiar va a contar con un único módulo de membrana.

2.4.1.1. Dirección del flujo

En función de la dirección del flujo, se dispone de dos modos de operación en procesos con membranas: la filtración frontal (*Dead-end*) y la filtración tangencial o de flujo cruzado (*Cross-flow*) (Chacón-Villalobos, 2006; Ramasamy, 2017). La representación esquemática de ambos modos se observa en la Figura 7.

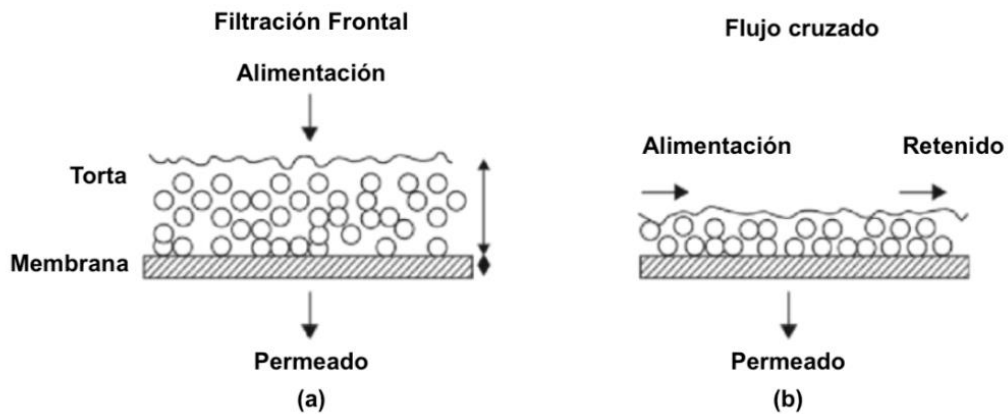
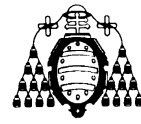


Figura 7. Diagrama esquemático de flujo frontal (*Dead-end*) (a) y flujo cruzado (*Cross-flow*) (b).
Adaptado de: (Cui & Muralidhara, 2010).

En el modo de operación de filtración frontal, la corriente de alimentación fluye perpendicularmente hacia la superficie de la membrana y se obtiene una sola corriente de salida (Figura 7a). De tal forma, las especies retenidas se acumulan en la interfase membrana - disolución en una capa (torta) que se opone a la fuerza impulsora y que crece a lo largo del proceso, disminuyendo de tal manera la velocidad de permeación (Cui & Muralidhara, 2010; Saxena, Tripathi, Kumar, & Shahi, 2009). En este tipo de filtración, la principal desventaja es el excesivo ensuciamiento de la membrana, así como la polarización de concentración, por tanto, se requiere la interrupción periódica del proceso para realizar la limpieza de la misma (Zhaohuan, 2013).

Por el contrario, en la operación con filtración tangencial o de flujo cruzado, la corriente de alimentación fluye tangencialmente a la superficie de la membrana y el permeado penetra a través de ella debido a la acción de la fuerza impulsora. Por tanto, en este tipo de filtración existen dos corrientes de salida que son el permeado y el retenido (Figura 7b). La principal ventaja de este modo de operación es la continua eliminación de las especies rechazadas que se acumulan en la superficie de la membrana, limitando de tal manera el aumento de espesor de la torta de filtrado y manteniendo el flujo de permeado relativamente constante (Charcosset, 2006; Saxena *et al.*, 2009).



2.4.1.2. Forma de recirculación

De acuerdo al tipo de recirculación que se realiza en la operación del sistema, se tiene:

- **Operación con recirculación total (RT):** en este tipo de sistema se recircula al tanque de alimentación, tanto la corriente de retenido como la de permeado, tal como se muestra en la Figura 8. De esta manera, la composición de la alimentación no cambia con el tiempo (Cheryan, 1998; Mulder, 1996).

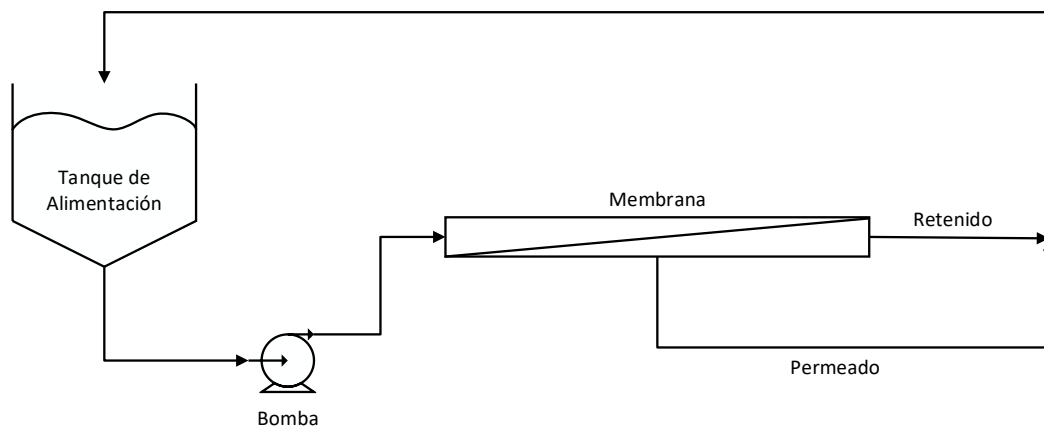


Figura 8. Diagrama de operación con recirculación total.

- **Operación con recirculación parcial (RP):** en este tipo de operación se recircula únicamente la corriente de retenido, mientras que el permeado es continuamente retirado del sistema, tal como se muestra en la Figura 9. En este sistema, la recirculación de las moléculas retenidas es continua, lo que produce una concentración de la alimentación a medida que aumenta el tiempo de filtración (Cui & Muralidhara, 2010).

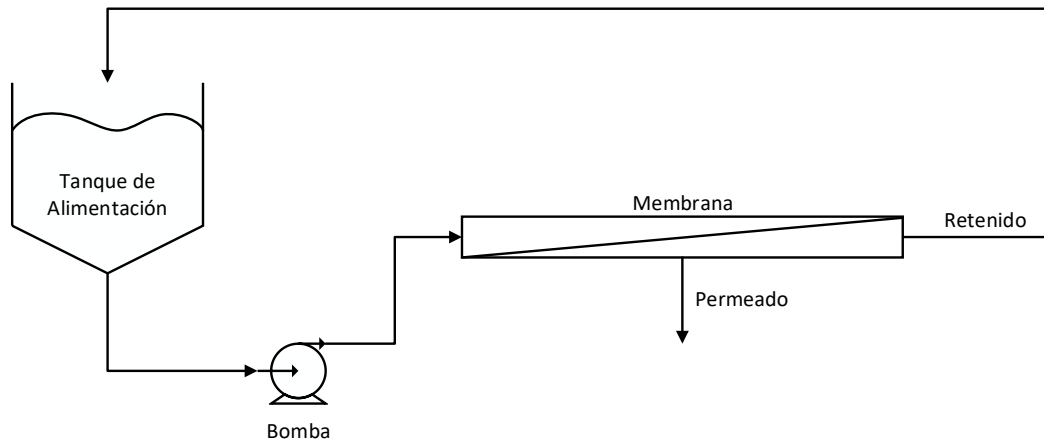


Figura 9. Diagrama de operación con recirculación parcial (retenido).

2.4.2. Membranas

Una membrana puede describirse como una interfase que actúa como barrera selectiva, permitiendo el paso exclusivo y controlado de una o más especies a través de ella (Mohanty & Purkait, 2012), es decir, las membranas son filtros que permiten la separación de partículas incluso a nivel molecular (Saxena *et al.*, 2009). Estas pueden ser homogéneas o heterogéneas, simétricas o asimétricas en su estructura, sólidas o líquidas, pueden llevar cargas positivas o negativas, ser neutras o bipolares (Baker, 2012; Cheryan, 1998). El espesor de las membranas también puede variar, generalmente oscila entre menos de 100 nm y más de 1 cm. La resistencia eléctrica puede encontrarse comprendida entre varios M Ω y menos de un 1 Ω (Strathmann, 2011). En la actualidad existen distintos tipos de membranas, que se pueden clasificar según su naturaleza y estructura. Dichas clasificaciones se presentan en la Figura 10 y 11, respectivamente.

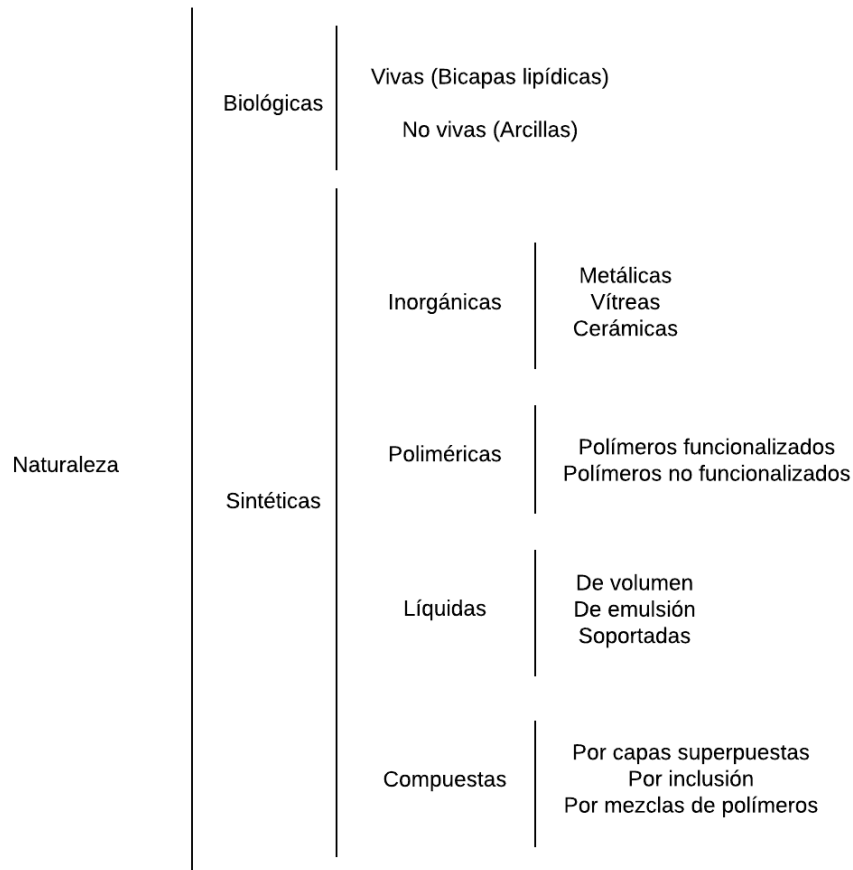
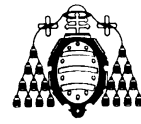


Figura 10. Clasificación de las membranas según la naturaleza.
Adaptado de: (Hernández *et al.*, 1990).

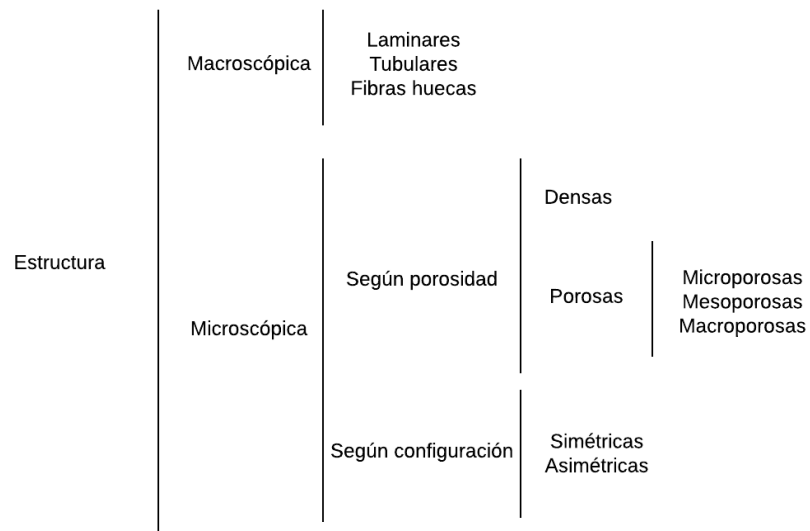
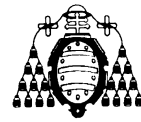


Figura 11. Clasificación de las membranas según su estructura.
Adaptado de: (Hernández *et al.*, 1990).



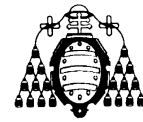
Como se ha descrito anteriormente, existen muchos tipos de membranas y su clasificación con las respectivas características es muy amplia. Para los objetivos planteados en el presente trabajo se profundizará con respecto a las membranas de naturaleza sintética - orgánica (poliméricas) y las membranas de naturaleza sintética - inorgánica (cerámicas).

2.4.2.1. Membranas de naturaleza sintética – orgánica

Las membranas orgánicas (MO), conocidas también como poliméricas, constituyen el campo más amplio y desarrollado en cuanto a la tecnología de membranas (Baker, 2012). Pueden estar fabricadas a partir de un único polímero (homogéneas) o a partir de varios polímeros (compuestas) (Palacio, 1999). Los principales materiales para la fabricación de las MO son poliamidas, polieter-sulfona, alcohol de polivinilo, acetato de celulosa, polisulfonas, poliacrilonitrilo y poliamidas aromáticas. Específicamente, la polisulfona es uno de los materiales termoplásticos más populares utilizados en la fabricación de varios tipos de membranas de micro y ultrafiltración (Tres, Ferraz, Dallago, Di Luccio, & Oliveira, 2010). En general, son más fáciles de fabricar y, por tanto, más baratas en comparación con las membranas inorgánicas (Muñoz, 2010).

Las propiedades de las membranas poliméricas dependen tanto de la naturaleza físico-química del polímero, que establece las posibles interacciones con los compuestos a separar, como del método de obtención de la membrana que determina su estructura (Jose, Kappen, & Alagar, 2018; Palacio, 1999). Las membranas poliméricas presentan, de manera general, elevadas permeabilidades. Sin embargo, tienen una baja resistencia a la oxidación y a ataques químicos. Los márgenes de trabajo son estrechos en cuanto a temperatura, presión, y pH. Además, su limpieza resulta difícil (Lara Borrero, 2002; Mulder, 1996).

En la Tabla 3, se muestran los principales materiales utilizados en la fabricación de membranas poliméricas, y se indican algunas características importantes para la operación.

**Tabla 3**

Principales materiales utilizados en las membranas poliméricas.

Material	Temperatura máxima de operación (°C)	pH	Resistencia al cloro
Acetato de celulosa	30 - 40	3 - 6	Pequeña (< 1 ppm)
Poliamida	70	2 - 12	Casi nula
Polisulfona	125	1 - 13	Muy buena (200 ppm)
Fluoruro de polivinilideno (PTFE)	125	1 - 13	Buena
Politetrafluoroetileno (PTFE)	260	1 - 14	Buena
Poliacrilonitrilo	60	1 - 10	Buena

Fuente: (Cheryan, 1998; Singh, 2015).

2.4.2.2. Membranas de naturaleza inorgánica

Las membranas inorgánicas (MI) se caracterizan por presentar una gran estabilidad química, mecánica y térmica, incluso por encima de las membranas poliméricas (Guastalli, 2006). Resisten amplios intervalos de pH, temperatura y presión. La limpieza resulta más sencilla que en las poliméricas, ya que soportan ácidos y bases fuertes. Las propiedades de este tipo de membranas varían muy poco con el tiempo debido a que son prácticamente inertes. Son muy versátiles y presentan pocos problemas de adsorción. Las desventajas de las MI radican en los altos costes y en la fragilidad (Zapata, 2006).

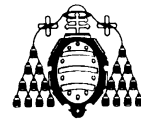
Normalmente, se dispone de tres tipos de MI: cerámicas, vítreas y metálicas. Las principales y con mayor aplicación en la industria química, farmacéutica y alimentaria son las membranas cerámicas (Lara Borrero, 2002). Estas se fabrican combinando un metal (aluminio, titanio o zirconio) con un no metal, formando de tal manera óxidos, nitruros o carburos. Los más utilizados son los óxidos metálicos como el óxido de aluminio, el óxido de zirconio y el óxido de titanio, o la combinación de ellos (K. Li, 2007). Las membranas cerámicas son capaces de resistir temperaturas de hasta 800 °C e intervalos de pH de 0 a 14, lo que facilita su limpieza (Zapata, 2006). Adicionalmente, en la ultrafiltración, las membranas cerámicas presentan baja afinidad química a moléculas orgánicas como las proteínas, grasas, azúcares, etc., por lo que el riesgo de ensuciamiento se reduce ya que la adsorción química es baja (Palacio, 1999).



Figura 12. Membrana cerámica tubular.
Fuente: (JIUWU Hi-Tech Membrane Technology, 2020).

2.4.3. Fuerzas impulsoras en procesos de membranas

Los procesos de separación a través de la tecnología de membranas ocurren como resultado de las diferencias en las velocidades de transporte de las especies químicas. La velocidad de transporte depende de la fuerza o fuerzas impulsoras que actúan sobre los componentes individuales, de su movilidad y concentración (Strathmann, 2011). La movilidad y concentración del soluto en la interfase de la membrana determina el flujo que se produce mediante una fuerza impulsora específica (Mulder, 1996; Suárez, 2014). Por lo tanto, estos procesos se pueden clasificar de acuerdo a la fuerza impulsora responsable del transporte como se indica en la Figura 13 (Strathmann, 2011).



Fuerzas impulsoras en procesos con membranas	Presión	Microfiltración (MF) Ultrafiltración (UF) Nanofiltración (NF) Ósmosis Inversa (OI)
	Presión Parcial	Separación de gases (SG) Pervaporación (P) Permeación de vapores (PV)
	Concentración	Diálisis (D) Diálisis Donnan (DD) Contactores con membranas (CM)
	Potencial Eléctrico	Electrodiálisis (ED) Electrólisis con membranas (EM)

Figura 13. Procesos por membranas de acuerdo a la fuerza impulsora.
Adaptado de: (Muñoz, 2010).

2.4.3.1. Diferencia de presión

Dentro de los procesos de separación por medio de membranas destacan aquellos en los que la fuerza impulsora responsable del transporte de las especies químicas es la diferencia de presión (Ibáñez, 2007). Estos procesos se clasifican en cuatro grupos, en función del tamaño de las partículas o moléculas que son capaces de separar: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Ello está directamente relacionado con el tamaño de poro y la estructura de las membranas (Guastalli, 2006). En la Figura 14, se presenta un esquema de estos procesos característicos de acuerdo al tipo de partículas que separan.

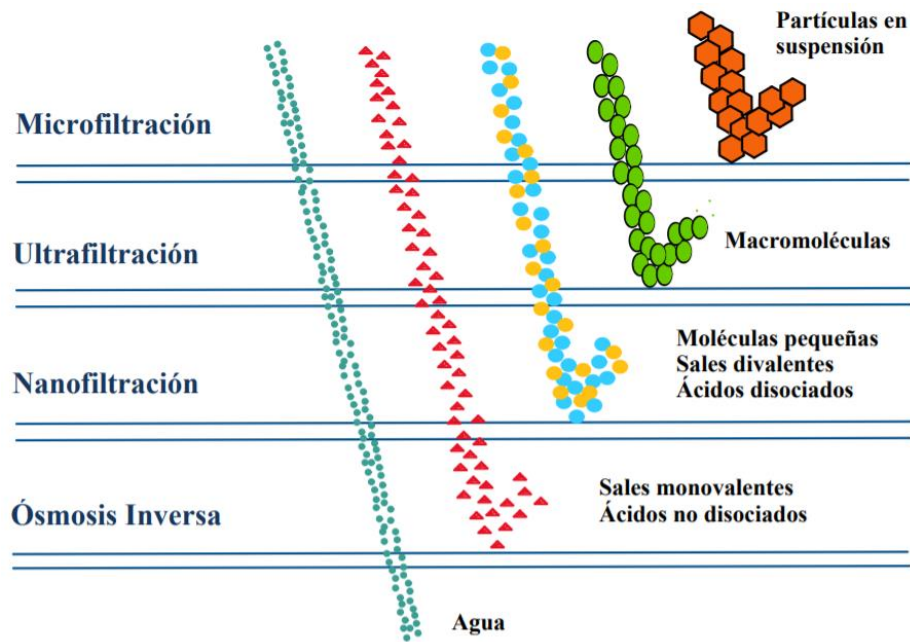
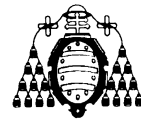


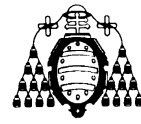
Figura 14. Esquema de procesos de membrana conducidos por la diferencia de presión. Adaptado de: (Cheryan, 1998).

- **Microfiltración**

La microfiltración (MF) separa partículas en el intervalo de 0,05 a 10 μm utilizando membranas porosas de materiales poliméricos o cerámicos (Gozálvez Zafrilla, 1998). La retención de las partículas se produce como consecuencia de su tamaño y forma (C. García, 2002). El intervalo de presión de trabajo está entre 0,5 a 3 bar. Las membranas de MF presentan una alta porosidad, lo que otorga la ventaja de alcanzar elevadas tasas de filtración con pequeñas diferencias de presión (Ripperger & Altmann, 2002). Esta técnica se utiliza para retener partículas suspendidas, bacterias y levaduras (Saxena *et al.*, 2009). La MF se emplea en la clarificación de vinos, cerveza y zumos de frutas, en la esterilización de fármacos, tratamiento de aguas y concentración de células. También se puede utilizar como método de pretratamiento para procesos posteriores de nanofiltración y ósmosis inversa (Ibáñez, 2007).

- **Ultrafiltración**

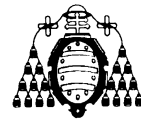
La UF permite la separación de moléculas cuyo tamaño se encuentra en el intervalo de 0,001 a 0,05 μm o cuyo peso molecular está entre 1 y 300 kDa (C. García, 2002; K. Scott, 1995). Mediante la UF se pueden separar macromoléculas solubles como proteínas,



péptidos, polímeros, partículas coloidales y emulsiones (Ramasamy, 2017). El mecanismo de separación es similar al utilizado en la MF. Las presiones que se aplican están en el intervalo de 1 a 10 bar (Zapata, 2006). Usualmente se emplean membranas poliméricas de polisulfona y poliacrilonitrilo, o cerámicas de óxido de zirconio y/o óxido de aluminio (Gozálvez Zafrilla, 1998). Las aplicaciones a nivel industrial de la UF son amplias, por ejemplo, se utiliza para la concentración y purificación de proteínas en la industria láctea (leche, suero, producción de queso, obtención de concentrados proteicos, etc.) y en la recuperación de proteínas del plasma sanguíneo (Saxena *et al.*, 2009). También se utiliza en la industria textil, metalúrgica y en la potabilización de aguas (Charcosset, 2006). En la actualidad, una importante aplicación de la UF es para el fraccionamiento de macromoléculas (Ibáñez, 2007), es por ello que esta técnica se aplicará en la presente investigación para la recuperación de biomoléculas de interés industrial a partir de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados.

- **Nanofiltración**

La nanofiltración (NF) es el proceso que permite retener moléculas de tamaño entre 0,5 a 5 nm o cuyo peso molecular está entre 200 y 1000 Da (Sotto, 2008). El principio en el que se basa la separación es debido a las diferencias de solubilidad y difusividad de las especies químicas (Gozálvez Zafrilla, 1998). Los gradientes de presión que se pueden aplicar en esta técnica oscilan entre 3 a 20 bar. Las membranas utilizadas para la NF son principalmente de material polimérico como acetato de celulosa, poliamidas aromáticas y alcohol de polivinilo (Mourato, 1998; Perez-Sicairos *et al.*, 2016). La NF retiene solventes, sales divalentes, ácidos disociados y compuestos orgánicos pequeños (Ramasamy, 2017; Saxena *et al.*, 2009). A nivel industrial se utiliza para la eliminación de pequeñas moléculas como enzimas, antibióticos, tintes, herbicidas, pesticidas y también se aplica en procesos de ablandamiento de aguas (Ibáñez, 2007). Adicionalmente, se ha investigado el uso de este proceso para eliminar sales minerales del suero de leche con el objetivo de reutilizar la lactosa, donde se obtuvieron resultados satisfactorios (Cuartas-Urbe *et al.*, 2009).



- **Ósmosis Inversa**

La ósmosis inversa (OI) es la técnica que permite retener moléculas cuyo tamaño es inferior a 0,5 nm (Ibáñez, 2007). El mecanismo de separación es el de disolución - difusión, es decir, aquellas sustancias que pueden disolver y difundir pasan a través de la membrana (C. García, 2002). En general, este proceso permite que únicamente penetre el agua, reteniendo sales monovalentes y ácidos no disociados. Los materiales utilizados comúnmente para la fabricación de las membranas de OI son el acetato de celulosa y las poliamidas aromáticas (Gozálvez Zafrilla, 1998; Y. Li, Li, & Zhang, 2017). En los procesos de OI se aplica una presión osmótica, que es mucho mayor a la presión aplicada en las técnicas anteriores, generalmente oscila entre 10 y 75 bar (Ramasamy, 2017). Actualmente, la OI presenta gran importancia como técnica para la desalinización del agua marina y el tratamiento de aguas residuales, así como en determinadas operaciones de las industrias alimentarias y farmacéuticas (Freitas da Silva, Silva dos Santos, Costa de Oliveira, Moni Silva, & Mambeli, 2018; Hernández, Tejerina, Arribas, Martínez, & Martínez, 1990).

