



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

Ciencias de la Vida

Ingeniería en Biotecnología

***Desarrollo de Biofouling durante la Potabilización de Agua
Superficial por Ultrafiltración***

Paola Lissette Díaz Gamboa

01 de julio de 2020, ciudad de Tena, Napo, Ecuador

Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad

Tena, 21 de mayo de 2020

Yo, Paola Lissette Díaz Gamboa con documento de identidad N° 0940818529, declaro que los resultados obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título Ingeniería en Biotecnología son absolutamente inéditos, originales, auténticos y personales.

En virtud de lo cual, el contenido, criterios, opiniones, resultados, análisis, interpretaciones, conclusiones, recomendaciones y todos los demás aspectos vertidos en la presente investigación son de mi autoría y de mi absoluta responsabilidad.

Por la favorable atención a la presente, suscribo de usted,

Atentamente,

Firma:



Paola Lissette Díaz Gamboa

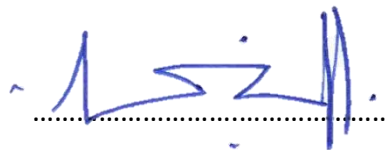
Certificado de dirección de trabajo de integración curricular

Certifico que el trabajo de integración curricular titulado: “Potabilización de agua superficial por ultrafiltración: Caracterización fisicoquímica, microbiológica y del *fouling* de membrana”, en la modalidad de: proyecto de investigación en formato tesis, fue realizado por: Paola Lissette Díaz Gamboa, bajo mi dirección.

El mismo ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad Regional Amazónica Ikiam, para su entrega y defensa.

Tena, 27 de abril de 2020

Firma:



Miguel Herrera Robledo

C.I: G07498271

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por guiarme y fortalecerme espiritualmente para empezar un camino lleno de éxito y bendiciones.

Mi eterno agradecimiento a la Universidad Ikiam por las experiencias vividas y por ser el lugar que me abrió sus puertas en mi formación personal y profesional.

Agradezco al proyecto “*Hi water: Efficient and affordable water treatment technologies to minimise waterborne diseases*” por el financiamiento de este estudio; así como también a los técnicos docentes del Laboratorio de Geociencias, Laboratorio Nacional de Referencia del Agua y al Laboratorio de Biología Molecular y Bioquímica por su participación en el diseño de la investigación y trabajo de laboratorio.

Agradezco infinitamente a mi Director de Tesis PhD. Miguel Herrera Robledo y a la M.Sc. Yeimy Rojas de Hidalgo por su gran ayuda y tiempo dedicado en el desarrollo del presente proyecto de titulación. A todos los profesores a quienes tuve el agrado de conocer y que impartieron sus conocimientos a lo largo de mi formación académica, especialmente a M.Sc. José Serrano por sus recomendaciones para la mejora de este escrito. A mis amigos, quienes a través del tiempo fuimos fortaleciendo nuestra amistad y compartiendo experiencias inolvidables.

Agradezco a la base de todo, a mi familia, especialmente a mis padres, que con sus consejos fueron mi constante motivación, muchas gracias por su comprensión, confianza y sobre todo por siempre creer en mí.

Un especial agradecimiento a la persona que aportó a este proyecto con sus conocimientos en programación y estadística. Gracias por todo su apoyo académico y personal, por el tiempo compartido, por las experiencias, frustraciones, alegrías y múltiples factores que contribuyeron a cumplir una de mis metas.

Paola Lissette Díaz Gamboa

ÍNDICE GENERAL

CARÁTULA

DERECHO DE AUTOR	ii
CERTIFICADO DEL DIRECTOR	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE ANEXOS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	4
1.3 Justificación de la investigación	4
1.4 Objetivos de la investigación.....	5
CAPÍTULO II: MARCO METODOLÓGICO	6
2.1 Sitio de muestreo	6
2.2 Selección del lugar de muestreo y recolección de muestras	6
2.3 Caracterización fisicoquímica del agua superficial del río Tena	8
2.4 Caracterización microbiológica del agua superficial del río Tena	9
2.5 Tinción de Gram de colonias bacterianas.....	10
2.6 Experimentos de ultrafiltración.....	10
2.7 Aproximación matemática del fenómeno de ultrafiltración de agua superficial a PTM constante	12