2.4.4. Parámetros característicos en procesos de membrana

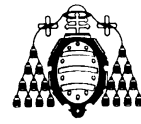
Dentro de la tecnología de membranas existen parámetros característicos que permiten describir y evaluar el fenómeno de separación, así como modelizar el ensuciamiento que puede producirse en la membrana. Algunos de ellos se describen a continuación.

2.4.4.1. Caudal de permeado

El caudal de permeado (Q_P) se define como el volumen de permeado por unidad de tiempo (Ec. 1).

$$Q_P = \frac{V_P}{t} \quad \text{Ec. (1).}$$

Donde V_P es el volumen de permeado en $[m^3]$ y t es el tiempo en $[s]$. El Q_P se expresa en $[m^3/s]$.



2.4.4.2. Área de la membrana

El área de la membrana (A_m) será toda la sección que se encuentre en contacto con el fluido, a través de la cual pasará el permeado (Ec. 2).

$$A_m = 2\pi * r * L \quad \text{Ec. (2).}$$

Donde r y L son el radio y la longitud de la membrana respectivamente, ambos se expresan en [m]. El A_m se expresa en [m²].

2.4.4.3. Presión transmembrana

La presión transmembrana (TMP) es la diferencia de presión entre el lado del retenido y el del permeado de la membrana (Ec. 3) (Hu & Dickson, 2015).

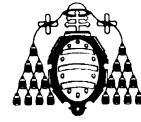
$$TMP = P_R - P_P = \frac{P_e + P_s}{2} - P_P \quad \text{Ec. (3).}$$

Donde P_R y P_P son la presión en la corriente de retenido y de permeado respectivamente. Mientras que, P_e es la presión a la entrada de la membrana y P_s es la presión a la salida de la membrana por el lado del retenido (Todas ellas en [kg/(m·s²)]). Para el término P_P generalmente se utiliza la presión atmosférica. La TMP se expresa en [kg/(m·s²)].

2.4.4.4. Selectividad y permeabilidad

La efectividad de los procesos de separación de membrana se puede evaluar mediante dos parámetros importantes: la selectividad y la permeabilidad (Muñoz, 2010). La selectividad hace referencia al grado en que la membrana permite el paso de un componente. Para determinar este parámetro se utiliza el factor de retención R_i (Ec. 4) (Cheryan, 1998).

$$R_i = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}} \quad \text{Ec. (4).}$$



Donde $C_{P,i}$ es la concentración del componente i en el permeado y $C_{R,i}$ es la concentración del componente i en el retenido, ambos se expresan en [g/L]. El valor de R_i puede variar entre 0 y 1.

La permeabilidad se caracteriza por medio del flujo de permeado, que revela la tasa de transporte de masa a través de la membrana. El flujo (J) indica la capacidad de operación de la membrana bajo unas condiciones establecidas (Ec. 5).

$$J = \frac{Q_P}{A_m} \quad \text{Ec. (5).}$$

Donde Q_P es el caudal del permeado en [m³/s] y A_m es el área efectiva de la membrana en [m²]. El flujo J es una velocidad, que se expresa en [m/s] o en [L/(m²·h)] (Argüello, Álvarez, Riera, & Álvarez, 2003; Cui & Muralidhara, 2010).

2.4.4.5. Resistencia hidráulica

La resistencia hidráulica (R_{tot}) se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Ec. 6) (Di Bella & Di Trapani, 2019).

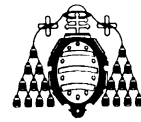
$$R_{tot} = \frac{TMP}{J \cdot \mu} \quad \text{Ec. (6).}$$

Donde J es el flujo de permeado en [m/s], TMP es la presión transmembra en [kg/(m·s²)] y μ es la viscosidad dinámica del permeado, expresada en [kg/(m·s)]. La R_{tot} se expresa en [m⁻¹].

2.4.4.6. Factor de concentración

El factor de concentración (FC) cuantifica el aumento de concentración de un componente en el retenido en la operación con membranas (Ec. 7) (Mulder, 1996).

$$FC = \frac{C_{R,i}}{C_{F,i}} \quad \text{Ec. (7).}$$



Donde $C_{R,i}$ es la concentración del componente i en el retenido y $C_{F,i}$ es la concentración del mismo componente en la alimentación, ambos se expresan en [g/L].

2.4.4.7. Factor de concentración de volumen

El factor de concentración de volumen (VCR) es la relación entre el volumen de alimentación y el volumen de concentrado final, o la relación entre el caudal inicial de alimentación y el caudal de retenido (Ec. 8) (Mulder, 1996).

$$VCR = \frac{V_F}{V_R} = \frac{Q_F}{Q_R} \quad \text{Ec. (8).}$$

Donde V_F y V_R son los volúmenes de alimentación y retenido, respectivamente, y se expresan en [m³]. Mientras que, Q_F y Q_R son los caudales de alimentación y retenido, respectivamente, y se expresan en [m³/s].

2.4.5. Polarización y ensuciamiento

Los principales fenómenos que causan inconvenientes en la tecnología de membranas son la polarización de concentración (PC) y el ensuciamiento. Estos fenómenos generan una caída en el flujo de permeado con el tiempo. El efecto general de la PC y el ensuciamiento es el aumento de la resistencia al flujo del fluido a través de la membrana, por medio de la formación de una barrera adicional (K. Scott, 1995).

La aparición y el alcance de la PC y del ensuciamiento dependen de varios factores, entre los cuales se encuentran: las propiedades de alimentación, los materiales y la estructura de la membrana, la configuración de la membrana y los parámetros operativos como la temperatura, presión transmembrana y velocidad de flujo. Para mejorar el rendimiento de la separación se deben optimizar las condiciones operativas, teniendo en cuenta que el aumento de la presión transmembrana no siempre resulta en un mayor flujo de permeado. Las mejores condiciones serán donde todas las secciones de la membrana trabajen por debajo del flujo crítico (flujo en el que comienza a producirse ensuciamiento) (Ramasamy, 2017).

2.4.5.1. Polarización de concentración

La PC es un fenómeno que se presenta debido a la acumulación de solutos sobre la superficie de la membrana (Tang, Chong, & Fane, 2011). Esto genera un gradiente de concentración, es decir, la concentración de soluto cerca de la superficie de la membrana es mayor que la de la solución de alimentación (Zhang, Jia, Wang, Wen, & Li, 2020). Como consecuencia, aparece un flujo difusivo de soluto de regreso a la masa de alimentación (Zhaohuan, 2013). En la Figura 15, se presenta la formación de perfiles de concentración en la interfase membrana - disolución debido al fenómeno de polarización.

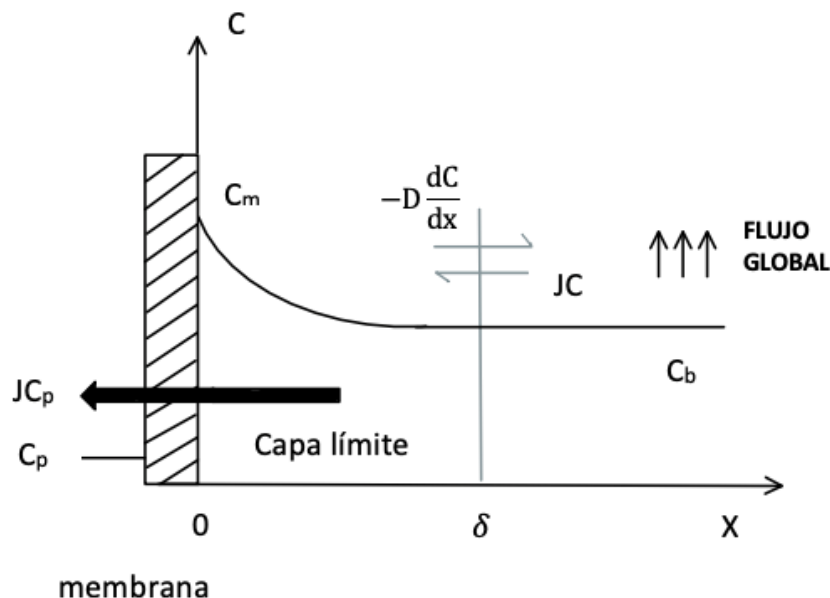


Figura 15. Perfil de concentración debido a la polarización (sin formación de capa gel). Adaptado de: (Mulder, 1996).

Cuando la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana aumenta hasta alcanzar un valor límite, se forma un depósito de moléculas, conocido como capa gel. Un esquema de este fenómeno se muestra en la Figura 16. La capa gel ofrece una resistencia hidráulica adicional, dificultando la transferencia de materia a través de la membrana (L. Shi *et al.*, 2019). En este caso, un incremento en la presión no va a tener un efecto positivo en el proceso, ya que una vez formada dicha capa gel, el aumento de presión, dará lugar a un aumento en el espesor de la misma (Guastalli, 2006; Gutiérrez, 2011).

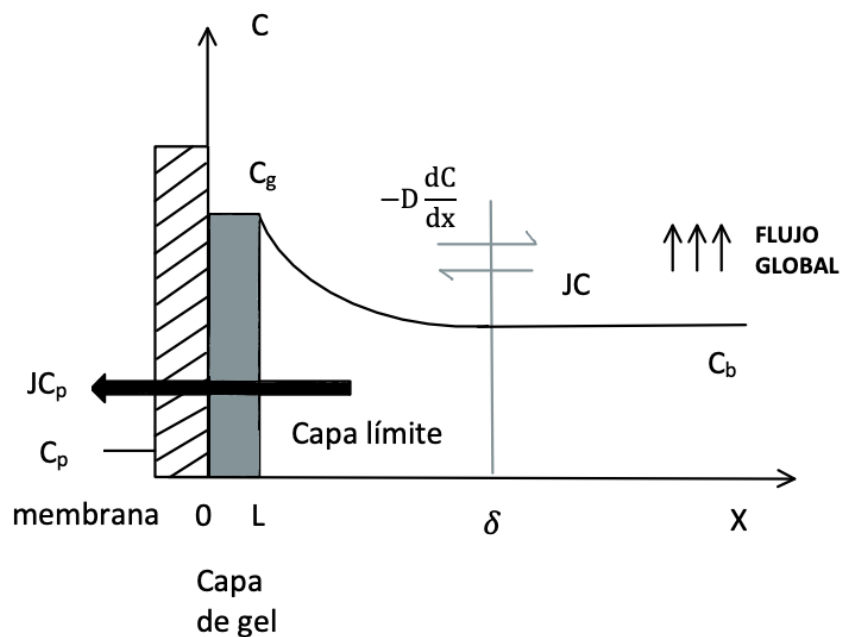
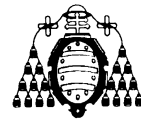


Figura 16. Perfil de concentración debido a la polarización (con formación de capa gel).
Adaptado de: (Mulder, 1996).

El efecto de la PC depende tanto de las condiciones de dinámica de fluidos como de la permeabilidad de la membrana (Qiu *et al.*, 2019). La PC generalmente ocasiona una disminución del flujo, una menor productividad y un menor grado de separación, influyendo sobre el rendimiento general de este tipo de procesos (Giacobbo, Bernardes, Filipe Rosa, & De Pinho, 2018; Lokare, Ji, Wadekar, Dutt, & Vidic, 2019). Adicionalmente, la PC puede reducir la durabilidad de las membranas a largo plazo (Zargar *et al.*, 2020).

Se considera que la polarización por concentración es un fenómeno inevitable; sin embargo, es reversible y es posible minimizar su efecto por medio de la selección de condiciones óptimas de operación y el adecuado diseño de los módulos. Para evitar este problema se utiliza el modo de operación de flujo cruzado, ya que dificulta la formación de los posibles depósitos y los que se han formado son arrastrados, reduciendo de tal manera la formación de la capa gel (Sablani, Goosen, Al-Belushi, & Wilf, 2001). Asimismo, se puede incrementar la velocidad de circulación en régimen turbulento o aumentar la temperatura de operación (Zhaohuan, 2013). Otras opciones son el uso de



promotores de turbulencia, uso de módulos rotatorios o el empleo de campos eléctricos (Grzegorzczyn, Ślęzak, & Przywara-Chowaniec, 2017; Zargar *et al.*, 2020).

Además, también puede reducirse mediante estrategias como el pretratamiento de la alimentación (prefiltración) y la modificación de las propiedades de la membrana (Ramasamy, 2017).

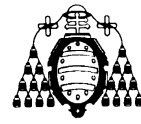
2.4.5.2. Ensuciamiento

El ensuciamiento es un fenómeno en el que las sustancias suspendidas o disueltas en la fase líquida se depositan y acumulan en la superficie de la membrana y/o en los poros, lo que produce una pérdida en el rendimiento de la operación (Argüello, Álvarez, Riera, & Álvarez, 2002). Asimismo, da lugar a una reducción en el área activa de la membrana y, por tanto, conduce a una disminución en el flujo de permeado por debajo de la capacidad teórica. Dicho fenómeno es el principal obstáculo para la aplicación exitosa de la tecnología de membranas de manera generalizada en las industrias. Está influenciado por varios factores, tales como: la naturaleza y concentración de solutos y solventes, el tipo de membrana, la distribución de tamaños de poro, las características de la superficie y el material de las membranas, o las condiciones de funcionamiento (Cui & Muralidhara, 2010; Zhaohuan, 2013).

El ensuciamiento frecuentemente es el resultado de una fuerte interacción entre la membrana y los componentes de la corriente de alimentación; sin embargo, también pueden influir las interacciones entre los solutos (Singh, 2015). Este ensuciamiento puede estar relacionado con uno o varios de los siguientes mecanismos (Cui & Muralidhara, 2010):

- Adsorción de solutos sobre la superficie de la membrana.
- Interacción entre el soluto y la membrana.
- Precipitación y depósito de partículas sobre la superficie de la membrana.
- Bloqueo parcial o total de los poros.

Por otra parte, el ensuciamiento se puede clasificar de acuerdo a la reversibilidad de la capa de sólidos depositados en la superficie de la membrana. De tal manera, se diferencian



el ensuciamiento reversible e irreversible y que son función de la persistencia a su eliminación tras la acción de una limpieza específica (Guo, Ngo, & Li, 2012). Sin embargo, en la actualidad se ha introducido el concepto de ensuciamiento “irrecuperable”. En función de esto se propone una nueva clasificación y se establece que, el ensuciamiento reversible es aquella parte que se elimina por efecto de una limpieza física, como por ejemplo el retrolavado. El ensuciamiento irreversible es la parte que no se elimina mediante acciones ordinarias (limpieza física), sino que solo se puede eliminar mediante operaciones de limpieza química. Por último, el ensuciamiento irrecuperable representa las incrustaciones que no se pueden eliminar por limpieza física ni química y, por lo tanto, representa el "envejecimiento" de la membrana (Collado, Núñez, Oulego, Riera, & Díaz, 2020; Drews, 2010).

De acuerdo a lo descrito anteriormente, existen cuatro mecanismos clásicos de ensuciamiento para las membranas porosas (Le-Clech, Chen, & Fane, 2006; Saleh & Gupta, 2016).

- a) Bloqueo completo de poros.
- b) Bloqueo interno de poros.
- c) Bloqueo parcial de los poros.
- d) Torta de filtración.

Los mecanismos antes mencionados se ilustran en la Figura 17, en la que se representa la clasificación de ensuciamiento reversible, irreversible e irrecuperable (Di Bella & Di Trapani, 2019).

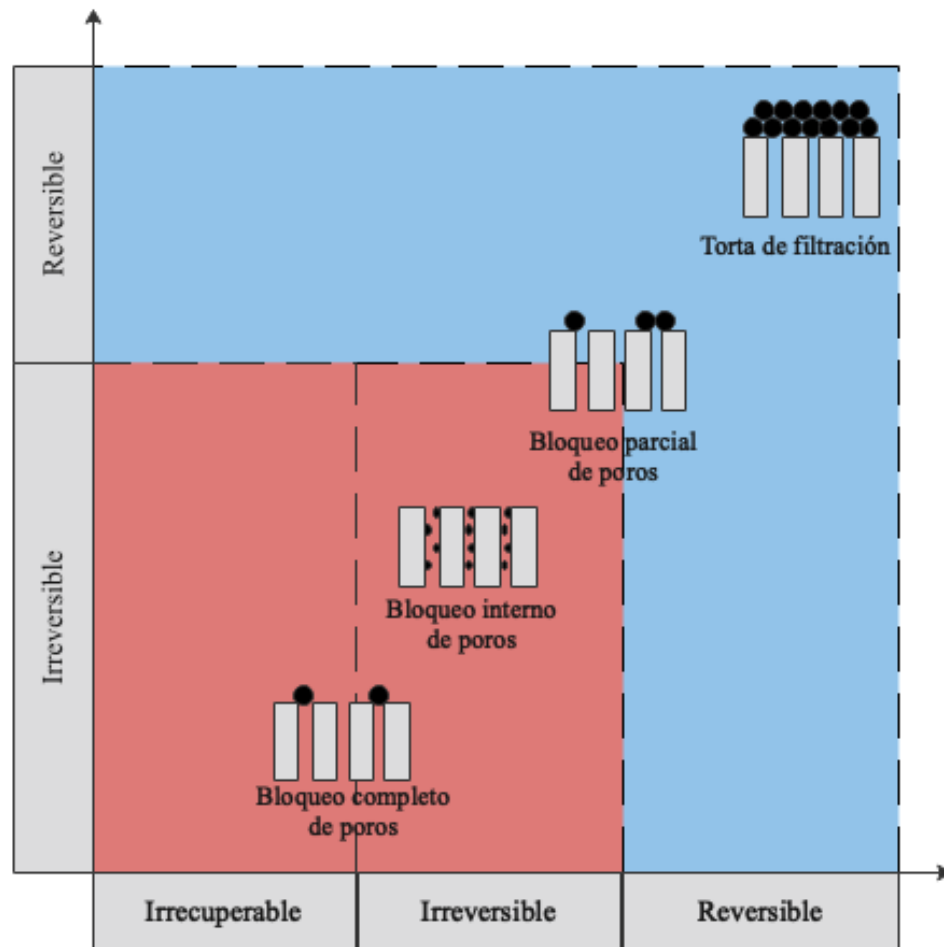
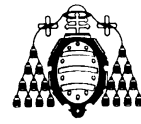


Figura 17. Mecanismos de ensuciamiento en membranas y su reversibilidad. Adaptado de: (Di Bella & Di Trapani, 2019).

- a) **Bloqueo completo de poros:** En este mecanismo, las partículas son más grandes que el tamaño de poro, por tanto, el área activa de la membrana está bloqueada por las mismas (Saleh & Gupta, 2016). Este ensuciamiento es principalmente irrecuperable. La ecuación que rige este mecanismo se muestra como sigue (Ec. 9) (Liu & Sun, 2012; van Reis & Zydney, 2007).

$$J = J_0 * e^{-K_b * J_0 * t} \quad \text{Ec. (9).}$$

Donde J es el flujo correspondiente a tiempo t , expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, J_0 es el flujo inicial a tiempo cero, expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, K_b es una constante en $[m^2 \cdot L^{-1}]$ y t es el tiempo en $[h]$.



- b) Bloqueo interno de poros:** las partículas más pequeñas que el tamaño de poro, se introducen y se adsorben o depositan dentro de los poros. La reducción del volumen de poro conduce a un cegamiento de los mismos y, por tanto, genera un aumento en la resistencia de la membrana. El ensuciamiento interno es irreversible y su eliminación se puede alcanzar con acciones intensas de limpieza química. Este mecanismo viene dado por la (Ec. 10) (Di Bella & Di Trapani, 2019; Melián, 2015).

$$J = J_0 * \left[1 + \frac{1}{2} * K_S * (A_m * J_0)^{1/2} * t \right]^{-2} \quad \text{Ec. (10).}$$

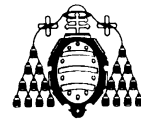
Donde J es el flujo correspondiente a tiempo t , expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, J_0 es el flujo inicial a tiempo cero, expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, K_S es una constante en $[(L \cdot h)^{-1/2}]$, A_m es el área de la membrana en $[m^2]$ y t es el tiempo en $[h]$.

- c) Bloqueo parcial de los poros:** este mecanismo tiene en cuenta que algunas partículas pueden bloquear un poro, pero no cerrarlo completamente como se observa en la Figura 17. El efecto será la reducción del área activa de la membrana. Este ensuciamiento se considera parcialmente reversible e irreversible. La ecuación para este mecanismo viene dada por (Ec. 11) (Di Bella & Di Trapani, 2019).

$$J = J_0 * [1 + K_i * (A_m * J_0) * t]^{-1} \quad \text{Ec. (11).}$$

Donde J es el flujo correspondiente a tiempo t , expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, J_0 es el flujo inicial a tiempo cero, expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, K_i es una constante en $[L^{-1}]$, A_m es el área de la membrana en $[m^2]$ y t es el tiempo en $[h]$.

- d) Torta de filtración:** en este caso, las partículas que se depositan sobre los poros de la membrana, que presentan un tamaño promedio mayor que los mismos, forman una torta sobre la superficie sin introducirse dentro de los poros. Este ensuciamiento es superficial y, por tanto, principalmente reversible. La



ecuación de transporte que rige este mecanismo es la (Ec. 12) (Cui & Muralidhara, 2010).

$$J = J_0 * [1 + 2 * K_C * (A_m * J_0)^2 * t]^{-1/2} \quad \text{Ec. (12).}$$

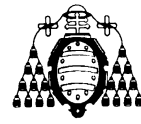
Donde J es el flujo correspondiente a tiempo t , expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, J_0 es el flujo inicial a tiempo cero, expresado en $[L/(m^2 \cdot h)]$, K_C es una constante en $[h \cdot L^{-2}]$, A_m es el área de la membrana en $[m^2]$ y t es el tiempo en $[h]$.

Con respecto a las biomoléculas que se busca recuperar en el presente trabajo, Yuan & Zydney, (2000) y Guan *et al.*, (2018) mencionan que los agregados de AH juegan un papel crítico en ensuciamiento de la membrana. Estos agregados parecen servir como sitios de nucleación para la posterior deposición de macromoléculas en la superficie de la membrana. Por otra parte, Saxena *et al.*, (2009) indica que las proteínas son compuestos difíciles de tratar porque se adsorben fácilmente en la superficie de las membranas y en las paredes de los poros. Esto conduce a la formación de una barrera secundaria que disminuye el flujo de permeado y cambia la selectividad de los solutos.

2.4.5.3. Limpieza de la membrana

Tal y como se ha comentado con anterioridad, durante la operación con membranas, éstas ensucian y se saturan de las distintas partículas, produciéndose un descenso en el rendimiento. Para eliminar dicho ensuciamiento es necesario realizar limpiezas periódicas de la membrana (Al-Amoudi & Lovitt, 2007). El objetivo fundamental de este procedimiento será la recuperación de la densidad de flujo inicial. Sin embargo, la limpieza debe cumplir con los siguientes criterios (X. Shi, Tal, Hankins, & Gitis, 2014):

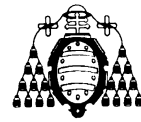
- Recuperar el flujo inicial sin cambiar negativamente la superficie de la membrana.
- Mantener las partículas eliminadas en disolución para evitar el ensuciamiento de superficies limpias.
- Ser compatible tanto con la membrana como con el resto de componentes del sistema.



- Ser compatible con el agua.
- Poseer buena capacidad de amortiguación y estabilidad con el tiempo.
- Promover la desinfección de las superficies húmedas.
- Estar disponible comercialmente y ser rentable.

La limpieza de las membranas es un proceso complejo que involucra la ruptura de los enlaces cohesivos y adhesivos entre las especies contaminantes y entre el contaminante y la superficie de la membrana. Estas interacciones son altamente dependientes tanto de las características de la corriente a filtrar como de la membrana. Por ello, la elección del procedimiento de limpieza adecuado para cada aplicación es fruto de pruebas de ensayo-error. Si bien se conocen los principios básicos de los distintos mecanismos de limpieza, existen pocos estudios cuantitativos que describan la eficacia de un tipo de limpieza para cada sistema de filtración (Ibáñez, 2007). Generalmente, la limpieza se puede clasificar en:

- **Limpieza Física:** en este mecanismo de limpieza se cambia la hidrodinámica, se aplica turbulencia o se varía la temperatura del sistema para forzar cinéticamente a los contaminantes a abandonar el material de la membrana. La limpieza física se logra principalmente mediante retrolavado (*back-flushing*), es decir, invirtiendo el flujo de permeado, o mediante aire a presión (*back-pulsing*) por corto tiempo y en sentido contrario al flujo. En general, la limpieza física se aplica para eliminar ensuciamiento reversible y es menos efectiva que la limpieza química (Z. Wang *et al.*, 2014).
- **Limpieza Química:** para esta forma de limpieza se utilizan productos químicos que permitan romper los enlaces y las fuerzas cohesivas entre la membrana y los contaminantes. Estos productos químicos se pueden emplear individualmente o en combinación, aunque lo más común es el uso de mezclas de diferentes agentes químicos a manera de formulaciones de limpieza (Schäfer *et al.*, 2004). La eficacia de la limpieza química depende de la transferencia de masa de los agentes químicos y contaminantes desde y hacia la membrana, la difusión de las especies activas, la velocidad de reacción y el efecto de la reacción sobre las propiedades físicas de los depósitos y la superficie.



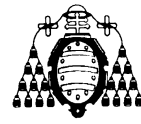
Usualmente, este procedimiento implica hacer circular una disolución específica en ciertas condiciones de pH y temperatura, por un tiempo determinado, con cierta TMP y a una velocidad de flujo adecuada (Cui & Muralidhara, 2010). Los agentes químicos de limpieza frecuentemente usados son ácidos, bases, tensoactivos, detergentes, etc. (Cheryan, 1998).

- **Limpieza Biológica:** este tipo de limpieza se utiliza fundamentalmente para membranas que no soportan condiciones severas ni agresivas. En este caso, se emplean enzimas debido a la capacidad para desarrollar la limpieza en condiciones suaves. Los agentes enzimáticos presentan varias ventajas sobre los métodos físicos y químicos, como son la mayor facilidad para la neutralización de los efluentes y su mejor biodegradabilidad. Adicionalmente, estos agentes pueden mejorar la eficiencia de limpieza y, por tanto, reducir la cantidad de productos químicos necesarios y los costes de energía al trabajar a temperaturas más bajas. Por ello, hoy en día existen investigaciones enfocadas en la búsqueda de agentes enzimáticos para la limpieza de membranas en distintas aplicaciones industriales (Argüello *et al.*, 2003).

Actualmente, también se están estudiando nuevas técnicas de limpieza, como son las aplicaciones ultrasónicas y las de campos eléctricos (X. Shi *et al.*, 2014).

2.4.5.4. Modelo de resistencias en serie

Es importante describir los distintos modelos para predecir el flujo de permeado en función de los parámetros operativos, las propiedades de la membrana y las condiciones de la corriente de alimentación. Si bien se han desarrollado varios modelos, ninguno es universalmente aplicable o totalmente satisfactorio. Para el estudio de los modelos se han propuesto varios enfoques con el objetivo de describir múltiples procesos involucrados en el ensuciamiento de la membrana. Particularmente, todos estos estudios han permitido desarrollar varios modelos matemáticos, entre los que se pueden destacar modelos empíricos, modelos de permeación fractal, modelos de resistencia seccional y modelos de resistencias en serie (MRS) (Di Bella & Di Trapani, 2019).



El MRS, a pesar de contar con algunas limitaciones, es probablemente el modelo más completo y aplicado, ya que es sencillo y está directamente relacionado con los fenómenos de ensuciamiento. Sin embargo, cabe señalar que según han indicado algunos autores la aplicación de este modelo debe realizarse con cuidado (Christensen *et al.*, 2018), debido a que las resistencias podrían no ser aditivas, y el ensuciamiento depende de las condiciones investigadas.

El MRS tiene en cuenta que la resistencia total es la suma de la resistencia que opone la propia estructura de la membrana y la resistencia generada por el ensuciamiento de la misma durante el proceso de separación. Así, la resistencia hidráulica total (R_{tot}) queda definida en la siguiente ecuación (Ec. 13) (Muñoz, 2010).

$$R_{tot} = R_m + R_f \quad \text{Ec. (13).}$$

Donde R_m representa la resistencia hidráulica intrínseca de la membrana y R_f la resistencia debido al ensuciamiento durante la operación. La resistencia R_f combina los fenómenos reversibles (R_{rev}), irreversibles (R_{irrev}) e irrecuperables ($R_{irrecov}$) (todas las resistencias en m^{-1}), quedando de tal forma la siguiente ecuación (Ec. 14) (Argüello *et al.*, 2003):

$$R_{tot} = R_m + R_{rev} + R_{irrev} + R_{irrecov} \quad \text{Ec. (14).}$$

La representación esquemática de la distribución de las resistencias hidráulicas del modelo MRS durante el proceso de filtración, enjuague y limpieza química se muestra en la Figura 18. Se debe tener en cuenta que R_{irrev} es la resistencia que se elimina tras la limpieza química, mientras que $R_{irrecov}$ es la resistencia irrecuperable, es decir, representa el envejecimiento de la membrana y está definida por la siguiente ecuación (Ec. 15) (Al-Amoudi & Lovitt, 2007; Argüello *et al.*, 2003).

$$R_{irrecov} = R_{CW} - R_m \quad \text{Ec. (15).}$$

Donde R_{CW} es la resistencia final de la membrana después de la operación de filtración, enjuague y limpieza, expresada en [m^{-1}].

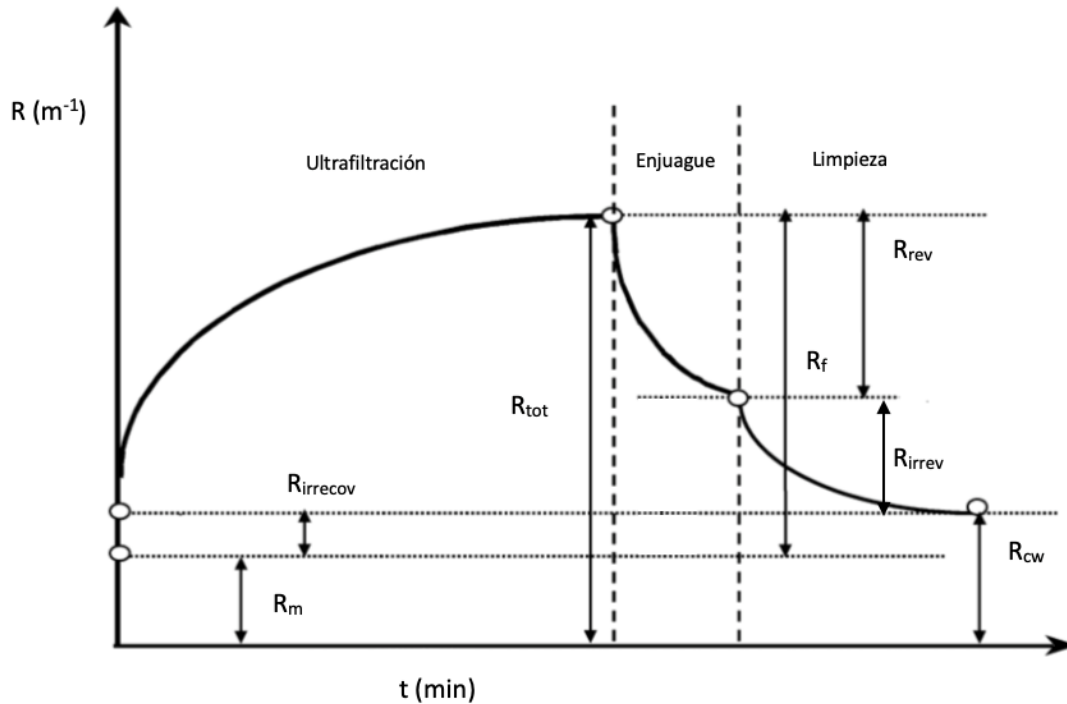


Figura 18. Distribución de resistencias durante las etapas de UF, enjuague y limpieza. Adaptado de: (Argüello et al., 2003).

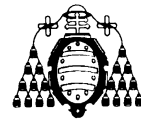
Finalmente, se puede evaluar la eficiencia de la limpieza (E_{RW}) como la relación entre la resistencia hidráulica eliminada durante la limpieza química y la resistencia hidráulica que debería haberse eliminado para alcanzar el 100% de eficiencia (Ec. 16) (Argüello et al., 2002).

$$E_{RW} = \frac{R_{irrev}}{R_{irrev} + R_{irrecov}} * 100 \quad \text{Ec. (16).}$$

Donde R_{irrev} es la resistencia irreversible y $R_{irrecov}$ es la resistencia irrecuperable de la membrana, expresadas en [m^{-1}].

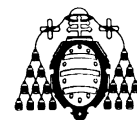
2.5. Microscopía electrónica de barrido – espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

La microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de energía dispersiva (EDX) es una técnica que proporciona información morfológica, estructural y composicional de las muestras. Esta técnica se fundamenta en el bombardeo de un haz de electrones



(formados mediante un filamento) sobre la superficie de la muestra, generando una serie de señales que se registran en los diferentes detectores del equipo. Dichas señales generan una imagen que refleja las características superficiales del material analizado. Este equipo puede proporcionar imágenes de alta resolución que permiten examinar características especialmente cercanas en la muestra a una alta magnificación (Clavijo, 2013). Tras el bombardeo del haz de electrones, los átomos (del material analizado) regresan al estado de equilibrio, para ello emiten fotones de rayos X. La energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor, debido a que la diferencia de energía entre orbitales aumenta a la vez que lo hace el peso atómico por el incremento de protones en el núcleo. Así, se puede relacionar cada valor de energía a un determinado elemento de la tabla periódica. Por lo tanto, utilizando un detector apropiado se puede establecer el elemento que produce determinada energía (análisis cualitativo) y la cantidad de energía de cada elemento debido al número de fotones emitidos (análisis cuantitativo) (Newbury & Ritchie, 2013).

La preparación de las muestras es un punto esencial para la aplicación efectiva y precisa de esta técnica, si bien es relativamente fácil se debe realizar adecuadamente para proporcionarle propiedades conductoras al material que se desea analizar. Para ello, se cubre con una capa fina de un metal conductor como por ejemplo el oro, platino o mezclas oro y paladio (Ipohorski & Bozzano, 2013). Las aplicaciones de la técnica SEM son muy variadas y de gran utilidad a nivel de investigación en áreas como la biología, geología, metalurgia, estudios de materiales, estudios ambientales, etc. Adicionalmente, esta técnica también es aplicada en medicina forense y en la industria para el control de calidad de fibras textiles (Girão, Caputo, & Ferro, 2017; Torres & Mora, 2010).



3. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos en el presente Trabajo Fin de Máster se han utilizado los materiales y seguido la metodología que se describe a continuación. Todos los experimentos necesarios se llevaron a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, así como también en la Planta Piloto “José Coca”, de la misma facultad.

3.1. Lodo activado

El lodo que se utilizó en los experimentos es un lodo secundario espesado por flotación procedente de la EDAR de Baiña, en Mieres (Asturias - España).

En primer lugar, se realizó la caracterización tanto del lodo de partida como del líquido (sobrenadante), encontrándose sus propiedades en la Tabla 4.

Tabla 4

Características iniciales del lodo utilizado en los experimentos.

Lodo activado		
Parámetro	Valor	Unidades
pH	6,94 ± 0,07	-
DQO	31 ± 1	g/L
Sobrenadante		
Parámetro	Valor	Unidades
Número de Color	0,10 ± 0,01	cm ⁻¹
pH	7,35 ± 0,09	-
DQO	26 ± 1	g O ₂ /L
TOC	0,79 ± 0,03	g C/L
Proteínas	1,10 ± 0,06	g/L
Ácidos Húmicos	0,89 ± 0,04	g/L
Carbohidratos	0,19 ± 0,01	g/L

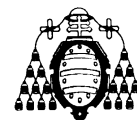
3.2. Oxidación húmeda

El proceso hidrotérmico de OH, que tiene por objetivo solubilizar el contenido intracelular para liberar las biomoléculas de interés, se llevó a cabo en un reactor discontinuo *Parr T316SS*. Su capacidad es de 1 L y cuenta con un agitador de turbina de seis paletas. El reactor está equipado con controladores para mantener constantes las condiciones de temperatura, presión, caudal de gas suministrado y velocidad del agitador. En la Figura 19, se muestra el equipo utilizado para la oxidación de los lodos activos. Para el tratamiento hidrotérmico mencionado se empleó oxígeno puro de calidad industrial (99,99%) de *AirLiquide*. Previo al suministro, dicho gas se acondicionó en un humidificador de 2 L. Por motivos de seguridad, tanto el humidificador como el reactor se cargaron hasta un 70% de su capacidad.



Figura 19. Reactor empleado en la oxidación de los lodos biológicos.

Las condiciones óptimas de operación del reactor para la obtención de biomoléculas de interés fueron seleccionadas en base a trabajos previos (Urrea, Collado, *et al.*, 2017b; Urrea, García, Collado, Oulego, & Díaz, 2017). Dichas condiciones fueron:



- Temperatura: 160 °C.
- Presión: 40 bar.
- Flujo de gas: 1200 ml/min.
- Agitación: 300 rpm
- Tiempo: 80 min

Tras la OH, el lodo oxidado se centrifugó a 10000 g (16 °C, 20 min), empleando una centrífuga *Kubota 6500*. El sobrenadante se almacenó a 4 °C para los experimentos posteriores.

3.3. Caracterización del lodo oxidado

Los principales parámetros del lodo oxidado se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5
Características del lodo oxidado.

Parámetro	Valor	Unidades
Número de Color	2,07 ± 0,06	cm ⁻¹
pH	4,03 ± 0,03	-
DQO	26 ± 1	g O ₂ /L
TOC	14,87 ± 0,08	g C/L
Proteínas	6,1 ± 0,3	g/L
Ácidos Húmicos	4,7 ± 0,2	g/L
Carbohidratos	1,96 ± 0,08	g/L

3.4. Experimentos de filtración

Todos los experimentos de ultrafiltración se llevaron a cabo utilizando un sistema fabricado y ensamblado localmente (Figura 20). Este sistema cuenta con un tanque para la alimentación, donde se almacena la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados. El tanque dispone de un termómetro para medir la temperatura de la alimentación. La temperatura del tanque se controla mediante un encamisado de agua conectado a un baño calefactor. El bombeo de la alimentación se realizó mediante una bomba peristáltica Masterflex I/P 7591-55 (Cole-Parmer, EE.UU.) equipada con un cabezal Easyload Masterflex I/P 77601-10 (Cole-Parmer, EE.UU.). El sistema está equipado con

manómetros y válvulas en la línea de flujo antes y después del módulo de ultrafiltración para medir y establecer el valor de la TMP.



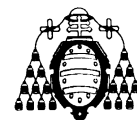
Figura 20. Montaje experimental del sistema de UF.

Para llevar a cabo los experimentos de UF, se utilizaron dos membranas cerámicas tubulares ZrO_2-TiO_2 (TAMI Industries) con distinto umbral de corte para poder analizar el fraccionamiento de las biomoléculas de interés. Adicionalmente, se utilizó una membrana polimérica tubular de polietersulfona (BERGHOF Membranes). Las características de las membranas se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6

Características de las membranas utilizadas en los experimentos de UF.

Tamaño de corte (kDa)	Material	Longitud (m)	Diámetro interno (m)	Área (m ²)
150	ZrO_2-TiO_2	0,604	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$
15	ZrO_2-TiO_2	0,604	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$
100	Polietersulfona	0,604	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$



Los experimentos se realizaron en flujo cruzado, tanto con RT, como con RP. Las condiciones de operación de los mismos se presentan en la Tabla 7.

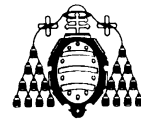
Tabla 7
Experimentos de UF y sus condiciones de operación.

Experimento	Tipo de membrana	Tamaño de corte (kDa)	Modo de operación	Temperatura (°C)	TMP (bar)
1	Cerámica	150	RT	50	1,5
2	Cerámica	150	RP	50	1,5
3 ^a	Cerámica	15	RT	50	1,5
4	Polimérica	100	RT	50	1,5

^a Se utilizó el permeado recuperado del experimento 2.

En la filtración con RT tanto el retenido como el permeado es constantemente recirculado al tanque de alimentación, por lo tanto, estos experimentos brindan información sobre la evolución del flujo y la selectividad de la membrana frente al tiempo de operación. Mientras que, en la RP únicamente el retenido es recirculado al tanque de alimentación, por lo que la disolución se concentra con el paso del tiempo. Este tipo de experimentos, permiten obtener información del rendimiento de la operación frente al ratio de concentración de la alimentación, lo que permite decidir a qué ratios resulta interesante trabajar.

Antes de cada experimento, el flujo de las membranas fue caracterizado con agua destilada bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que los experimentos posteriores. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 8.

**Tabla 8**

Valores de la caracterización de las membranas.

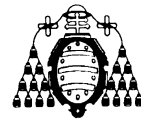
Experimento	Flujo de permeado (L/m ² ·h)	Flujo de retenido (L/m ² ·h)
1	389,26	7951,94
2	435,25	7642,66
3	308,02	10725,73
4	919,82	2746,19

Durante cada experimento se midió el flujo de permeado a lo largo del tiempo. Asimismo, se tomaron las muestras de la corriente de permeado y de retenido periódicamente para los análisis posteriores (parámetros físico-químicos y biomoléculas).

3.5. Limpieza de la membrana

Los ciclos de limpieza de las membranas se realizaron antes de los experimentos y al finalizar cada uno de ellos con el objetivo de recuperar el flujo inicial. Las condiciones a las que se realiza este proceso fueron equivalentes a las de operación. Un ciclo de limpieza, para las membranas cerámicas, está compuesto de las siguientes etapas:

- i. Enjuague con agua de la red pública.
- ii. Limpieza química básica con una disolución de detergente *Divos 124* de la marca *Diversey* a una concentración de 0,5 %.
- iii. Aclarado con agua de la red pública.
- iv. Limpieza química ácida con una disolución de ácido *Pascal VA5* de la marca *Diversey*, a una concentración de 0,5 %.
- v. Aclarado con agua de la red pública.
- vi. Aclarado con agua destilada hasta que el agua de las corrientes de permeado y retenido tengan un pH igual al del agua destilada.



Para la membrana polimérica se cumplió con el mismo ciclo de limpieza antes descrito. Sin embargo, para la limpieza química básica se utilizó una disolución de hidróxido de sodio y para la limpieza química ácida se empleó una disolución de ácido nítrico.

Se considera que la membrana se encuentra en condiciones óptimas, si el flujo de permeado es como mínimo un 90% del inicial. En caso de que este parámetro sea inferior se debe realizar un nuevo ciclo de limpieza (Collado *et al.*, 2020).

3.6. Modelización del ensuciamiento

Se realizó una modelización con el objetivo de ajustar los datos experimentales a un mecanismo de ensuciamiento dominante durante la operación de UF. La modelización se llevó a cabo por medio de la herramienta *Solver* de *Microsoft Office Excel* en función de las ecuaciones comentadas en el apartado 2.4.5.2. (Ec. 9, Ec. 10, Ec. 11 y Ec. 12).

La curva de cada mecanismo de ensuciamiento varía en función de la expresión matemática y su correspondiente constante característica de cada mecanismo. Por ello, el ajuste se realizó mediante la minimización de la suma de los residuos al cuadrado (SRC) variando el valor de dicha constante. El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que presenta una menor SRC.

3.7. Microscopía electrónica de barrido – espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

Para la determinación de la microestructura de la membrana polimérica y de las partículas/agentes ensuciantes, así como para el análisis de dispersión de rayos X, se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-6610LV con una aceleración de voltaje de 20 kV. Previo al análisis de SEM las muestras fueron recubiertas con una capa fina de oro.

3.8. Métodos analíticos

3.8.1. pH

Las medidas del pH se realizaron con un pH-metro *Crison BASIC 20+* (Figura 21).



Figura 21. pH-metro utilizado en los análisis.

3.8.2. Color

Para la medida del color, se cuantifica el coeficiente de absorbancia espectral (CAE) de cada muestra a tres diferentes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm. Los CAE se definen como la relación de los valores de la absorbancia respectiva sobre el espesor de la celda. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Helios Alpha UV-vis (Thermo Fisher Scientific, USA.) (Figura 22). Posteriormente, con los datos obtenidos se calculó el Número de Color (NC), según la siguiente ecuación (Ec. 17) (Tizaoui, Bouselmi, Mansouri, & Ghrabi, 2007).

$$NC = \frac{CAE_{436}^2 + CAE_{525}^2 + CAE_{620}^2}{CAE_{436} + CAE_{525} + CAE_{620}} \quad \text{Ec. (17).}$$

Donde CAE_{436} , CAE_{525} Y CAE_{620} , son los coeficientes de absorción espectral medidos a 436 nm, 525 nm y 620 nm respectivamente. Tanto NC como CAE tienen unidades de $[\text{cm}^{-1}]$.



Figura 22. Espectrofotómetro utilizado en los análisis de color.

3.8.3. Carbohidratos

Para la determinación de carbohidratos se utilizó el método fenol – ácido sulfúrico de Dubois *et al.* (1956). Este método se basa en la descomposición de los polisacáridos y oligosacáridos por acción del calor y la adición del ácido. Concretamente, las pentosas se deshidratan a furfural y las hexosas a hidroxi-metil-furfural, dichos compuestos al reaccionar con el fenol facilitan la formación de complejos que permiten la coloración de la solución y en consecuencia la cuantificación por espectrofotometría (López, Taramuel, Arboleda, Segura, & Restrepo, 2017).

La absorbancia se midió a 492 nm utilizando un espectrofotómetro Helios Alpha UV-vis (Thermo Fisher Scientific, USA.). La recta de calibrado se realizó con D-glucosa como patrón. En la Figura 23, se muestra una fotografía a modo de ejemplo de un análisis de carbohidratos.

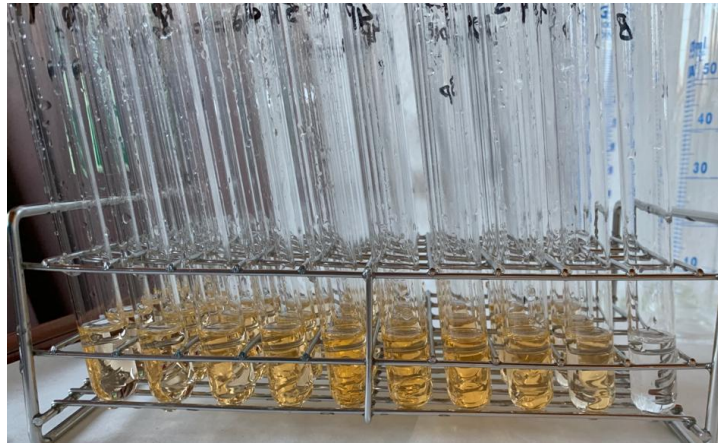


Figura 23. Análisis de carbohidratos.

3.8.4. Proteínas y ácidos húmicos

Para la cuantificación de las proteínas y AH se aplicó el método de Lowry *et al.* (1951) modificado. Dicho método se basa en la medida de la absorbancia en presencia (ABS_{total}) y en ausencia (ABS_{ciega}) de sulfato de cobre ($CuSO_4$). Debido a las interferencias mutuas entre las proteínas y los AH que pueden existir, las absorbancias se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Ec. 18 y Ec. 19) (Frolund, Griebe, & Nielsen, 1995).

$$ABS_{(Proteína)} = [1,25 * (ABS_{total} - ABS_{ciega})] \quad \text{Ec. (18).}$$

$$ABS_{(AH)} = [ABS_{ciega} - (0,2 * ABS_{Proteína})] \quad \text{Ec. (19).}$$

De forma resumida, este método consta de dos etapas. En la primera, los iones Cu^{2+} , en medio alcalino, se unen a las proteínas formando complejos con los átomos de nitrógeno de los enlaces peptídicos. Adicionalmente, la estructura tridimensional de la proteína se desdobra y los residuos fenólicos de tirosina quedan expuestos. En la segunda etapa, se da la reducción del reactivo de Folin-Ciocalteu por los grupos fenólicos de los residuos de tirosina (presente en la mayoría de proteínas), en esta etapa el cobre actúa como catalizador. El reactivo Folin-Ciocalteu pasa de color amarillo a azul intenso al ser reducido por los grupos fenólicos.

Los valores de absorbancia se midieron a 580 nm utilizando un espectrofotómetro Helios Alpha UV-vis (Thermo Fisher Scientific, USA.). Las rectas de calibrado correspondientes se realizaron con albúmina de suero bovino y ácido húmico comercial (Sigma Aldrich) como patrones para cada caso. A continuación, se presentan fotografías a modo de ejemplo del análisis de proteínas y AH.

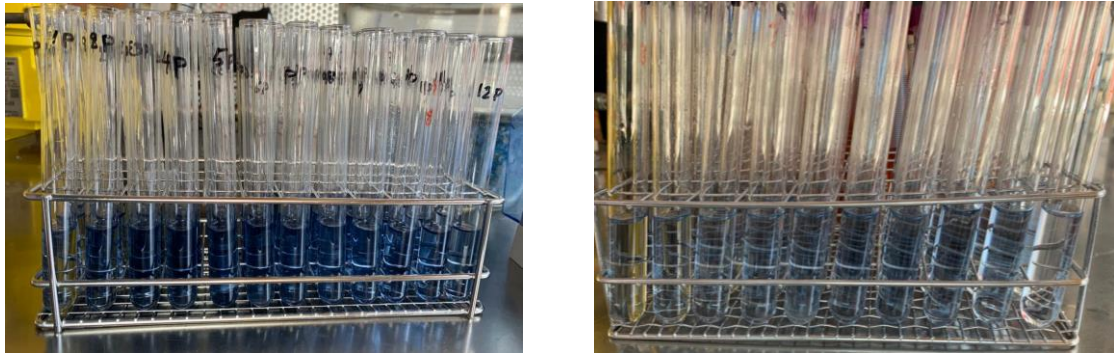


Figura 24. Análisis de proteínas (izquierda) y AH (derecha).

3.8.5. Demanda química de oxígeno

Para la determinación de la DQO se utilizó el método colorimétrico del dicromato de potasio, cuyo fundamento es la oxidación de las moléculas orgánicas presentes en la muestra mediante un compuesto fuertemente oxidante, midiendo la cantidad de oxígeno requerido para dicho fin en función a la cantidad de dicromato consumido (Baird, Eaton, Rice, & Bridgewater, 2017). Para la reacción se utilizó un digestor a 150 °C durante dos horas. La medida de la absorbancia se realizó a 600 nm en un espectrofotómetro HACH DR/2500 (Hach Company, USA) (Figura 25). La recta de calibración se elaboró utilizando ftalato de potasio como reactivo patrón. En la Figura 26, se muestra una fotografía a modo de ejemplo de un análisis de la DQO.



Figura 25. Espectrofotómetro utilizado para la determinación de la DQO.

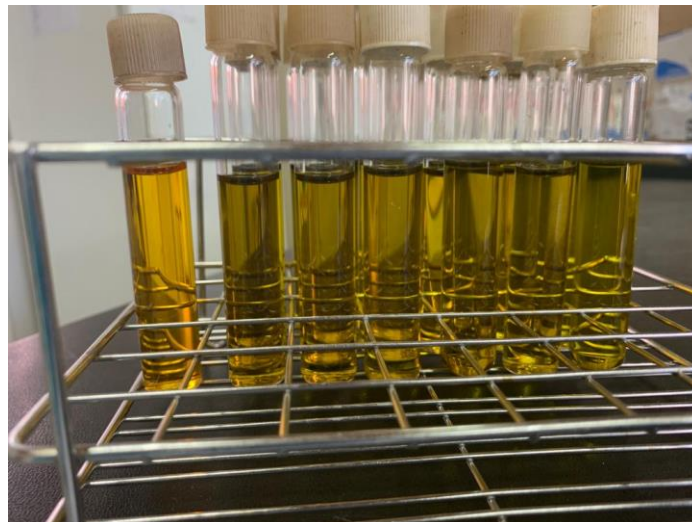


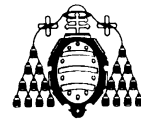
Figura 26. Análisis de la DQO.

3.8.6. Carbono orgánico total

La cuantificación del TOC se obtiene por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico (Baird *et al.*, 2017). Para las mediciones se utilizó el equipo *Shimadzu TOC-V CSH* que se presenta en la Figura 27.



Figura 27. Equipo utilizado para la cuantificación del TOC.



4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Experimentos de ultrafiltración

4.1.1. Recirculación total

La UF, operando en modo de RT, se llevó a cabo con tres membranas distintas. Así, se emplearon dos membranas cerámicas con tamaños de poro de 150 kDa y de 15 kDa y una de tipo polimérico con tamaño de poro de 100 kDa. En la Figura 28(a) y 28(b), se muestra la evolución del flujo normalizado frente al tiempo para las membranas cerámicas de 150 kDa y de 15 kDa, respectivamente.

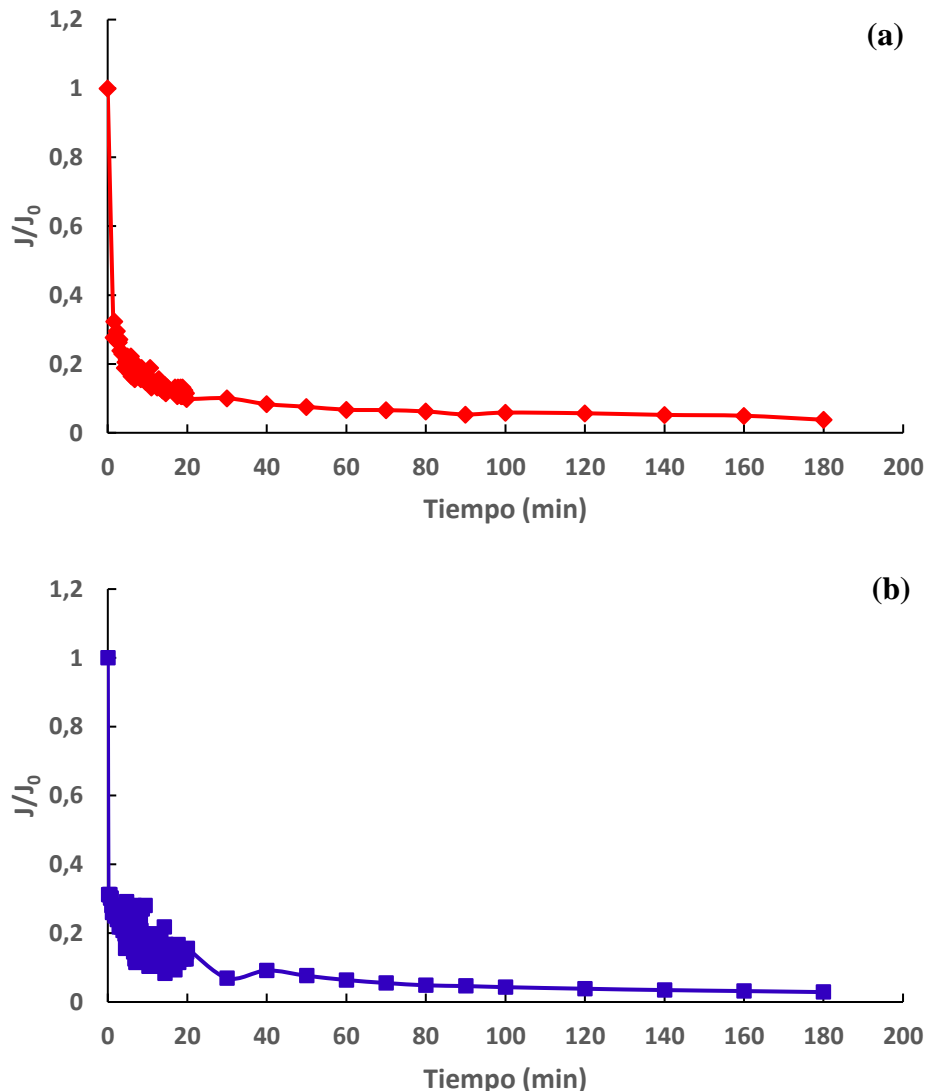


Figura 28. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa (a) y membrana cerámica de 15 kDa (b).

En la Figura 29, se muestra la evolución del flujo normalizado frente al tiempo para la membrana polimérica de 100 kDa.

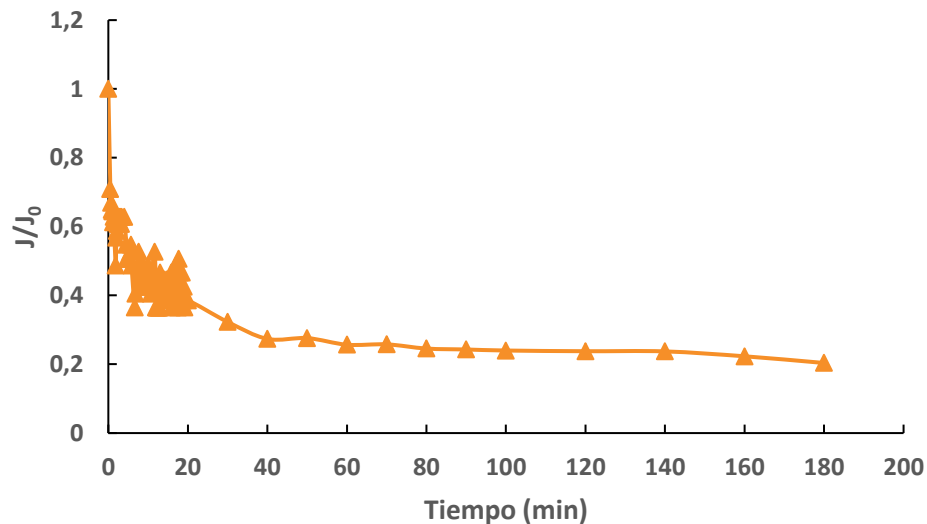
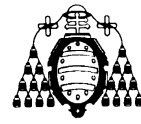


Figura 29. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.

En base a los resultados obtenidos para los tres experimentos en modo de RT, cabe indicar que el flujo disminuyó rápidamente durante los primeros 20 minutos de operación. Tras dicho descenso, los valores se mantuvieron aproximadamente constantes hasta los 180 minutos. Según lo indicado por algunos autores, este descenso drástico del flujo, observado durante los primeros minutos de filtración, pueden ser debido a la rápida acumulación de una primera capa de suciedad sobre la superficie de la membrana, la cual es delgada pero resistente a la transferencia de masa debido a su baja porosidad. Después de esa etapa, la estructura de las capas recién formadas es menos compacta, lo que indica la existencia de un gradiente de porosidad a través del grosor de la torta (Rosas, Collado, Gutiérrez, & Díaz, 2014; Tarabara, Koyuncu, & Wiesner, 2004).

Por otra parte, se observó que en el experimento con la membrana cerámica de 150 kDa el flujo normalizado al final es de 0,04 y en el experimento con la membrana cerámica de 15 kDa es de 0,03. Estos resultados corresponden a reducciones en la permeabilidad final del 96 y 97%, respectivamente. Para el caso de la membrana polimérica de 100 kDa el flujo normalizado al final del experimento fue de 0,20, que



corresponde a una reducción de permeabilidad del 80%. Por tanto, la membrana polimérica presentó una mayor permeabilidad que las membranas cerámicas, observándose dicho comportamiento aún en el caso de la membrana cerámica con un mayor tamaño de poro (150 kDa).

4.1.2. Recirculación parcial

La UF operando en modo de RP se realizó con la membrana cerámica de 150 kDa. En la Figura 30, se muestra la evolución del flujo normalizado frente al VCR. En este experimento, se observó que el flujo disminuyó rápidamente hasta un VCR de 1,09. El valor final del flujo normalizado cuando se alcanzó un VCR de 2,06 fue de 0,05. Este resultado se corresponde con una reducción del 95% de la permeabilidad. El valor final del VCR se alcanzó tras 4,33 horas de experimento.

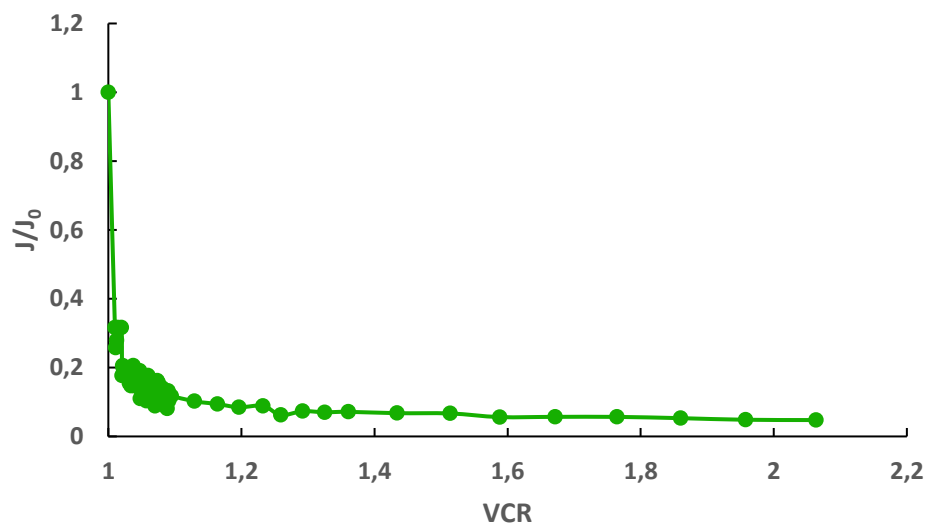
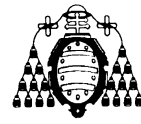


Figura 30. Flujo normalizado (J/J_0) de la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.

Al comparar los experimentos realizados en el presente trabajo, se puede indicar que la reducción en la permeabilidad de las membranas cerámicas fue muy semejante tanto en recirculación total como en recirculación parcial, mientras que la membrana polimérica fue la que presentó una menor pérdida de permeabilidad. Sin embargo, para un análisis completo se deben comparar las retenciones que se alcanzan con cada membrana y en cada modo de operación.



4.2. Mecanismos de ensuciamiento

Para los experimentos de UF, se realizó una modelización para conocer el mecanismo de ensuciamiento al que mejor se ajustan los datos experimentales.

En la Figura 31, se muestran los resultados de la evolución del flujo de permeado y sus ajustes a los cuatro mecanismos simples de ensuciamiento para el experimento con la membrana cerámica de 150 kDa en RT. La permeabilidad inicial de la membrana fue de 391,18 L/m²·h. Durante los primeros minutos, esta permeabilidad disminuyó rápidamente, llegando a valores constantes alrededor de 24,20 L/m²·h después de 60 minutos de filtración. En este caso, se evidencia que los resultados se ajustaron perfectamente al mecanismo de ensuciamiento de torta de filtración. En los primeros 20 minutos los datos obtenidos marcaron la tendencia del mecanismo, el cual se afianzó a medida que avanzó la operación de filtración. Adicionalmente, en la Tabla 9, se presentan las respectivas constantes y las SRC para cada mecanismo.

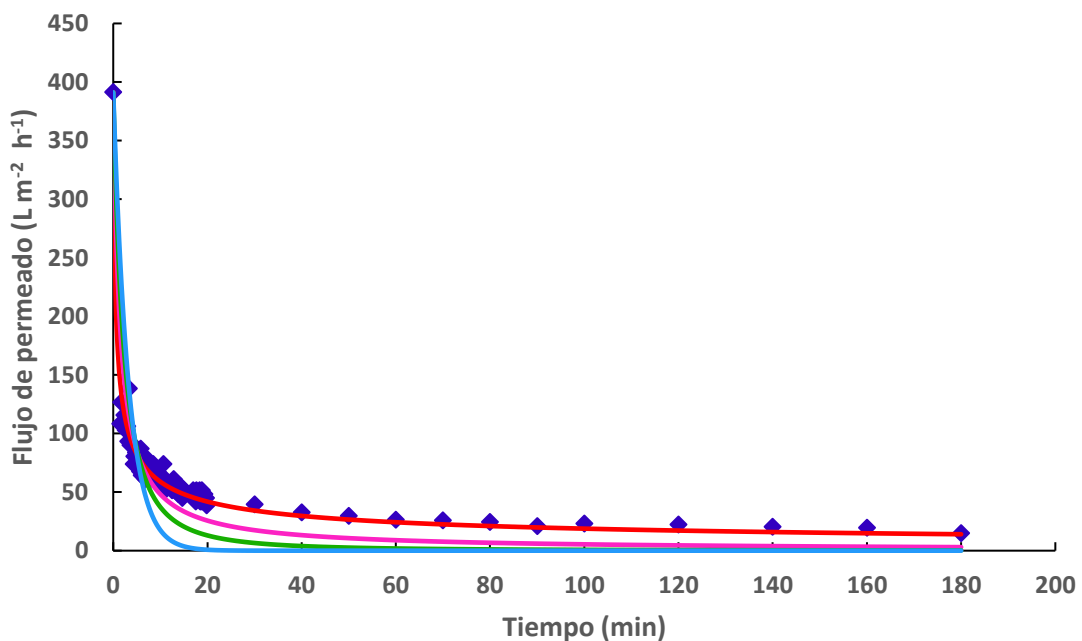
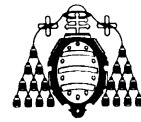


Figura 31. Evolución del flujo de permeado (♦) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).

**Tabla 9**

Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 150 kDa en RT.

Mecanismo de ensuciamiento	Constante	Unidades	SRC
Torta de filtración	6,53	[h·L ⁻²]	5368,77
Bloqueo parcial de poros	9,60	[L ⁻¹]	35018,31
Bloqueo interno de poros	12,74	[(L·h) ^{-1/2}]	85487,45
Bloqueo completo de poros	0,05	[m ² ·L ⁻¹]	180209,99

En base a los resultados obtenidos, el modelo de ensuciamiento que mejor se ajustó a la operación con la membrana de 150 kDa en RT fue el de torta de filtración, ya que presentó la menor SRC (5368,77).

En la Figura 32, se presentan los resultados de la evolución del flujo de permeado y los ajustes a los cuatro mecanismos de ensuciamiento para el experimento con la membrana cerámica de 15 kDa en RT. La permeabilidad inicial de la membrana fue de 311,18 L/m²·h. Una vez iniciada la filtración, dicha permeabilidad también disminuyó rápidamente, llegando a valores constantes de alrededor de 19,90 L/m²·h después de 60 minutos de filtración. Además, en la Tabla 10, se detallan las constantes para cada mecanismo y las correspondientes SRC.

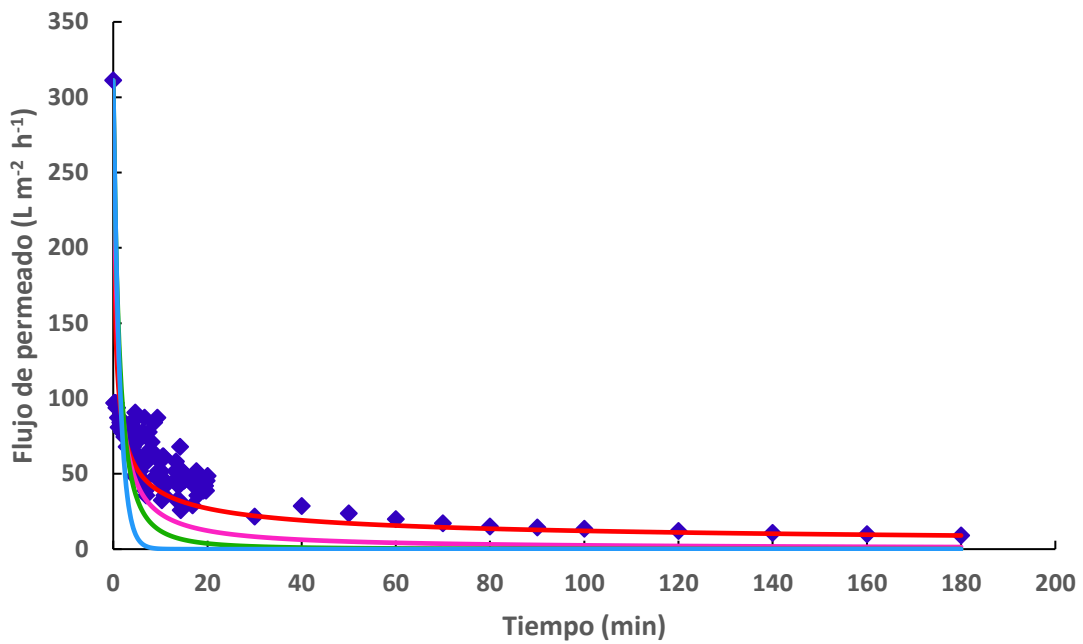
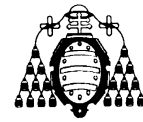


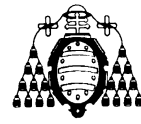
Figura 32. Evolución del flujo de permeado (♦) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).

Tabla 10

Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 15 kDa en RT.

Mecanismo de ensuciamiento	Constante	Unidades	SRC
Torta de filtración	15,71	[h·L ⁻²]	53564,02
Bloqueo parcial de poros	20,62	[L ⁻¹]	139278,05
Bloqueo interno de poros	25,82	[(L·h) ^{-1/2}]	218040,85
Bloqueo completo de poros	0,14	[m ² ·L ⁻¹]	310501,56

En el experimento con la membrana cerámica de 15 kDa en RT se observó que los resultados de nuevo se ajustaron al mecanismo de torta de filtración, cuyo valor de SRC también resultó ser el menor (53564,02). Para este caso, los datos en los primeros 20 minutos se encontraron algo más dispersos que para la membrana cerámica de 150 kDa, sin embargo, a medida que transcurrió la filtración se ajustaron claramente a dicho mecanismo de ensuciamiento.



En la Figura 33, se aprecia la evolución del flujo de permeado y los ajustes a los cuatro mecanismos de ensuciamiento para la operación en RT con la membrana polimérica de 100 kDa. El flujo inicial de permeado fue de 927,48 L/m²·h. Tras los primeros minutos de operación, este flujo disminuyó, llegando a valores constantes de alrededor de 238,11 L/m²·h después de 60 minutos de filtración.

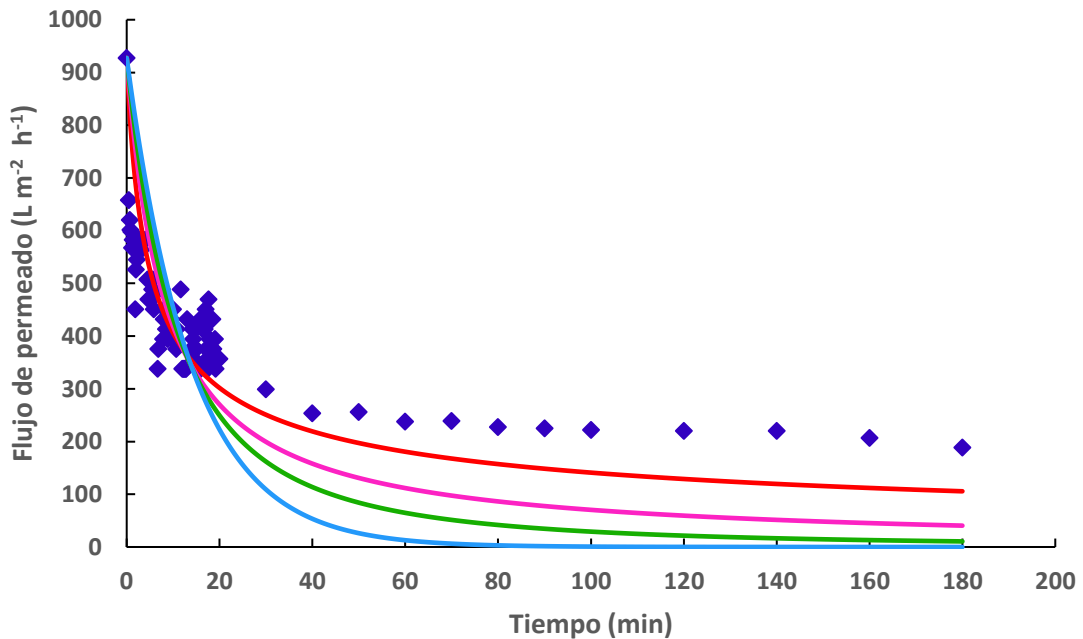


Figura 33. Evolución del flujo de permeado (♦) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).

En este caso, los datos obtenidos durante los primeros 20 minutos parece que siguen la tendencia del mecanismo de torta de filtración, sin embargo, a partir de los 30 minutos y hasta finalizar la operación se observa un desfase con respecto a dicho mecanismo. Este desfase está claramente relacionado con la poca reducción en la permeabilidad de la membrana polimérica frente a la de las membranas cerámicas. En la Tabla 11, se indican las constantes para cada mecanismo y las correspondientes SRC. El mecanismo al que mejor se ajustó la operación con la membrana polimérica, de acuerdo con el valor SRC (642291,51), es el de torta de filtración.

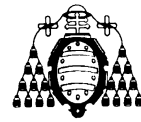


Tabla 11

Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana polimérica de 100 kDa en RT.

Mecanismo de ensuciamiento	Constante	Unidades	SCR
Torta de filtración	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$[h \cdot L^{-2}]$	642291,51
Bloqueo parcial de poros	$4,03 \cdot 10^{-1}$	$[L^{-1}]$	1246077,09
Bloqueo interno de poros	1,31	$[(L \cdot h)^{-1/2}]$	1721524,97
Bloqueo completo de poros	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$[m^2 \cdot L^{-1}]$	2305366,64

La Figura 34 muestra la evolución del flujo de permeado y los ajustes a los cuatro mecanismos de ensuciamiento para la operación con la membrana cerámica de 150 kDa en RP. La permeabilidad inicial de la membrana fue de 436,41 L/m²·h, alcanzando valores constantes alrededor de 38,77 L/m²·h tras 60 minutos de operación. A la vista de los resultados obtenidos, los datos se ajustan a lo largo de todo el experimento al modelo de torta de filtración. Asimismo, el valor de SRC (14629,04) del mencionado mecanismo resultó ser el más bajo.

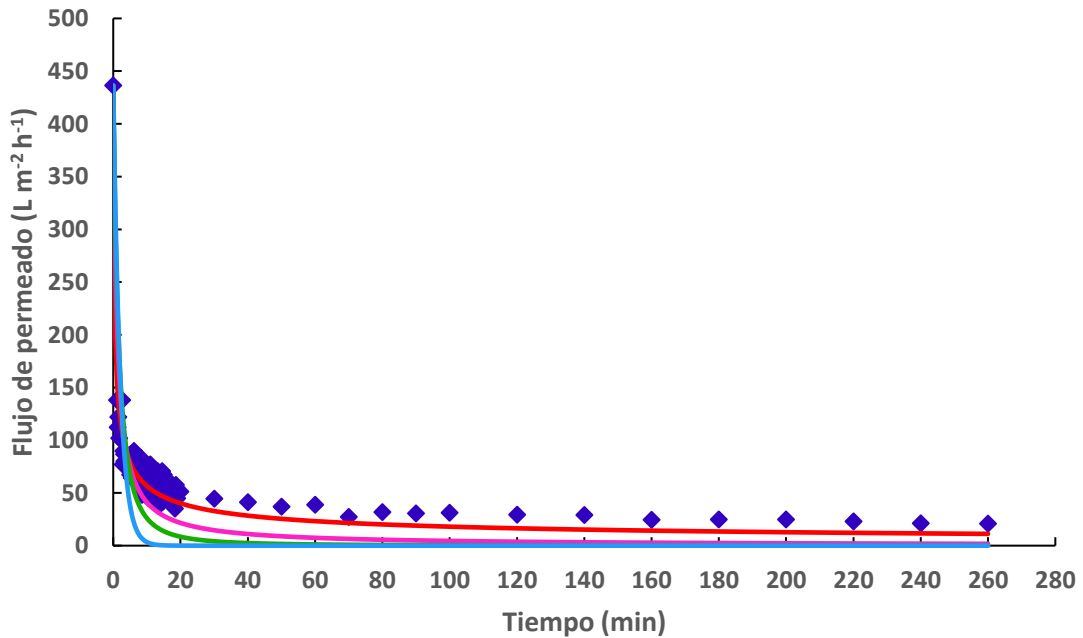
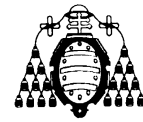


Figura 34. Evolución del flujo de permeado (♦) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa. Modelos de ensuciamiento de torta de filtración (—), bloqueo parcial de poros (—), bloqueo interno de poros (—) y bloqueo completo de poros (—).



En la Tabla 12, se indican las constantes para cada mecanismo y las SRC para el experimento en RP con la membrana cerámica de 150 kDa.

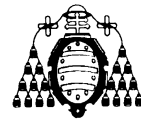
Tabla 12

Parámetros de ajuste para cada mecanismo de ensuciamiento en la UF con membrana cerámica de 150 kDa en RP.

Mecanismo de ensuciamiento	Constante	Unidades	SCR
Torta de filtración	7,12	[h·L ⁻²]	14629,04
Bloqueo parcial de poros	11,61	[L ⁻¹]	64170,27
Bloqueo interno de poros	16,64	[(L·h) ^{-1/2}]	135037,21
Bloqueo completo de poros	0,07	[m ² ·L ⁻¹]	243019,75

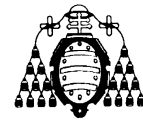
En base a los resultados obtenidos, el modelo de ensuciamiento predominante durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados, tanto para membranas cerámicas como poliméricas, correspondió a la formación de torta de filtración. Esto indica que la acumulación de partículas se produjo en la superficie de la membrana en una torta permeable de espesor creciente hasta alcanzar un valor límite. Según este mecanismo, la evolución de los flujos de permeado mostrados en las Figuras 31, 32, 33 y 34 podrían explicarse de la siguiente manera: la primera fase de disminución del flujo observada durante los primeros segundos o minutos de operación se debe principalmente a la PC. La segunda fase de disminución del flujo es más lenta y se atribuye a la formación de una capa superficial completa sobre la monocapa inicial. La tercera fase representa un período de estado cuasi-estacionario, en el que la disminución del flujo ocurre lentamente, y puede deberse a la consolidación de la capa de ensuciamiento debido al equilibrio entre la acumulación de partículas en la torta y su eliminación debido al esfuerzo cortante causado por el flujo cruzado (Pirbazari, Ravindran, Badriyha, & Kim, 1996).

La aparición de este mecanismo de ensuciamiento plantea implicaciones operativas. Cuando se trabaja con una corriente no contaminante, se supone una relación lineal entre TMP aplicada y el flujo. No obstante, si las partículas/agentes ensuciantes presentes en la corriente son más grandes que el tamaño de poro de la membrana se forma una torta en



la superficie de la membrana. Este fenómeno ocurre más drásticamente cuando se aplican presiones más altas, comprimiendo la torta de incrustación y minimizando el flujo de permeado (Said, Ahmad, Mohammad, Mohd, & Sheikh Abdullah, 2015). En estos casos, se ha mencionado que los números de Reynolds altos son favorables para mejorar el flujo al que se le ha aplicado presión, lo que hace posible minimizar la capa de incrustación al aumentar la cizalladura en la superficie de la membrana (Rezaei, Ashtiani, & Fouladitajar, 2011).

Generalmente, las materias orgánicas disueltas incluyendo SH, proteínas y polisacáridos han sido reportados como los principales contaminantes que bloquean los poros de las membranas y reducen el flujo de permeado (F. Xiao, Xiao, Zhang, & Wang, 2013). Sin embargo, varios investigadores han sugerido que la fracción de SH es el contaminante clave que controla la tasa y extensión de ensuciamiento debido a su alto potencial de incrustación (Son, Kim, Jung, Jo, & Choi, 2017). Si se supone la formación de una capa de ensuciamiento externo, como lo sugieren los modelos de ensuciamiento anteriores, parece razonable suponer que los AH se retienen principalmente en la superficie de la membrana. Cabe destacar que las interacciones entre los AH (así como otras materias orgánicas) y la membrana son de naturaleza hidrófoba (Guan *et al.*, 2018; Kim, Shon, Sharma, & Cho, 2011), y por lo tanto, una alta fuerza iónica de la corriente fomenta el ensuciamiento de la membrana causado por el AH (Alresheedi, Barbeau, & Basu, 2019; Yuan & Zydney, 2000). En el presente estudio, las interacciones entre el AH depositado y otros biopolímeros en la corriente pueden generar una torta de incrustación más gruesa y menos permeable. De acuerdo a esto, Jermann *et al.* (2007) observó que los AH podrían actuar como un puente entre el alginato y la membrana, dando como resultado una capa de suciedad más estable y menos reversible. Por otra parte, la interacción de los AH con los polisacáridos y proteínas son fundamentales en el ensuciamiento de las membranas durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados (F. Xiao *et al.*, 2013). Finalmente, de acuerdo a lo observado por Arabi & Nakhla (2008) otro factor que presenta gran impacto en el ensuciamiento de las membranas es la relación proteínas/carbohidratos. En este sentido, la tasa de ensuciamiento de la membrana se incrementa al aumentar la relación proteínas/carbohidratos.



4.3. Modelo de resistencias en serie

Las resistencias de ensuciamiento obtenidas durante los experimentos de UF se muestran en la Figura 35. La R_{tot} para la operación con la membrana cerámica de 150 kDa en RT fue de $4,78 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$, mientras que para la membrana cerámica de 15 kDa en RT fue de $1,11 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$. Este comportamiento es lógico ya que la membrana con menor tamaño de poro retiene mayor cantidad de partículas que se van acumulando en su superficie y, por tanto, la resistencia total aumenta. En ambos casos, la resistencia que contribuye mayoritariamente es la R_{rev} , que tiene un valor de $2,92 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ para el caso de la membrana de 150 kDa en RT y de $8,36 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ para la membrana de 15 kDa en RT. En este sentido también es interesante indicar que las R_m fueron de $2,28 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y de $3,19 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ para las membranas de 150 kDa (RT) y 15 kDa (RT), respectivamente. Estos datos son coherentes al tener en cuenta que la membrana con menor tamaño de poro ejerce una mayor resistencia.

Por otra parte, al comparar los dos modos de operación (RT y RP), para la membrana cerámica de 150 kDa, se observó que la R_{tot} para la operación en RP es mayor ($6,75 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$). Además, el valor de R_{rev} en la operación en RP ($4,82 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$) resultó ser aproximadamente el doble que el de R_{rev} en modo RT ($2,92 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$), lo cual es debido al aumento gradual en la concentración de la alimentación.

Para el experimento con la membrana polimérica, la R_{tot} fue de $5,26 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, y la R_m fue de $1,07 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Estas bajas resistencias en comparación con las de las membranas cerámicas eran previsibles al analizar los datos de permeabilidad comentados con anterioridad. Lógicamente, si existe una baja resistencia total, el flujo de permeado no disminuirá drásticamente como sucede en los otros casos analizados. Con la membrana polimérica se observó que las resistencias predominantes son la R_m y la R_{rev} .

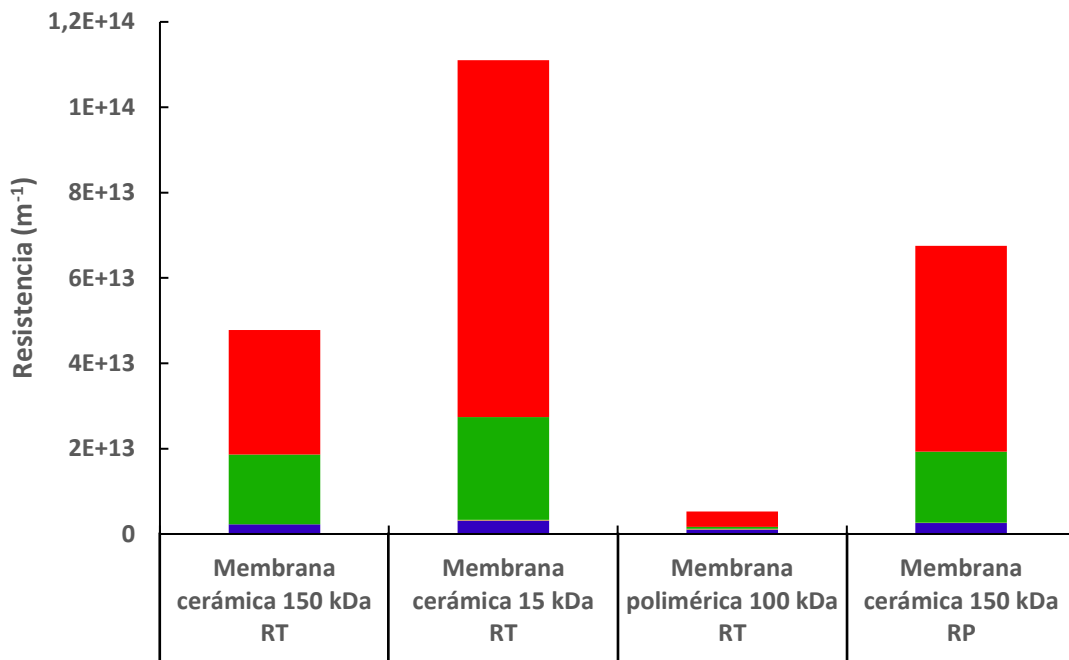
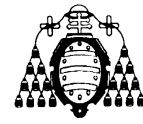
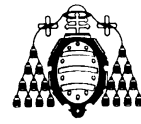


Figura 35. Resistencias al ensuciamiento obtenidas durante los experimentos de UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: R_m (■), R_{rev} (■), R_{irrev} (■) y $R_{irrecov}$ (■).

Usando el MRS (Figura 35), se puede deducir que la principal contribución a la resistencia total se debió a las incrustaciones reversibles, que representan el 61% para la membrana cerámica de 150 kDa (RT), el 75% para la membrana cerámica de 15 kDa (RT), el 68% para la membrana polimérica de 100 kDa (RT) y el 71% para la membrana cerámica de 150 kDa (RP).

Considerando que el ensuciamiento reversible está ampliamente asociado con la resistencia de la capa de torta (también conocida como ensuciamiento externo), mientras que, el irreversible tiene que ver con la resistencia al ensuciamiento de los poros (o ensuciamiento interno), los resultados muestran que la causa principal de la disminución de la permeabilidad durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados es el ensuciamiento externo, siendo mayor en la membrana de 15 kDa en la operación con RT. Este hecho implica que las permeabilidades iniciales de las membranas pueden recuperarse fácilmente en una alta proporción después de la UF mediante relajación de la membrana, retrolavado u otras técnicas de limpieza física (Kraume, Wedi, Schaller, Iversen, & Drews, 2009).



Finalmente, los valores bajos de $R_{irrecov}$, en todos los experimentos, unidos a la recuperación de más del 95% de la permeabilidad inicial después de la limpieza, sugiere una larga vida útil de las membranas en la operación con la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados. Si la secuencia de filtración (filtración seguida de limpieza física) no resulta en la recuperación completa de la permeabilidad de la membrana, se necesita una fase de limpieza química, que debe optimizarse para maximizar la rentabilidad de la operación.

4.4. Microscopía electrónica de barrido – espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

Mediante la técnica SEM se determinó la microestructura de la membrana polimérica y los correspondientes agentes ensuciantes tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados.

En la Figura 36, se presentan las imágenes de la microestructura de la membrana polimérica limpia, previamente a su empleo en la operación de UF. Las magnificaciones utilizadas fueron $\times 500$, $\times 5000$, $\times 15000$ y $\times 30000$. Como era esperado, en la membrana no se observaron agentes ensuciantes. Se debe tener en cuenta que las fracturas que se aprecian en las imágenes no constituyen los poros de la membrana, son debidas a inconvenientes en la preparación de la muestra. En la Figura 36 (d) se señala en color rojo los pequeños poros de dicha membrana.

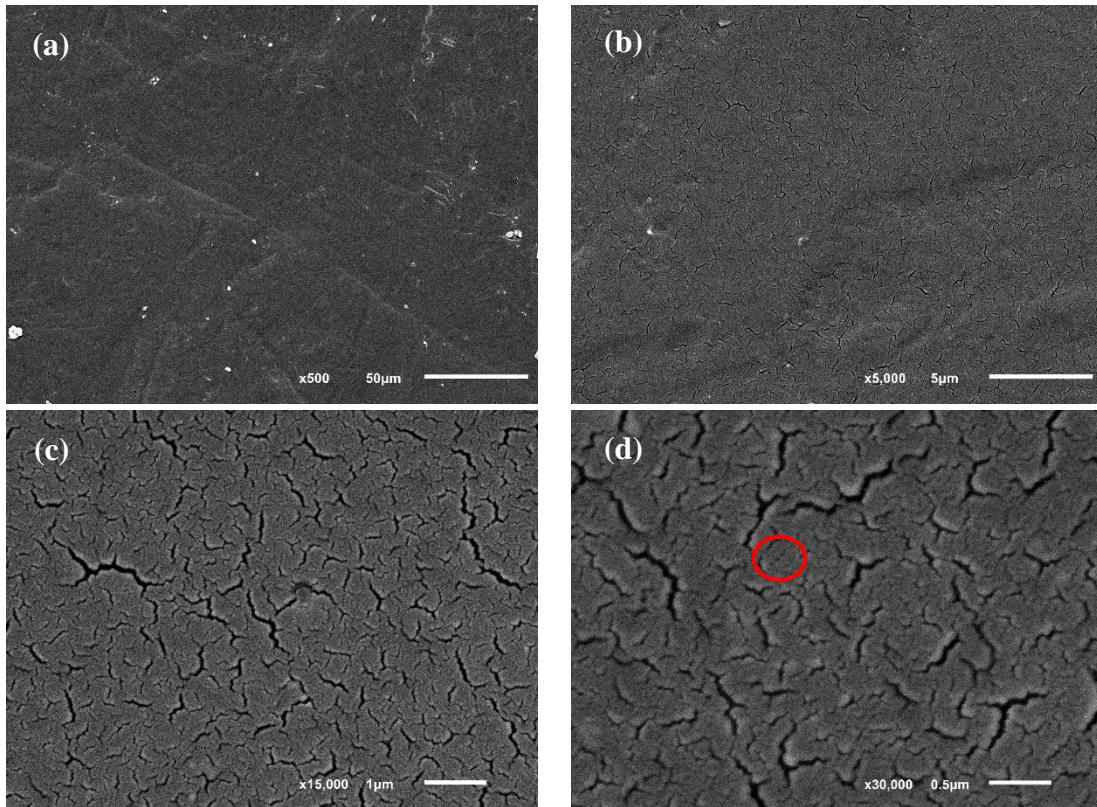


Figura 36. Imágenes de SEM de la membrana polimérica limpia previo a la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 5000$, (c) magnificación $\times 15000$, (d) magnificación $\times 30000$.

En la Figura 37, se muestran las imágenes de la microestructura de la membrana polimérica y los agentes ensuciantes tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados. Las magnificaciones utilizadas en este caso fueron $\times 500$, $\times 1500$, $\times 5000$ y $\times 15000$. En las imágenes claramente se observa que existe gran cantidad de partículas de ensuciamiento que son las responsables de la pérdida de permeabilidad durante la operación de UF. La gran mayoría de dichas partículas presentaron forma elíptica y son de mayor tamaño que los poros de la membrana, este hecho confirma que el ensuciamiento que existió durante la operación fue el de formación de torta de filtración, como se comentó en apartados anteriores. En la Figura 37 (b) se marca en color rojo una partícula ensuciante de la membrana.

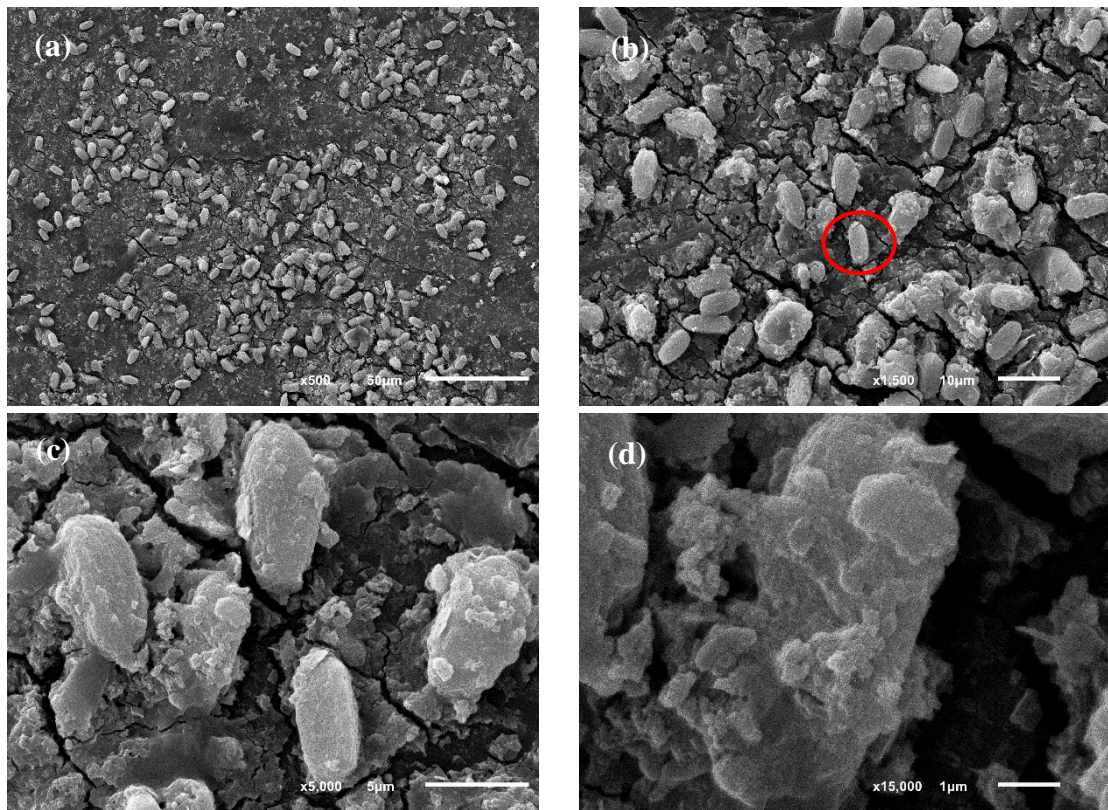


Figura 37. Imágenes de SEM de la membrana polimérica sucia tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 1500$, (c) magnificación $\times 5000$, (d) magnificación $\times 15000$.

Tras la operación de UF se procedió a realizar un aclarado con agua de acuerdo a lo indicado en el apartado 3.5. En la Figura 38, se presentan las imágenes de la microestructura de la membrana polimérica y los agentes ensuciantes tras la UF y el posterior aclarado con agua. En dicha figura, se observa que existen muy pocas partículas ensuciantes que no se han eliminado tras la limpieza física (aclarado con agua). Este comportamiento confirma los resultados que se obtuvieron en el MRS. Así, se concluye que el ensuciamiento predominante para este experimento con la membrana polimérica fue el de tipo reversible (eliminado con limpieza física). Sin embargo, para eliminar las partículas ensuciantes residuales y recuperar completamente la permeabilidad de la membrana se necesitó una limpieza química con agentes básicos y ácidos. En la Figura 38 (b), (c) y (d) se señala en rojo algunas de las partículas residuales tras el aclarado con agua.

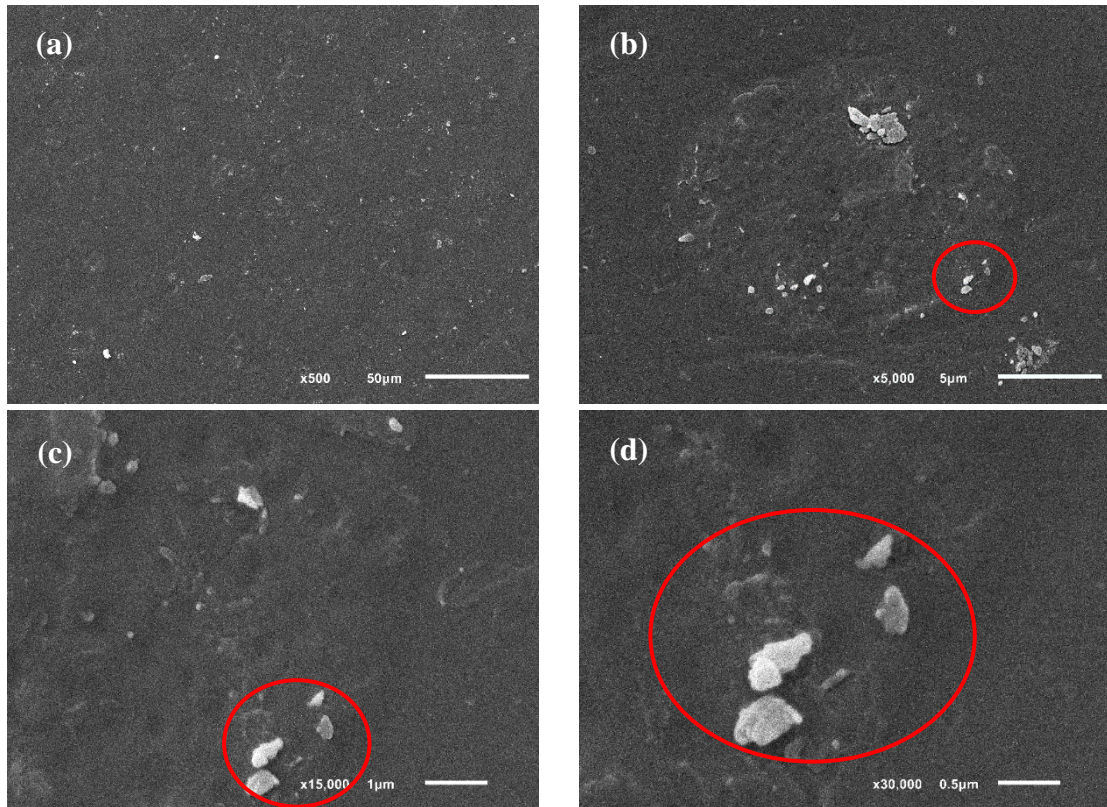


Figura 38. Imágenes de SEM de la membrana polimérica tras la operación de UF y el posterior aclarado con agua: (a) magnificación $\times 500$, (b) magnificación $\times 5000$, (c) magnificación $\times 15000$, (d) magnificación $\times 30000$.

Por otra parte, mediante el análisis de dispersión de rayos X se determinó, de manera semicuantitativa, la composición a nivel elemental de la membrana polimérica y de los agentes ensuciantes tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados.

En la Figura 39 (a), se muestra la imagen de la membrana polimérica limpia previamente a la operación de UF, mientras que en la Figura 39 (b), se presenta el respectivo espectro obtenido del análisis de dispersión de rayos X. En dicho espectro se observa la magnitud de las distintas líneas correspondientes a los porcentajes de cada elemento presente en la membrana. Concretamente, los porcentajes medios que presentó dicho espectro fue de 67,47% para el carbono, 19,71% para el oxígeno y 12,82% para el azufre. Estos resultados indican que no existe ninguna partícula ensuciante, ya que al ser una membrana de polietersulfona era esperado que los elementos presentes fueran carbono, oxígeno y azufre. Cabe indicar que la presencia de oro en el espectro es debido al tratamiento realizado a la muestra para el correspondiente análisis.

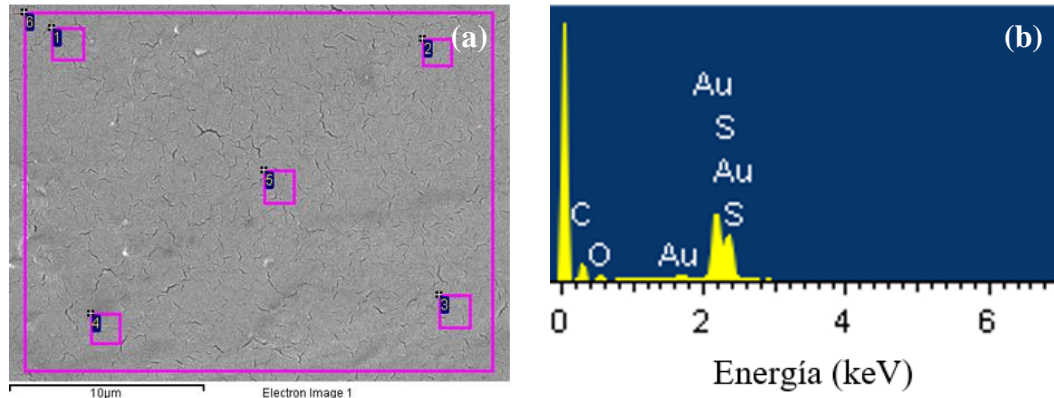


Figura 39. Análisis de EDX de la membrana polimérica limpia antes de la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).

En la Figura 40 (a), se presenta la imagen de la membrana polimérica sucia tras la operación de UF, mientras que en la Figura 40 (b), se muestra el espectro obtenido del análisis de dispersión de rayos X. En este caso, la magnitud de las líneas corresponde a los porcentajes de cada elemento presente en la membrana, así como en los agentes ensuciantes. Los porcentajes medios de cada elemento fueron de 58,40% para el carbono, 32,69% para el oxígeno, 3,76% para el nitrógeno, 2,70% para el azufre, 0,82% para el calcio, 0,53% para el fósforo, 0,40% para el aluminio, 0,36% para el hierro, 0,30% para el silicio, 0,03% para el potasio y 0,02% para el sodio. Estos resultados indican que las partículas ensuciantes durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados están formadas principalmente por carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, calcio, fósforo, aluminio, hierro y silicio, componentes característicos de proteínas, carbohidratos y AH, ya que éstos últimos pueden ser agentes complejantes de metales. Asimismo, se observó la presencia a nivel de traza de metales alcalinos como el potasio y el sodio. De la misma forma que en el caso anterior, la presencia de oro en el espectro es debido al tratamiento realizado a la muestra.

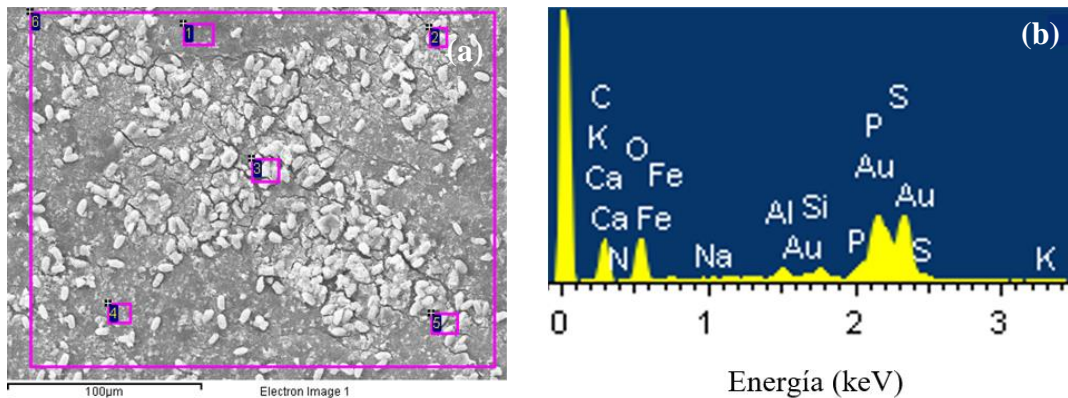


Figura 40. Análisis de EDX de la membrana polimérica sucia tras la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).

En la Figura 41 (a), se presenta la imagen de la membrana polimérica tras la operación de UF y el posterior aclarado con agua, mientras que en la Figura 41 (b), se muestra el espectro obtenido del análisis de dispersión de rayos X. La magnitud de las líneas corresponde a los porcentajes de cada elemento presente en la membrana y en los agentes responsables del ensuciamiento irreversible (no se eliminan con limpieza física). Los porcentajes de cada elemento fueron de 69,81% para el carbono, 15,45% para el oxígeno, 8,61% para el nitrógeno, y 6,12% para el azufre. Estos resultados sugieren que las partículas responsables del ensuciamiento irreversible presentan principalmente nitrógeno en su composición, ya que la membrana polimérica se compone de carbono, oxígeno y azufre. Sin embargo, este tipo de ensuciamiento es pequeño de acuerdo a lo analizado en el MRS. Por otra parte, para recuperar completamente la permeabilidad de la membrana se realizó una limpieza química como se comentó en el apartado 3.5. Al igual que en los dos casos anteriores, la presencia de oro en el espectro es debido al tratamiento realizado a la muestra.

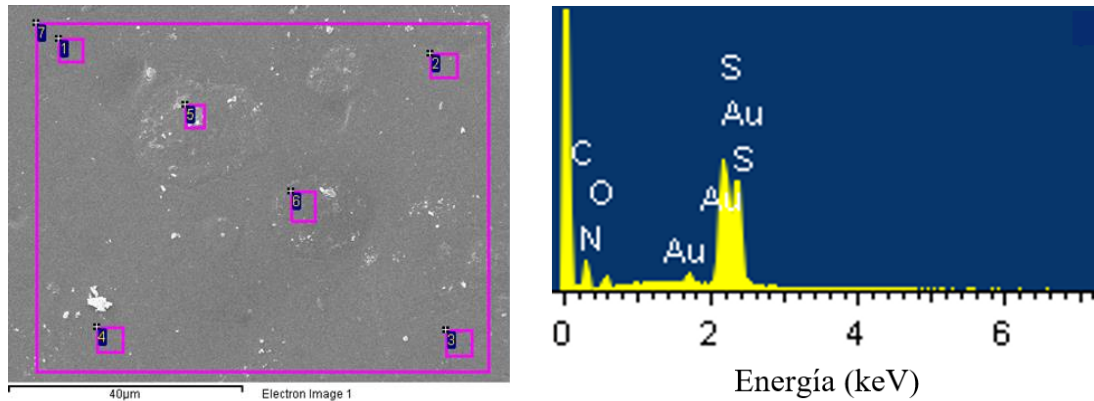


Figura 41. Análisis de EDX de la membrana polimérica tras la operación de UF y el posterior aclarado con agua (a) y el correspondiente espectro del análisis (b).

4.5. Parámetros físico-químicos

Los parámetros físico-químicos (color, DQO y TOC) fueron analizados para evaluar la eficacia de los experimentos de UF. En la Figura 42, se muestra la evolución de la retención del color, DQO y TOC durante la filtración con la membrana cerámica de 150 kDa en modo RT. Los resultados obtenidos indican que durante los primeros 30 minutos de operación existe un ascenso gradual de dichos parámetros, manteniéndose relativamente constantes a partir de ese tiempo. Esto se debe a que en los primeros minutos se forma la torta de filtración y, a partir de ello el sistema alcanza la estabilidad. La retención del color cuando el sistema se encuentra estable fue de 0,38. Mientras que, la retención alcanzada para la DQO y el TOC fue de alrededor de 0,29 para ambos casos al finalizar el experimento. Se observa que los datos tanto de la DQO como del TOC, en el periodo estable de la operación, son semejantes. Esto permite concluir que toda la retención de la DQO corresponde al TOC.

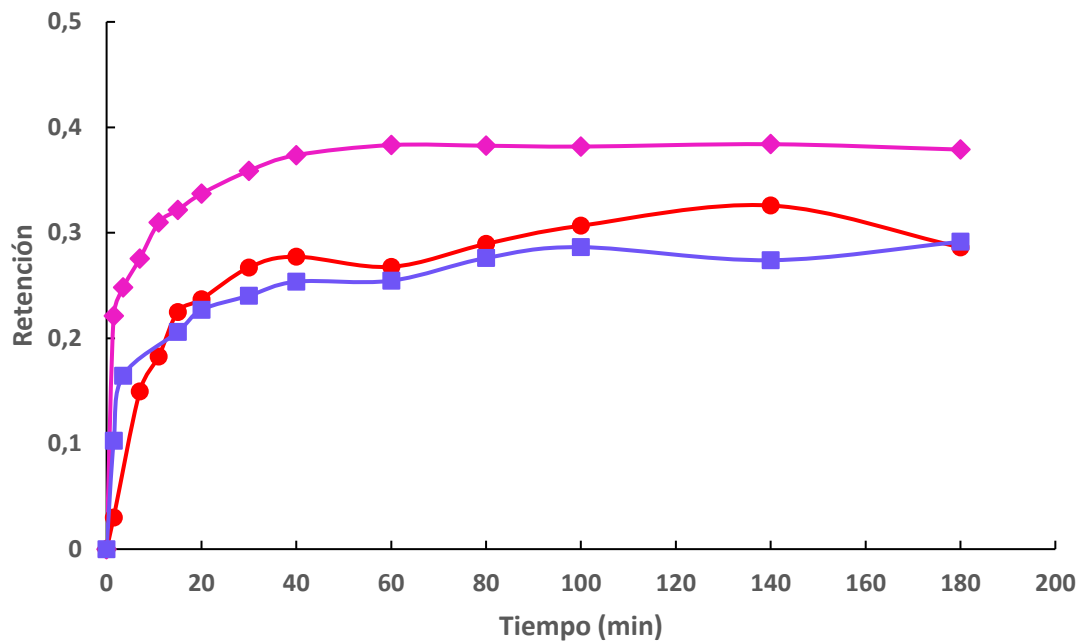
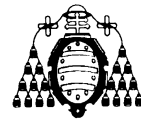


Figura 42. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa.

La evolución de la retención del color, DQO y TOC en la UF con la membrana cerámica de 15 kDa en modo RT se presenta en la Figura 43. En este caso, se observó que las retenciones de los tres parámetros físico-químicos se estabilizaron alrededor de los 80 minutos de operación. Las retenciones finales para el color, DQO y TOC fueron de 0,37, 0,23 y 0,14, respectivamente. En este caso, la DQO que se retiene fue superior al TOC, ello indica que la membrana de 15 kDa retiene en menor medida el carbono orgánico. Por otra parte, en este experimento se alcanzaron retenciones inferiores a las logradas con la membrana de 150 kDa (RT) para la DQO y el TOC, siendo similares en el caso del color. Se debe tener en cuenta que para la operación con la membrana de 15 kDa se utilizó el permeado recuperado del experimento con la membrana de 150 kDa.

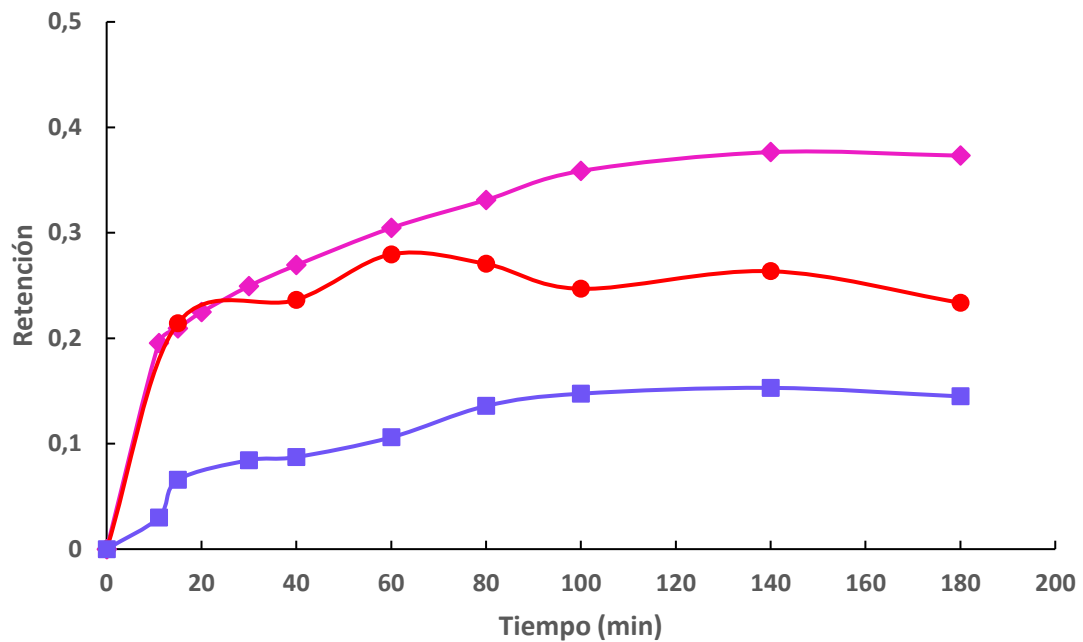


Figura 43. Evolución de la retención de color (◆), DQO (●) y TOC (■) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa.

En la Figura 44, se muestra la evolución de la retención de los parámetros físico-químicos durante la UF en modo RT con la membrana polimérica de 100 kDa. En este caso, se observa que las retenciones se estabilizan después de los primeros 10 minutos de operación. Dichas retenciones, fueron alrededor de 0,1, 0,22 y 0,1 para el color, DQO y TOC, respectivamente. Estos valores son bajos en comparación con los que se obtuvieron al operar con las membranas cerámicas. Dicho comportamiento puede explicarse por la alta permeabilidad (Figura 29) de la membrana y la baja resistencia al ensuciamiento que presentó esta operación de acuerdo al MRS (Figura 35). Además, se observó que el material de la membrana para la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados tiene una notable influencia en la retención de los parámetros físico-químicos.

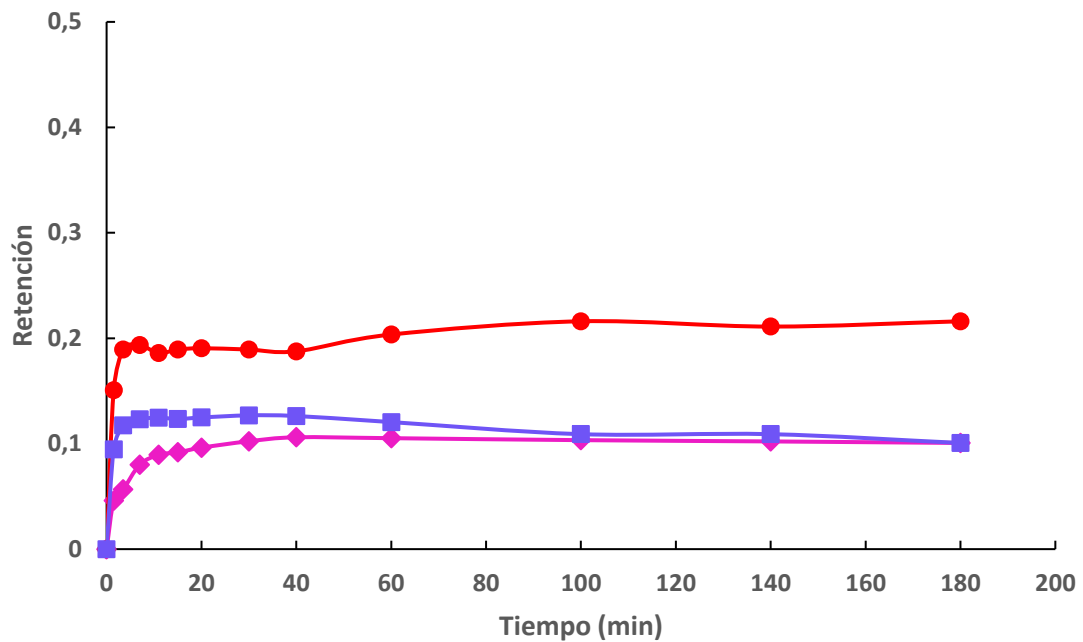
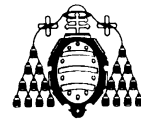


Figura 44. Evolución de la retención de color (◆), DQO (●) y TOC (■) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.

La Figura 45 muestra la evolución de la retención de los parámetros físico-químicos en la UF con la membrana cerámica de 150 kDa en modo RP. Los valores se mantienen aproximadamente constantes, esto parece indicar que la formación de la torta de filtración se debe llevar a cabo con rapidez en este tipo de ensayos, lo que puede dar lugar al mantenimiento de la retención en torno a un valor determinado. Así, después de un VCR de 2, la retención de color fue de 0,26, la de DQO fue de 0,12, y la del TOC fue de 0,17. Las retenciones alcanzadas para el modo RP son bajas en comparación al modo RT. En este caso, lo esperable era valores de retención mayores, dada la constante concentración de la alimentación. Este comportamiento atípico se puede explicar por el tiempo que se mantuvo almacenado el líquido oxidado de los lodos biológicos previo a la UF y a los correspondientes análisis.

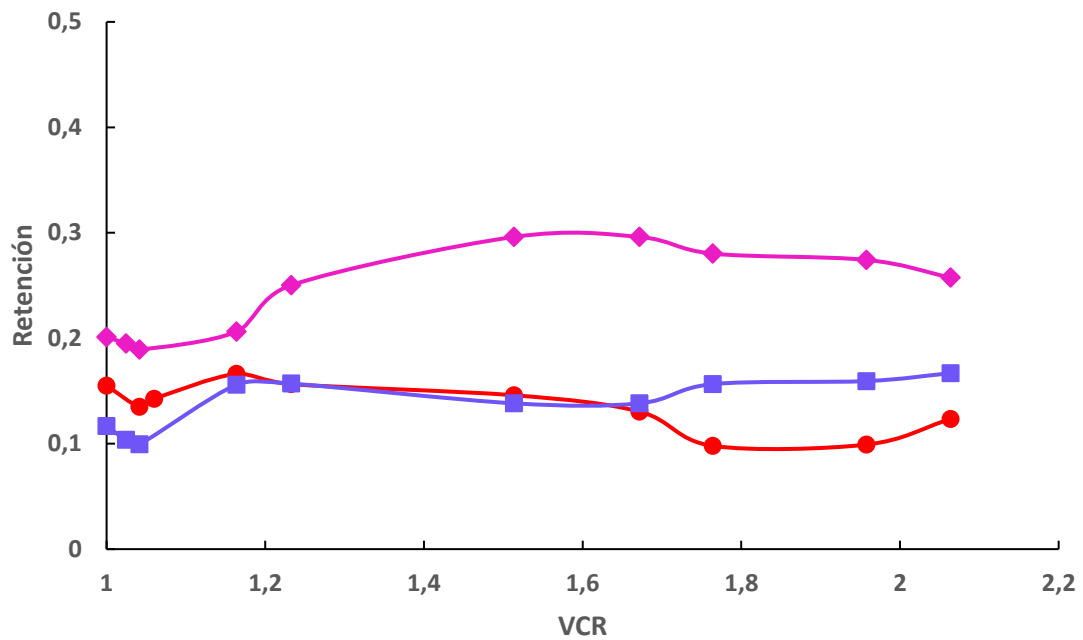
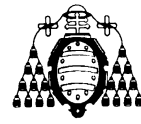


Figura 45. Evolución de la retención de color (—◆—), DQO (—●—) y TOC (—■—) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.

En la Figura 46 (a y b), se muestra la evolución del pH en los experimentos de UF con las membranas cerámicas (150 kDa y 15 kDa) en RT. De igual manera, en las Figuras 47 y 48, se presenta la evolución del pH para los experimentos con la membrana polimérica (100 kDa) en RT y con la membrana cerámica (150 kDa) en RP, respectivamente. El valor del pH se mantuvo constante en torno a 4 durante los diferentes experimentos realizados. Este valor es igual al medido después de la oxidación del lodo biológico, por ello se puede indicar que la UF no genera ningún cambio en dicho parámetro físico-químico.

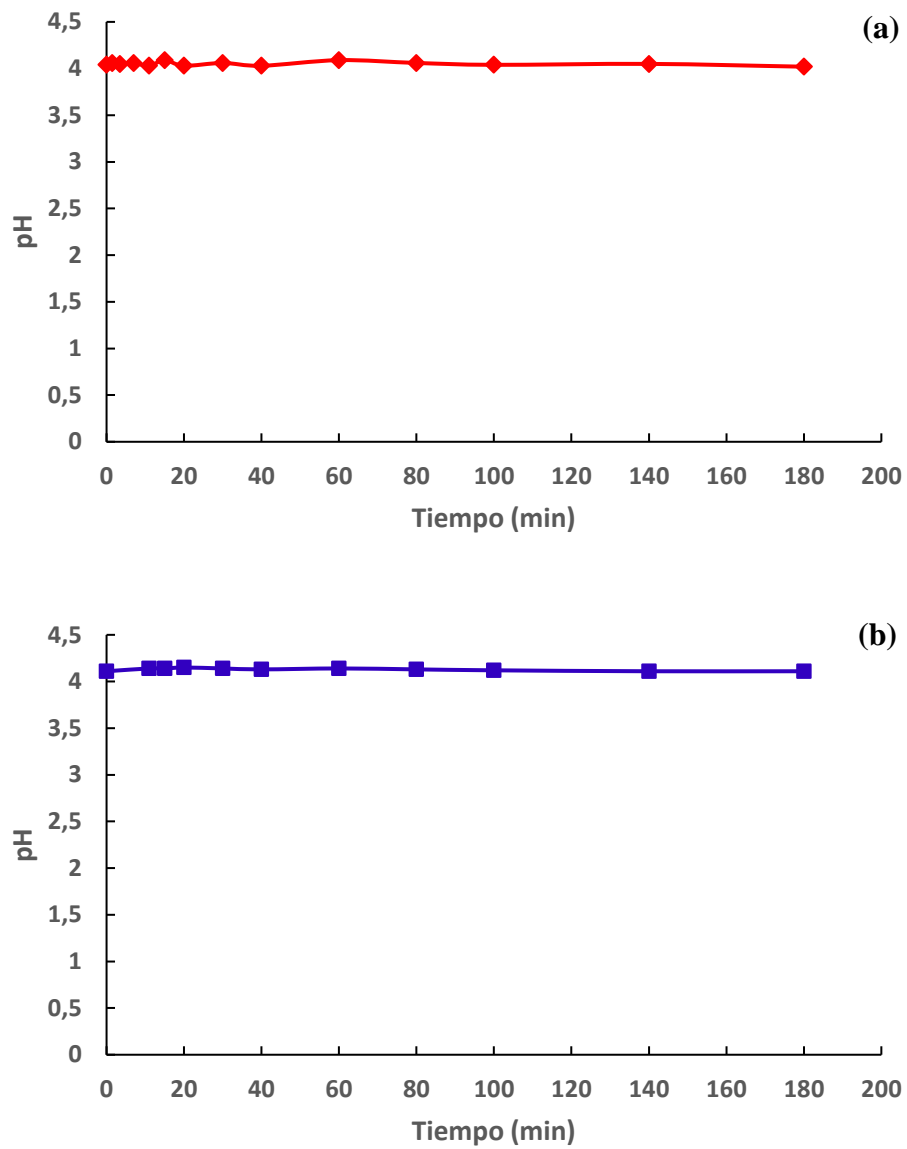
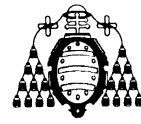


Figura 46. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa (a) y membrana cerámica de 15 kDa (b).

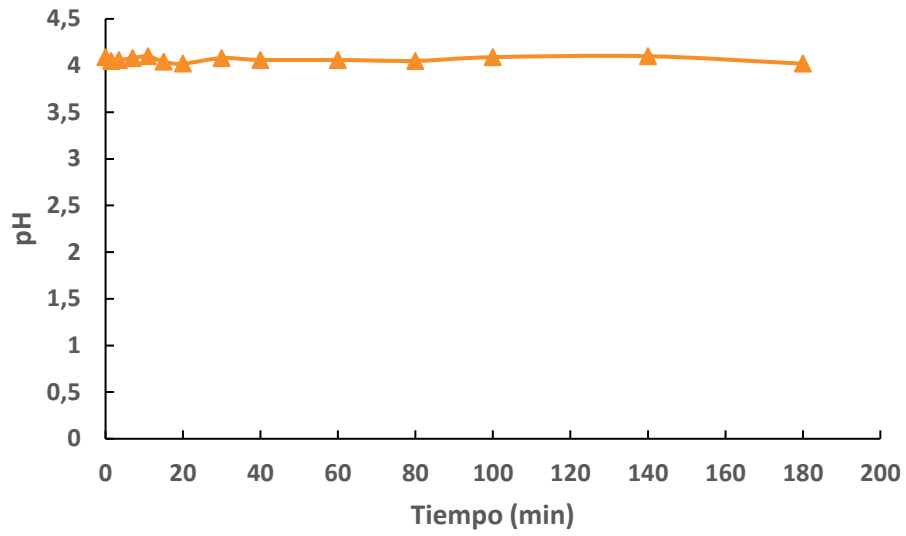
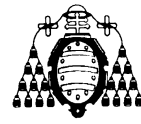


Figura 47. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.

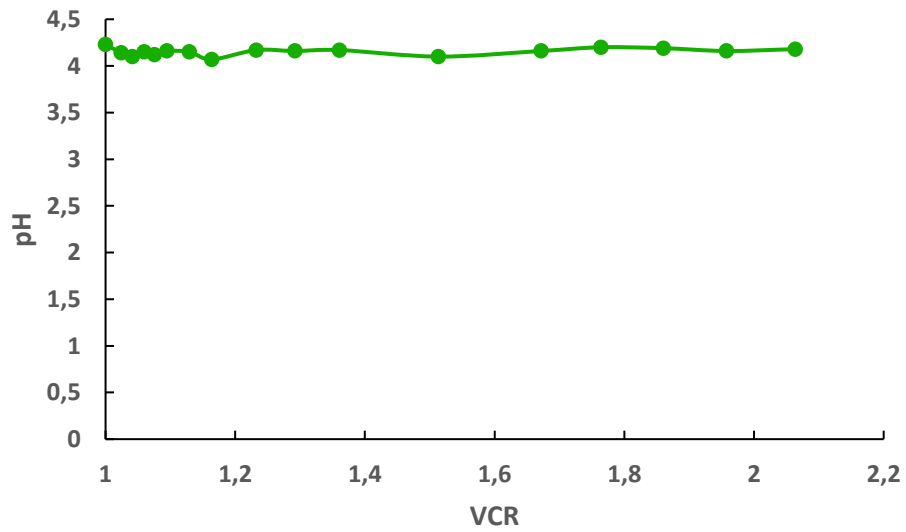
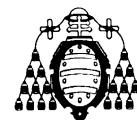


Figura 48. Evolución del pH durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.



4.6. Biomoléculas de interés

Las biomoléculas de interés (carbohidratos, proteínas y AH) se cuantificaron en todos los experimentos realizados. En la Figura 49, se muestra la evolución de la retención de las biomoléculas durante la UF en modo RT con la membrana cerámica de 150 kDa. Se observa que durante los primeros minutos existe un aumento gradual en las retenciones, sin embargo, tras esta primera etapa los valores presentan pequeñas fluctuaciones a lo largo del experimento. La retención de los carbohidratos tras 180 minutos de operación alcanzó un valor de 0,39. Por otra parte, las retenciones para las proteínas (0,35) fueron superiores a las obtenidas para los AH (0,27).

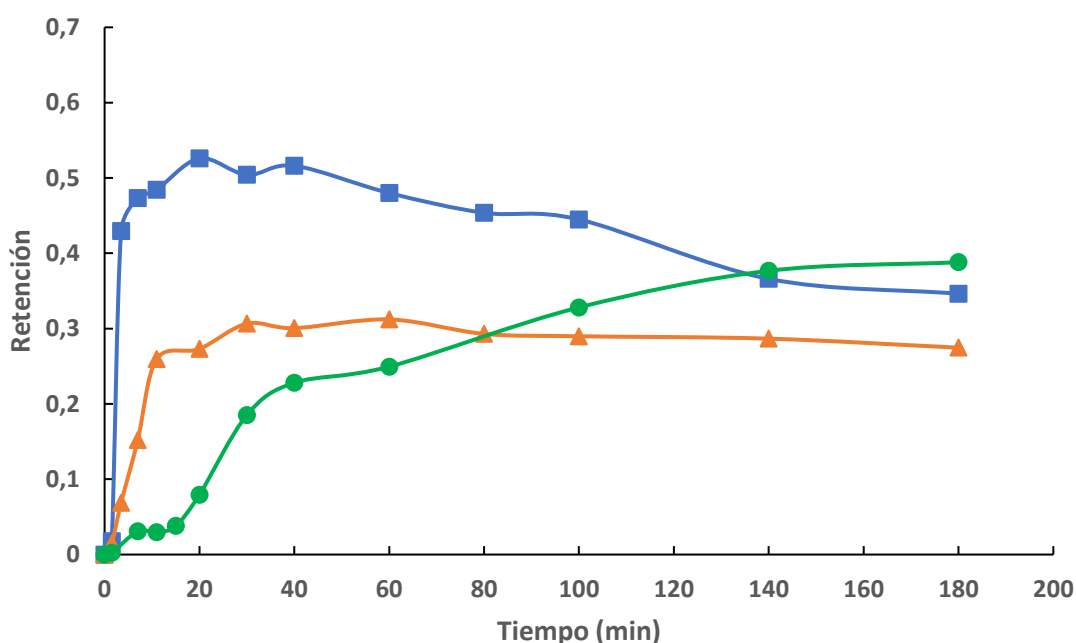
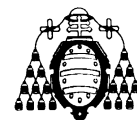


Figura 49. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 150 kDa.

En la Figura 50, se presenta la evolución de la retención de las biomoléculas durante la UF con la membrana cerámica de 15 kDa en modo RT. Durante los primeros minutos existe de nuevo un aumento en las retenciones de las proteínas y carbohidratos, sin embargo, a partir de los 100 minutos se observa que existe un pequeño descenso en la retención de todas las biomoléculas. Así, tras 180 minutos de filtración, la retención de carbohidratos resultó ser 0,33. Con respecto a las proteínas y AH existe un



comportamiento similar al ocurrido con la membrana de 150 kDa (mayor retención de proteínas que de AH). En este caso, la retención de las proteínas a los 180 minutos de operación fue de 0,37 y la de los AH fue de 0,3.

Los resultados analizados para los dos experimentos demuestran que no existe un evidente fraccionamiento de las biomoléculas entre estas dos membranas con distinto tamaño de poro, aunque a tiempos cortos de operación (40 minutos) se consiguen mejores retenciones para las proteínas.

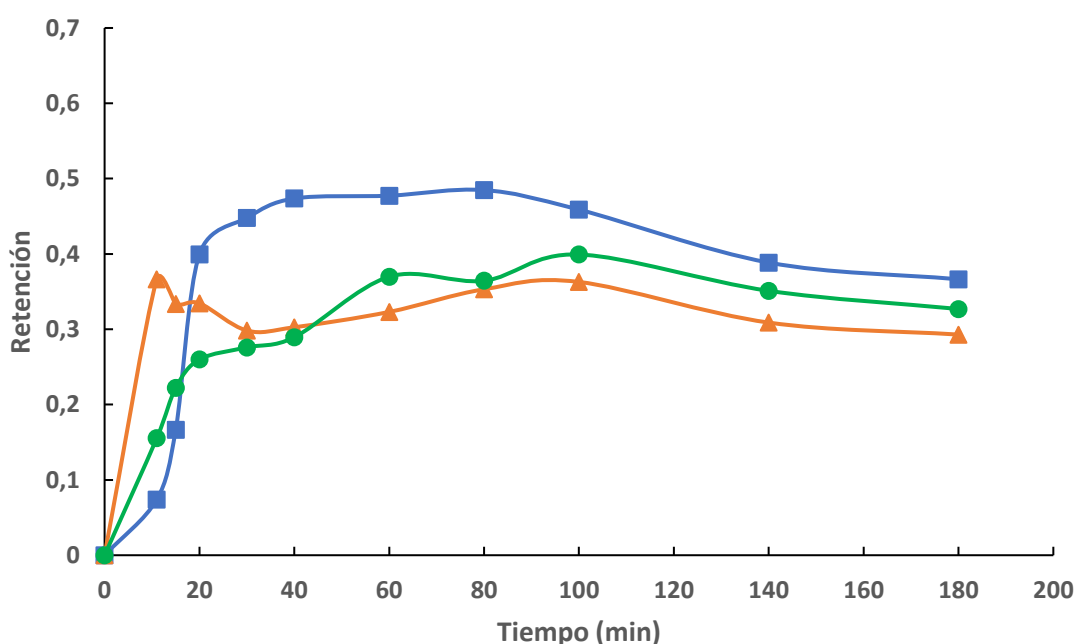
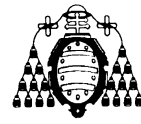


Figura 50. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana cerámica de 15 kDa.

La Figura 51, muestra la evolución de la retención de las biomoléculas durante la UF con una membrana polimérica (100 kDa) en modo RT. En este caso, al igual que en los dos anteriores, se observó que durante los primeros minutos aumentó de forma gradual la retención de las biomoléculas. A partir de dicho tiempo (20 minutos), se obtuvo un valor relativamente constante hasta el final del experimento. La retención de carbohidratos, tras 180 minutos de operación, fue de 0,23, mientras que para las proteínas y AH fue significativamente menor en ambos casos (0,09). Asimismo, las retenciones alcanzadas con la membrana polimérica fueron menores que las conseguidas con las membranas



cerámicas. Esto tiene relación directa con la alta permeabilidad y baja resistencia comentadas en los puntos 4.1 y 4.3.

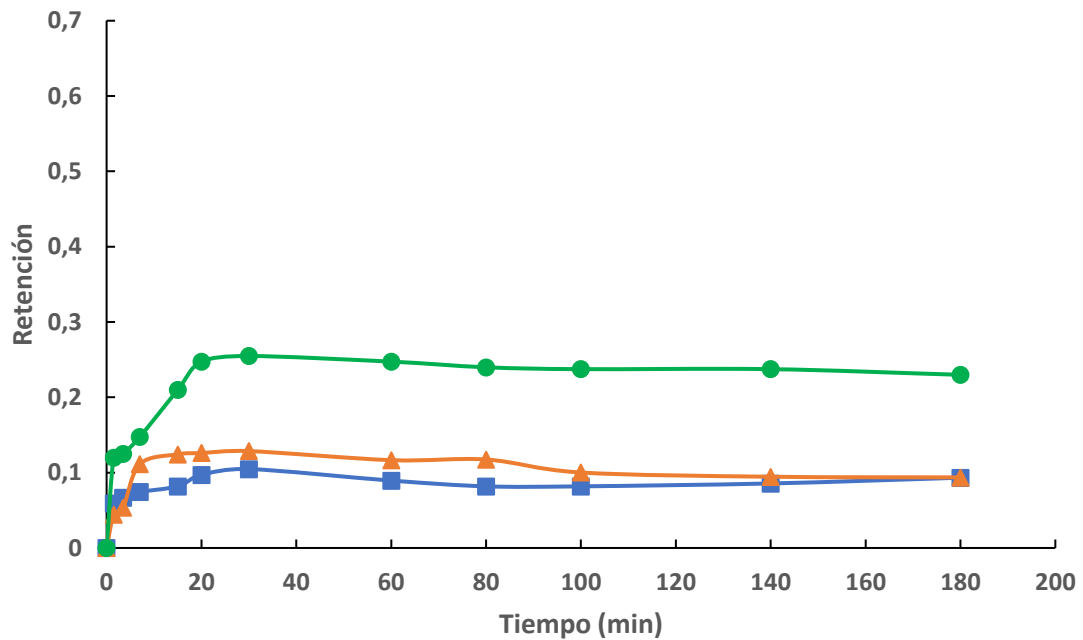


Figura 51. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RT con membrana polimérica de 100 kDa.

En la Figura 52, se presenta la evolución de la retención de las biomoléculas durante la UF con la membrana cerámica de 150 kDa en modo RP. En este caso se aprecia un comportamiento similar al descrito para los parámetros físico-químicos. Concretamente, las retenciones de las biomoléculas fueron bajas frente a las alcanzadas en el modo RT. Por otra parte, las retenciones de las proteínas fueron ligeramente superiores a las de los AH, este comportamiento fue predominante en la operación con membranas cerámicas. El valor máximo de retención de proteínas alcanzado fue de 0,3 cuando el VCR fue de 1,23. Mientras que, la máxima retención de AH fue de 0,22 a un VCR de 1,67. Finalmente, el valor de la máxima retención alcanzada para los carbohidratos fue de 0,21 a un VCR de 1,51. Por tanto, parece que lo más adecuado es concentrar hasta valores de VCR en torno a 1,5.

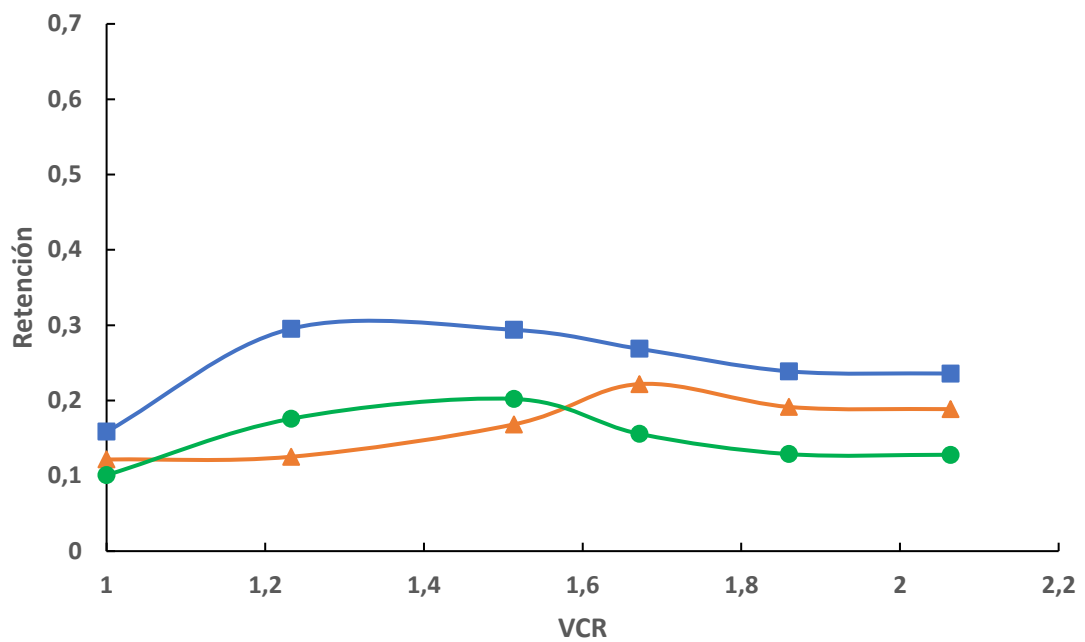
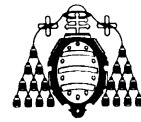
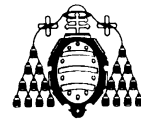


Figura 52. Evolución de la retención de carbohidratos (—●—), proteínas (—■—) y ácidos húmicos (—▲—) durante la UF en modo de operación RP con membrana cerámica de 150 kDa.



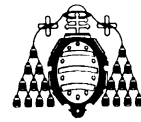
5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio indicaron que la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados presentó una disminución muy pronunciada del flujo de permeado durante los primeros minutos de operación, probablemente debido a la rápida acumulación en la superficie de la membrana de una primera capa de suciedad (torta). En una segunda etapa, el flujo disminuyó más lentamente, causado por la consolidación de la capa de incrustación debido al equilibrio entre la acumulación de incrustantes en la torta y su eliminación producida por el esfuerzo cortante del flujo cruzado.

Las reducciones en la permeabilidad para el modo de operación RT fueron del 96 y 97% para las membranas cerámicas de 150 kDa y 15 kDa, respectivamente. Sin embargo, para la membrana polimérica de 100 kDa fue del 80%. Estos resultados indican que la membrana polimérica presenta una baja resistencia, lo que se traduce en bajos porcentajes de retenciones tanto de los parámetros físico-químicos como de las biomoléculas de interés.

El mecanismo de ensuciamiento predominante durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados es el correspondiente a la formación de torta de filtración. Dicho mecanismo se ajustó perfectamente a los resultados experimentales con las membranas cerámicas de 150 kDa (RT y RP) y de 15 kDa (RT). Sin embargo, para la operación con la membrana polimérica existió un desfase con dicho mecanismo de torta, que se encuentra directamente relacionado con la poca reducción de la permeabilidad en comparación con las membranas cerámicas. A pesar de ello, el mecanismo que presentó una menor SRC fue el de formación de torta de filtración.

La causa principal de la disminución de la permeabilidad durante la UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados fue el ensuciamiento externo. El análisis del MRS demostró que la pérdida de permeabilidad se debió fundamentalmente al ensuciamiento reversible, siendo el irrecuperable muy bajo. Esto lleva a sugerir una larga vida útil de las membranas en la operación, ya que más del 95% de la permeabilidad

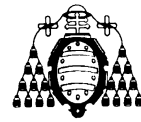


inicial se puede recuperar después de la limpieza. La resistencia total de la membrana polimérica fue muy baja en comparación con las resistencias de las membranas cerámicas, ello implica que para el material polimérico existe un menor grado de ensuciamiento. Sin embargo, este hecho no es completamente beneficioso debido a que las retenciones son inferiores a las obtenidas con el material cerámico.

Mediante el análisis SEM-EDX se determinó la morfología, estructura y composición tanto de la membrana polimérica como de los agentes ensuciantes durante la operación de UF de la fracción líquida de los lodos biológicos oxidados. Los resultados obtenidos indicaron que las partículas ensuciantes son de forma elíptica y de mayor tamaño que los poros de la membrana, hecho que confirma que el mecanismo de ensuciamiento predominante es la formación de torta de filtración. Por otra parte, se observó que tras el aclarado con agua la mayoría de las partículas ensuciantes fueron eliminadas, esto ratifica que la resistencia reversible es la mayoritaria en la operación de UF. Además, se observó que el ensuciamiento reversible está constituido principalmente por carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, calcio, fósforo, aluminio, hierro y silicio, elementos característicos de proteínas, carbohidratos y AH. Sin embargo, el ensuciamiento irreversible está formado principalmente por compuestos con nitrógeno en su composición.

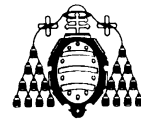
De manera general, se obtuvieron mayores retenciones de carga orgánica (como DQO y TOC) y color con la membrana cerámica de 150 kDa que con la de tipo polimérico (100 kDa) en modo RT. Ello indica que el material de la membrana jugó un papel fundamental en las retenciones de los parámetros físico-químicos. Por otra parte, las retenciones de la DQO y del TOC, en la operación con la membrana de 150 kDa, fueron similares a lo largo del experimento, ello indica que para este tamaño de poro de la membrana toda la carga orgánica retenida es como carbono orgánico. Por el contrario, en la membrana de 15 kDa, la retención de la DQO fue superior a la del TOC. Este hecho parece indicar que el tamaño de poro de las membranas ejerce una clara distinción de dichos parámetros físico-químicos.

En relación a las biomoléculas de interés, la retención de los carbohidratos fue superior con la membrana de 150 kDa (RT) alcanzando un valor de 0,39 tras 180 minutos de



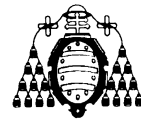
operación. En el caso de las proteínas y AH, se consiguieron mejores retenciones con la membrana de 15 kDa, obteniéndose valores de 0,37 y 0,3, respectivamente, tras 180 minutos de filtración. Las retenciones de las biomoléculas con la membrana polimérica fueron muy bajas en comparación con las alcanzadas por las membranas cerámicas.

Con los resultados obtenidos, se evidencia que la OH es un pretratamiento hidrotérmico prometedor para la producción de biomoléculas de interés industrial a partir de lodos de depuradora. Sin embargo, no se pudo obtener un claro fraccionamiento de las biomoléculas de interés con los experimentos de UF realizados, aunque se observaron mayores retenciones para proteínas con las membranas cerámicas de 150 kDa y 15 kDa (RT) a tiempos cortos de filtración (40 minutos). Dado que se obtuvieron diferencias en las retenciones con las membranas de distinto tamaño de corte, sería adecuado completar estos estudios con una membrana de tamaño de corte menor.

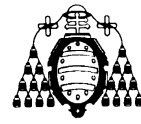


6. SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

AH	Ácidos húmicos
A_m	Área de la membrana (m^2)
ARB	Bacterias resistentes a los antibióticos
ARG	Genes de resistencia a los antibióticos
CAE	Coefficiente de absorbancia espectral (cm^{-1})
$C_{F,i}$	Concentración del componente i en la alimentación (g/L)
$C_{P,i}$	Concentración del componente i en el permeado (g/L)
$C_{R,i}$	Concentración del componente i en el retenido (g/L)
Da	Dalton
DQO	Demanda Química de Oxígeno ($g\ O_2/L$)
EC	Economía circular
EDAR	Estaciones depuradoras de aguas residuales
EDX	Detector de energía dispersiva
EPS	Sustancias poliméricas extracelulares
E_{RW}	Eficiencia de la limpieza (%)
FC	Factor de concentración
J	Flujo de permeado ($L/m^2 \cdot h$)
J_0	Flujo inicial del permeado ($L/m^2 \cdot h$)
K_b	Constante del mecanismo de bloqueo completo de poros ($m^2 \cdot L^{-1}$)
K_C	Constante del mecanismo de torta de filtración ($h \cdot L^{-2}$)
K_i	Constante del mecanismo de bloqueo parcial de poros (L^{-1})
K_S	Constante del mecanismo de bloqueo interno de poros ($L^{-1/2} \cdot h^{-1/2}$)
L	Longitud (m)
MF	Microfiltración
MGE	Elementos genéticos móviles
MI	Membranas inorgánicas
MO	Membranas orgánicas
MRS	Modelo de resistencias en serie
NC	Número de color (cm^{-1})
NF	Nanofiltración



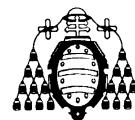
OH	Oxidación húmeda
OI	Ósmosis inversa
PC	Polarización de concentración
P_e	Presión a la entrada de la membrana ($\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$)
P_P	Presión de la corriente del permeado ($\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$)
P_R	Presión de la corriente del retenido ($\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$)
P_S	Presión a la salida de la membrana por el lado del retenido ($\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$)
Q_F	Caudal de la alimentación (m^3/s)
Q_P	Caudal del permeado (m^3/s)
Q_R	Caudal del retenido (m^3/s)
r	Radio (m)
R_{CW}	Resistencia final de la membrana luego de la operación y limpieza (m^{-1})
R_f	Resistencia por el ensuciamiento (m^{-1})
R_i	Factor de retención
$R_{irrecov}$	Resistencia irrecuperable (m^{-1})
R_{irrev}	Resistencia irreversible (m^{-1})
R_m	Resistencia hidráulica de la membrana (m^{-1})
RP	Recirculación parcial
R_{rev}	Resistencia reversible (m^{-1})
RT	Recirculación total
R_{tot}	Resistencia hidráulica total (m^{-1})
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SH	Sustancias húmicas
SMP	Productos microbianos solubles
SRC	Suma de residuos al cuadrado
t	Tiempo (s), (h)
TMP	Presión transmembrana ($\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$), (bar)
TOC	Carbono Orgánico Total (g C/L)
UE	Unión Europea
UF	Ultrafiltración
VCR	Factor de concentración de volumen
V_F	Volumen de la alimentación (m^3)



V_P	Volumen de permeado (m^3)
V_R	Volumen del retenido (m^3)

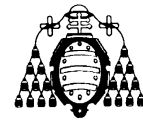
Símbolos griegos

μ	Viscosidad dinámica ($kg/m \cdot s$)
Ω	Ohmio

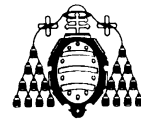


REFERENCIAS

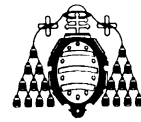
- Al-Amoudi, A., & Lovitt, R. W. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, 4-28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.002>
- Alam, M., Saedi, M., Alam, Z., & Iwata, M. (2014). Effect of Dewatering aid Dosage in Electroforced Sedimentation. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering Effect*, 5(5).
- Alresheedi, M. T., Barbeau, B., & Basu, O. D. (2019). Comparisons of NOM fouling and cleaning of ceramic and polymeric membranes during water treatment. *Separation and Purification Technology*, 209, 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.070>
- Arabi, S., & Nakhla, G. (2008). Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2), 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.026>
- Argüello, M. A., Álvarez, S., Riera, F. A., & Álvarez, R. (2002). Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes fouled by whey proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(7), 1951-1958. <https://doi.org/10.1021/jf0107510>
- Argüello, M. A., Álvarez, S., Riera, F. A., & Álvarez, R. (2003). Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes used for whey protein fractionation. *Journal of Membrane Science*, 216(1-2), 121-134. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00064-4)
- Baâti, S., Benyoucef, F., Makan, A., El Bouadili, A., & El Ghmari, A. (2018). Influence of hydraulic retention time on biogas production during leachate treatment. *Environmental Engineering Research*, 23(3), 288-293. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.200>
- Baird, R., Eaton, A., Rice, E., & Bridgewater, L. (2017). Standard Methods for Examination of Water and Wasterwater. En *American Public Health Association*. Washington DC.
- Baker, R. (2012). Membrane technology and Applications. En *Chemical and Engineering News*. John Wiley and Sons Ltd.



- Barberio, G., Cutaia, L., & Librici, V. (2013). Treatment and disposal of sewage sludge: Comparative life cycle assessment on Italian case study. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 7-10.
- Baroutian, S., Robinson, M., Smit, A. M., Wijeyekoon, S., & Gapes, D. (2013). Transformation and removal of wood extractives from pulp mill sludge using wet oxidation and thermal hydrolysis. *Bioresource Technology*, 146, 294-300. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.098>
- Bezawada, J., Hoang, N. V., More, T. T., Yan, S., Tyagi, N., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2013). Production of extracellular polymeric substances (EPS) by *Serratia sp.1* using wastewater sludge as raw material and flocculation activity of the EPS produced. *Journal of Environmental Management*, 128, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.039>
- Billingham, K. (2012). *Humic products - Potencial or presumption for agriculture*. New South Wales, Dept. of Primary Industries.
- Bondarczuk, K., Markowicz, A., & Piotrowska-Seget, Z. (2016). The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environment International*, 87, 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.011>
- Brunner, G. (2009). Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 373-381. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
- Canziani, R., & Spinosa, L. (2019). Sludge from wastewater treatment plants. En *Industrial and Municipal Sludge*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815907-1.00001-5>
- Castillo Borges, E., Lizama Solís, C., Méndez Novelo, R., García Sosa, J., Espadas Solís, A., & Pat Canul, R. (2011). Tratamiento de efluentes de fosas sépticas por el proceso de lodos activados. *Ingeniería*, 15(3), 157-165. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/467/46721167002.pdf>
- Cerdá, E., & Khalilova, A. (2016). Economía Circular. *Revista de Administração de Empresas*, 35(5), 86-87. <https://doi.org/10.1590/s0034-75901995000500012>
- Chacón-Villalobos, A. (2006). Tecnologías de membranas en la agroindustria láctea. *Agronomía Mesoamericana*, 17(2), 243-264. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/437/43717211.pdf>

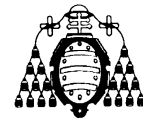


- Charcosset, C. (2006). Membrane processes in biotechnology: An overview. *Biotechnology Advances*, 24(5), 482-492. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.002>
- Chen, Q., An, X., Li, H., Su, J., Ma, Y., & Zhu, Y. G. (2016). Long-term field application of sewage sludge increases the abundance of antibiotic resistance genes in soil. *Environment International*, 92-93, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.026>
- Chen, W., Haque, M. A., Lu, T., Aierzhati, A., & Reimonn, G. (2020). A Perspective on Hydrothermal Processing of Sewage Sludge. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.02.008>
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., & Gu, G. (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research*, 41(3), 683-689. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.030>
- Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. En *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. <https://doi.org/10.1201/9781482278743>
- Christensen, M. L., Niessen, W., Sørensen, N. B., Hansen, S. H., Jørgensen, M. K., & Nielsen, P. H. (2018). Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems. *Separation and Purification Technology*, 194, 329-337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.055>
- Chung, J., Lee, M., Ahn, J., Bae, W., Lee, Y. W., & Shim, H. (2009). Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.038>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Revista Elementos*. <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Collado, S., Núñez, D., Oulego, P., Riera, F., & Díaz, M. (2020). Effect of landfill leachate ageing on ultrafiltration performance and membrane fouling behaviour. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101291. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101291>
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R., & Piccolo, A. (2005). Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution*, 135(3 SPEC. ISS.), 515-522.

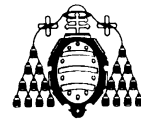


<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.10.006>

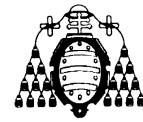
- Cuartas-Uribe, B., Alcaina-Miranda, M. I., Soriano-Costa, E., Mendoza-Roca, J. A., Iborra-Clar, M. I., & Lora-García, J. (2009). A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, 241(1-3), 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.086>
- Cui, Z., & Muralidhara, H. (2010). *Membrane Technology*. Elsevier Ltd.
- Demirbas, A., Edris, G., & Alalayah, W. M. (2017). Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 39(10), 999-1006. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1283551>
- Di Bella, G., & Di Trapani, D. (2019). A brief review on the resistance-in-series model in membrane bioreactors (MBRs). *Membranes*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/membranes9020024>
- Drechsel, P., Qadir, M., & Wichelns, D. (2015). Wastewater: Economic asset in an Urbanizing World. *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*, (December), 1-282. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6>
- Drews, A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*, 363(1-2), 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P., & Smith, F. (1956). A Colorimetric Method for the Determination of Sugars. *Nature*, 350-356. <https://doi.org/10.1038/168167a0>
- European Commission. (2010). *Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land*.
- Eurostat. (2020). Sewage sludge production and disposal. Recuperado 9 de marzo de 2020, https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en
- Ferrans, L., Avellán, T., Müller, A., Hiroshan, H., Christina, D., & Serena, C. (2018). Selecting sustainable sewage sludge reuse options through a systematic assessment framework: Methodology and case study in Latin America. *Journal of Cleaner Production*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118389>
- Freitas da Silva, W. ., Silva dos Santos, I., Costa de Oliveira, M., Moni Silva, A. P.,



- & Mambeli, R. (2018). Reverse osmosis desalination plants in Brazil: A cost analysis using three different energy sources. *Sustainable Cities and Society*, 43, 134-143. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.08.030>
- Frolund, B., Griebe, T., & Nielsen, P. H. (1995). Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 755-761. <https://doi.org/10.1007/BF00164784>
 - García, C. (2002). *Aplicación de la ósmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de aguas para calderas*. Universidad de Oviedo.
 - García, M. (2016). *Tratamientos hidrotérmicos para la revalorización de lodos de industria alimentaria: obtención de proteínas e hidratos de carbono*. Universidad de Oviedo.
 - García, M., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2020). The wet oxidation of aqueous humic acids. *Journal of Hazardous Materials*, 122402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122402>
 - García, M., Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017). Protein recovery from solubilized sludge by hydrothermal treatments. *Waste Management*, 67, 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.051>
 - Gaze, W. H., Zhang, L., Abdousslam, N. A., Hawkey, P. M., Calvo-Bado, L., Royle, J., ... Wellington, E. M. H. (2011). Impacts of anthropogenic activity on the ecology of class 1 integrons and integron-associated genes in the environment. *ISME Journal*, 5(8), 1253-1261. <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.15>
 - Gherghel, A., Teodosiu, C., & De Gisi, S. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 228, 244-263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>
 - Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2015). A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114, 11-32. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>
 - Giacobbo, A., Bernardes, A. M., Filipe Rosa, M., & De Pinho, M. N. (2018). Concentration Polarization in Ultrafiltration/Nanofiltration for the Recovery of Polyphenols from Winery Wastewaters. *Membranes*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/membranes8030046>

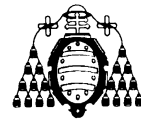


- Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 153-168. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>
- Gomes De Melo, B., Lopes Motta, F., & Andrade Santana, M. H. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*, 62, 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- Gonzalez, A., Hendriks, A. T. W. M., van Lier, J. B., & de Kreuk, M. (2018). Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step. *Biotechnology Advances*, 36(5), 1434-1469. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.06.001>
- Gozálviz Zafrilla, J. M. (1998). *Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para osmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Grzegorzczyn, S., Ślęzak, A., & Przywara-Chowaniec, B. (2017). Concentration polarization phenomenon in the case of mechanical pressure difference on the membrane. *Journal of Biological Physics*, 43(2), 225-238. <https://doi.org/10.1007/s10867-017-9448-5>
- Guan, Y. F., Qian, C., Chen, W., Huang, B. C., Wang, Y. J., & Yu, H. Q. (2018). Interaction between humic acid and protein in membrane fouling process: A spectroscopic insight. *Water Research*, 145, 146-152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.019>
- Guastalli, A. R. (2006). *Estudio sobre la aplicacion de la tecnologia de membranas para la recuperacion del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado de aluminio*. Universidad de Barcelona.
- Guerra, S., Oulego, P., Rodríguez, E., Narain, D., & Rodriguez, J. (2020). Towards the Implementation of Circular Economy in the Wastewater Sector : Challenges and Opportunities. *Water*. <https://doi.org/10.3390/w12051431>
- Guo, W., Ngo, H. H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>
- Gutiérrez, S. (2011). *Desalación de aguas de mar mediante ósmosis inversa. Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y limpieza de las membranas*. Universidad de

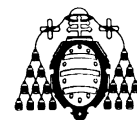


Cádiz.

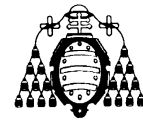
- He, C., Chen, C. L., Giannis, A., Yang, Y., & Wang, J. Y. (2014). Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 1127-1142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.141>
- Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J. I., Martínez, L., & Martínez, F. (1990). *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*. Universidad de Murcia.
- Hii, K., Baroutian, S., Parthasarathy, R., Gapes, D. J., & Eshtiaghi, N. (2014). A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresource Technology*, 155, 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>
- Hu, K., & Dickson, J. (2015). *Membrane processing for dairy ingredient separation*. John Wiley and Sons Ltd.
- Hwang, J., Zhang, L., Seo, S., Lee, Y. W., & Jahng, D. (2008). Protein recovery from excess sludge for its use as animal feed. *Bioresource Technology*, 99(18), 8949-8954. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.001>
- Ibáñez, R. (2007). *Estudio de la ultrafiltración de proteínas modelo con membranas cerámicas*. Universidad de Granada.
- Iphorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*.
- Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., & Boller, M. (2007). Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Research*, 41(8), 1713-1722. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.030>
- JIUWU Hi-Tech Membrane Technology. (2020). Ceramic Membrane Element. Recuperado 22 de abril de 2020, de <https://www.environmental-expert.com/products/jiuwu-microfiltration-ceramic-membrane-element-674757>
- Jose, A., Kappen, J., & Alagar, M. (2018). Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. En *Fundamental Biomaterials: Polymers*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102194-1.00002-5>
- Judd, S., & Judd, C. (2011). *Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier.
- Jung, J., Xing, X. H., & Matsumoto, K. (2002). Recoverability of protease released



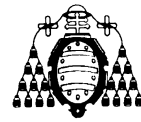
- from disrupted excess sludge and its potential application to enhanced hydrolysis of proteins in wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 10(1), 67-72. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(01\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(01)00163-2)
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., ... Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, 156(March), 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
 - Katsoufidou, K., Yiantsios, S. G., & Karabelas, A. J. (2007). Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing. *Journal of Membrane Science*, 300(1-2), 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.017>
 - Kim, D. H., Shon, H. K., Sharma, G., & Cho, J. (2011). Charge effect of natural organic matter for ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1), 109-113. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.006>
 - Kraume, M., Wedi, D., Schaller, J., Iversen, V., & Drews, A. (2009). Fouling in MBR: What use are lab investigations for full scale operation? *Desalination*, 236(1-3), 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.055>
 - Lara Borrero, J. (2002). *Eliminación de nutrientes mediante procesos de membrana*. 1-263. Recuperado de http://oa.upm.es/358/1/JAIME_ANDRES_LARA_BORRERO.pdf
 - Laurent, J., Casellas, M., Carrère, H., & Dagot, C. (2011). Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metals biosorption. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 841-849. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.054>
 - Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, T. A. G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2), 17-53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>
 - Leblanc, R. J., Matthews, P., & Richard, R. P. (2006). Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management. En *Proceedings of IWA Conference—Moving forward Wastewater biosolids sustainability technical managerial and public synergy June*. United Nations Human Settlements Programme.



- Leyva-Díaz, J. C., Monteoliva, A., Martín-Pascual, J., Munio, M., García-Mesa, J., & Poyatos, J. M. (2019). Moving bed biofilm reactor as an alternative wastewater treatment process for nutrient removal and recovery in the circular economy model. *Bioresource Technology*, 299, 122631. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122631>
- Li, K. (2007). *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. WILEY.
- Li, N., Fane, A., Winston, W., & Matsuura, T. (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Li, Y., Li, S., & Zhang, K. (2017). Influence of hydrophilic carbon dots on polyamide thin film nanocomposite reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 537(May), 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.026>
- Lipczynska-Kochany, E. (2018). Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review. *Chemosphere*, 202, 420-437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.104>
- Liu, Y. J., & Sun, D. D. (2012). Particles size-associated membrane fouling in microfiltration of denitrifying granules supernatant. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 494-500. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.009>
- Lokare, O. R., Ji, P., Wadekar, S., Dutt, G., & Vidic, R. D. (2019). Concentration polarization in membrane distillation: I. Development of a laser-based spectrophotometric method for in-situ characterization. *Journal of Membrane Science*, 581(September 2018), 462-471. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.080>
- López, X., Taramuel, A., Arboleda, C., Segura, F., & Restrepo, L. (2017). Comparación de métodos que utilizan ácido sulfúrico para la determinación de azúcares totales. *Revista Cubana de Química*, 29(2), 180-198.
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., & Randall, R. J. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 265-275.
- Magdziarz, A., & Werle, S. (2014). Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management*, 34(1), 174-179. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.033>
- Mahdy, A., Mendez, L., Ballesteros, M., & González, C. (2015). Algaculture

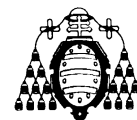


- integration in conventional wastewater treatment plants: Anaerobic digestion comparison of primary and secondary sludge with microalgae biomass. *Bioresource Technology*, 184, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.145>
- McDonald, S., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2004). Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527(2), 105-124. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.011>
 - Melián, N. (2015). *Caracterización y evaluación del ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa con combinación de agentes ensuciantes*. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
 - Mendoza, F., Gallardo, A., Martínez, F., Bovea, D., & Herrera, L. (2010). Opciones de valorización de lodos de distintas estaciones depuradoras de aguas residuales. *Ingeniería*, 14(3), 177-190.
 - Mohanty, K., & Purkait, M. (2012). *Membrane Technologies and Applications*. CRC Press.
 - Molina-Sánchez, E., Leyva-Díaz, J. C., Cortés-García, F. J., & Molina-Moreno, V. (2018). Proposal of sustainability indicators for the waste management from the paper industry within the circular economy model. *Water (Switzerland)*, 10(8), 1-17. <https://doi.org/10.3390/w10081014>
 - Moran, S. (2018). Sludge characterization and treatment objectives. En *An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design* (pp. 255-263). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811309-7.00021-7>
 - Mourato, D. (1998). Microfiltración y nanofiltración en el área de agua potable. *ZENON Environmental Inc*.
 - Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. London: Kluwer Academic Publishers.
 - Munir, M., Li, B., Mardon, I., Young, B., & Baroutian, S. (2019). Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production*, 232, 1043-1052. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.007>
 - Munir, Mariya, Wong, K., & Xagorarakis, I. (2011). Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water Research*, 45(2), 681-693.

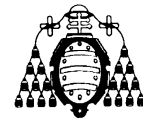


<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.033>

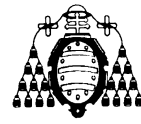
- Muñoz, H. (2010). *Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnología de membranas*. Univerisdad Politécnica de Valencia.
- Nazari, L., Sarathy, S., Santoro, D., Ho, D., Ray, M. B., & Xu, C. C. (2018). Recent advances in energy recovery from wastewater sludge. En *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101029-7.00011-4>
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013). Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Wiley Periodicals, Inc.*, 141-168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 51-67. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00320-5)
- Nouha, K., Saurabh Kumar, R., Balasubramanian, S., & Tyagi, R. (2018). Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 66, 225-245. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.020>
- Palacio, L. (1999). *Caracterización Estructural y Superficial de Membranas Microscópicas*. Universidad de Valladolid.
- Park, M., Kim, N., Lee, S., Yeon, S., Seo, J. H., & Park, D. (2019). A study of solubilization of sewage sludge by hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Management*, 250(May), 109490. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109490>
- Parlamento Europeo. (2018). *Directiva (UE) 2018/850 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018*.
- Perez-Sicairos, S., Miranda-Ibarra, S. A., Lin-Ho, S. W., Alvarez-Sánchez, J., Perez-Reyes, J. C., Corrales-Lopez, K., & Morales-Cuevas, J. (2016). Membranas de nanofiltración, preparadas vía polimerización en interfase, dopadas con nanopartículas de ZnO: efecto en su desempeño. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1665-2738), 961-975. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/620/62048168025.pdf>
- Pervaiz, M., & Sain, M. (2011). Protein extraction from secondary sludge of paper



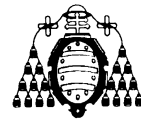
- mill wastewater and its utilization as a wood adhesive. *BioResources*, 6(2), 961-970. <https://doi.org/10.15376/biores.6.2.961-970>
- Pirbazari, M., Ravindran, V., Badriyha, B., & Kim, S. H. (1996). Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Water Research*, 30(11), 2691-2706. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00183-2)
 - Pradel, M., & Aissani, L. (2019). Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 656, 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.356>
 - Qiu, B., Wang, Y., Fan, S., Liu, J., Jian, S., Qin, Y., ... Wang, W. (2019). Ethanol mass transfer during pervaporation with PDMS membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 220(24), 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.021>
 - Ramasamy, D. (2017). Review on Membrane Technology Applications in Food and Dairy Processing. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*, 3(5), 399-407. <https://doi.org/10.15406/jabb.2017.03.00077>
 - Rezaei, H., Ashtiani, F. Z., & Fouladitajar, A. (2011). Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey. *Desalination*, 274(1-3), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.015>
 - Ripperger, S., & Altmann, J. (2002). Crossflow microfiltration - State of the art. *Separation and Purification Technology*, 26(1), 19-31. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00113-7)
 - Rosas, I., Collado, S., Gutiérrez, A., & Díaz, M. (2014). Fouling mechanisms of *Pseudomonas putida* on PES microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 465, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.002>
 - Sablani, S., Goosen, M., Al-Belushi, R., & Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review. *Desalination*, 141(3), 269-289. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)85005-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)85005-0)
 - Said, M., Ahmad, A., Mohammad, A. W., Mohd, T. M., & Sheikh Abdullah, S. R. (2015). Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.023>



- Salati, S., Papa, G., & Adani, F. (2011). Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. *Biotechnology Advances*, 29(6), 913-922. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.07.012>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). Membrane Fouling and Strategies for Cleaning and Fouling Control. En *Nanomaterial and Polymer Membranes*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804703-3.00002-4>
- Saxena, A., Tripathi, B. P., Kumar, M., & Shahi, V. K. (2009). Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.004>
- Schäfer, A., Andritsos, N., Karabelas, A., Hoek, E., Schneider, R., & Nyström, M. (2004). Fouling in Nanofiltration. En *Nanofiltration - Principles and Applications*. Elsevier.
- Scott, E., Peter, F., & Sanders, J. (2007). Biomass in the manufacture of industrial products-the use of proteins and amino acids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 75(4), 751-762. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-0932-x>
- Scott, K. (1995). Introduction to Membrane Separations. En *Handbook of Industrial Membranes*. <https://doi.org/10.1016/b978-185617233-2/50004-0>
- Shafii, M. A., Ling, E. C. M., & Shaffie, E. (2019). The use of sewage sludge and its ash in construction and agriculture industry: A review. *Jurnal Teknologi*, 81(5), 81-90. <https://doi.org/10.11113/jt.v81.13486>
- Shchegolkova, N. M., Krasnov, G. S., Belova, A. A., Dmitriev, A. A., Kharitonov, S. L., Klimina, K. M., ... Kudryavtseva, A. V. (2016). Microbial community structure of activated sludge in treatment plants with different wastewater compositions. *Frontiers in Microbiology*, 1-15. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00090>
- Sheng, G. P., Xu, J., Li, W. H., & Yu, H. Q. (2013). Quantification of the interactions between Ca²⁺, Hg²⁺ and extracellular polymeric substances (EPS) of sludge. *Chemosphere*, 93(7), 1436-1441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.076>
- Shi, L., Huang, J., Zhu, L., Shi, Y., Yi, K., & Li, X. (2019). Role of concentration polarization in cross flow micellar enhanced ultrafiltration of cadmium with low surfactant concentration. *Chemosphere*, 237, 124859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124859>

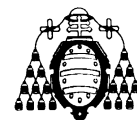


- Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P., & Gitis, V. (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>
- Shu Ing, D., Choo Chin, S., Kim Guan, T., & Suil, A. (2016). The use of sewage sludge ash (SSA) as partial replacement of cement in concrete. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(6), 3771-3775. <https://doi.org/10.1631/jzus.B071605>
- Singh, R. (2015). Introduction to Membrane Technology. En *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63362-0.00001-x>
- Solís, C., Vélez, C., & Ramírez, J. (2016). *Tecnología de membranas: desarrollo histórico*.
- Solís, C., Vélez, C., & Ramírez, J. (2017). *Tecnología de membranas: Ultrafiltración*. 11(22), 26-36. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.31908/19098367.3546>
- Son, M., Kim, H., Jung, J., Jo, S., & Choi, H. (2017). Influence of extreme concentrations of hydrophilic pore-former on reinforced polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of humic acid fouling. *Chemosphere*, 179, 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.101>
- Sotto, A. (2008). *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Universidad Rey Juan Carlos.
- Sridhar, S. (2018). *Membrane Technology: Sustainable Solutions in Water, Health, Energy and Environmental Sectors*. CRC Press.
- Strathmann, H. (2011). *Introduction to Membrane Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag & Company.
- Strong, P. J., McDonald, B., & Gapes, D. J. (2011). Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment. *Bioresource Technology*, 102(9), 5520-5527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.027>
- Suárez-Iglesias, O., Urrea, J. L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2017). Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. *Science of the Total Environment*, 584-585, 921-934.



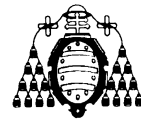
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>

- Suárez, L. (2014). *Reutilización de detergentes industriales: aplicación de la tecnología con membranas en disoluciones modelo de detergentes*. Universidad de Oviedo.
- Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., & Semiat, R. (2010). Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261(3), 218-231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.008>
- Świerczek, L., Cieřlik, B. M., & Konieczka, P. (2018). The potential of raw sewage sludge in construction industry – A review. *Journal of Cleaner Production*, 200, 342-356. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.188>
- Tang, C. Y., Chong, T. H., & Fane, A. G. (2011). Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1-2), 126-143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.10.007>
- Tarabara, V. V., Koyuncu, I., & Wiesner, M. R. (2004). Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration: direct experimental observation of filter cake cross-sections. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 65-78. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.030>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- Tenza-Abril, A. J., Saval, J. M., & Cuenca, A. (2015). Using sewage-sludge ash as filler in bituminous mixes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(4). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001087](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001087)
- Threedeach, S., Chiemchaisri, W., Watanabe, T., Chiemchaisri, C., Honda, R., & Yamamoto, K. (2012). Antibiotic resistance of Escherichia coli in leachates from municipal solid waste landfills: Comparison between semi-aerobic and anaerobic operations. *Bioresource Technology*, 113, 253-258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.086>
- Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 316-324. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023>
- Torres, T., & Mora, C. (2010). Aplicación de la microscopía electrónica de barrido en



la evaluación de dos materias primas cosméticas como restauradoras de la cutícula capilar. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 5-20.

- Tres, M. V., Ferraz, H. C., Dallago, R. M., Di Luccio, M., & Oliveira, J. V. (2010). Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 495-500. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.011>
- Turner, M. K. (1991). *Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities*. Elsevier applied science.
- United Nations. (2019). World Population Prospects. Recuperado 2 de marzo de 2020, de <https://population.un.org/wpp/Download/Probabilistic/Population/>
- Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017a). Formation and Degradation of Soluble Biopolymers during Wet Oxidation of Sludge. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 3011-3018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02664>
- Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017b). Wet oxidation of the structural sludge fractions. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1163-1170. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.033>
- Urrea, J. L., García, M., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017). Sludge hydrothermal treatments. Oxidising atmosphere effects on biopolymers and physical properties. *Journal of Environmental Management*, 206, 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.043>
- van Reis, R., & Zydney, A. (2007). Bioprocess membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 297(1-2), 16-50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.045>
- Wang, L., & Li, A. (2015). Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: The dewatering performance and the characteristics of products. *Water Research*, 68, 291-303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.016>
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C. Y., Kimura, K., Wang, Q., & Han, X. (2014). Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *Journal of Membrane Science*, 468, 276-307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>
- Xiao, F., Xiao, P., Zhang, W. J., & Wang, D. S. (2013). Identification of key factors affecting the organic fouling on low-pressure ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 447, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.040>



-
- Xiao, K., & Zhou, Y. (2019). Protein recovery from sludge: A review. *Journal of Cleaner Production*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119373>
 - Yang, F., & Antonietti, M. (2019). The sleeping giant: A polymer View on humic matter in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, 100, 101182. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101182>
 - Yuan, W., & Zydney, A. L. (2000). Humic acid fouling during ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, 34(23), 5043-5050. <https://doi.org/10.1021/es0012366>
 - Zapata, J. E. (2006). *Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración*. Universidad de Granada.
 - Zargar, M., Ujihara, R., Vogt, S. J., Vrouwenvelder, J. S., Fridjonsson, E. O., & Johns, M. L. (2020). Imaging of membrane concentration polarization by NaCl using ²³Na nuclear magnetic resonance. *Journal of Membrane Science*, 600, 117868. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117868>
 - Zhang, L., Jia, H., Wang, J., Wen, H., & Li, J. (2020). Characterization of fouling and concentration polarization in ion exchange membrane by in-situ electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 594(August 2019), 117443. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117443>
 - Zhaohuan, M. (2013). *Membrane processes for water and wastewater treatment : study and modeling of interactions between membrane and organic matter*. École Centrale Paris.
 - Zou, L. Y., Li, Y., & Hung, Y.-T. (2007). Wet Air Oxidation for Waste Treatment. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, 5(3), 575-610. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-173-4_13