2.8	Mecanismo de bloqueo de poro durante la formación de <i>fouling</i> en la membrana.....	15
2.9	Extracción y Cuantificación de ADN.....	16
2.10	Análisis estadístico	18
CAPÍTULO III: PRESENTACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS		19
3.1	Caracterización fisicoquímica del agua superficial del río Tena	19
3.2	Caracterización microbiológica de agua superficial del río Tena	22
3.3	Remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua superficial por ultrafiltración.....	24
3.4	Rendimiento del sistema de ultrafiltración en la potabilización de agua superficial.....	26
3.5	Estimación aproximada de la composición del <i>fouling</i> total de la membrana.....	35
CAPÍTULO IV: INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN		38
4.1	Caracterización y remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de agua superficial.....	38
4.2	Rendimiento del sistema de ultrafiltración en la potabilización de agua superficial.....	43
4.3	Desarrollo de <i>biofouling</i> durante la ultrafiltración de agua superficial	49
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		54
5.1	Conclusiones	54
5.2	Recomendaciones.....	56
REFERENCIAS.....		58
ANEXOS.....		64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Coordenadas geográficas del sitio de muestreo (parroquia Muyuna).....	6
Tabla 2. Modelos de mecanismo de bloqueo de poro y sus descripciones. Los modelos son basados en ecuaciones lineales.....	16
Tabla 3. Concentración de parámetros fisicoquímicos en los puntos A1 y A2. Punto de muestreo A2 con mayor contaminación.	21
Tabla 4. Análisis microbiológico de agua superficial del río Tena en los puntos A1 y A2...	23
Tabla 5. Características del cultivo de BMA en agar nutritivo a 37 °C después de 24 horas.	23
Tabla 6. Concentración y eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de ultrafiltración.	24
Tabla 7. Resistencias promedio de filtración de agua superficial con diferentes CPM de membranas de ultrafiltración con variaciones en la PTM.....	26
Tabla 8. Determinación del flujo de permeado inicial y flujo sostenible con membranas de diferente CPM. El flujo sostenible se produjo a partir de los 100 mL.	27
Tabla 9. Caracterización del flujo de permeado volumétrico en valores específicos de volumen de permeado con membranas de diferente CPM.....	28
Tabla 10. Tasa de acumulación de contaminantes fisicoquímicos en la membrana de UF por cada hora filtración.....	36
Tabla 11. Concentraciones de ADN ambiental como parte de la composición del biofouling en membranas con diferente CPM.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización geográfica del área de estudio: Cantón Tena, parroquia Muyuna....	7
Figura 2. Esquema del sistema experimental de ultrafiltración. Uso de membranas de polietersulfona y nitrógeno gaseoso (N ₂).....	11
Figura 3. Scores de componentes principales de concentraciones fisicoquímicas de agua superficial en relación a los puntos de muestreo.	20
Figura 4. Concentración de bacterias mesófilas aerobias y coliformes totales en diferentes puntos de muestreo. No se evidencia presencia de coliformes totales en el punto A.....	22
Figura 5. Eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de la ultrafiltración con diferentes CPM para agua superficial del punto A2.....	25
Figura 6. Comportamiento del flujo de permeado volumétrico real para membranas con diferente CPM.....	27
Figura 7. Datos ajustados para la predicción de la formación de torta durante el desarrollo de fouling. La formación de torta se produce a partir de los 100 mL ($R^2 \geq 0.9995$).	29
Figura 8. Comportamiento de la resistencia específica de la torta (α) para membranas con diferente CPM. La membrana de 100 kDa presentó los valores más bajos de α	30
Figura 9. Permeabilidad hidráulica de la membrana en función del volumen de permeado con membrana de diferente CPM.	31
Figura 10. Porosidad efectiva de la torta depositada sobre la superficie de las membranas con diferentes CPM. Todos los valores de porosidad fueron relativamente bajos en todas las condiciones.....	32
Figura 11. Escala indicativa de la dimensión fractal a partir de la relación de masa y grosor de la torta para membranas con diferente CPM. En todas las condiciones, la torta alcanzó un estructura tridimensional.....	33
Figura 12. Distribución y contribución de los mecanismos de bloqueo de poro para coloides.	34
Figura 13. Distribución y contribución de los mecanismos de bloqueo de poro para polímeros.....	35

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Tamaño de corte molecular (CPM) y compuestos retenidos en membranas.	64
Anexo 2. Ilustración esquemática de los cuatro mecanismos de fouling de membrana. ...	64
Anexo 3. Área de estudio con puntos de muestreo complementarios (B, C y D)	65
Anexo 4. Métodos de detección no estándar de parámetros fisicoquímicos con los equipos Hach DR190 y TL2300.	66
Anexo 5. Esquema metodológico e interrelación entre sólidos encontrados en aguas superficiales.	66
Anexo 6. Características físicas de las suspensiones simuladas para contaminación orgánica-inorgánica (ácidos húmicos-sílice).	67
Anexo 7. Caracterización fisicoquímica de los puntos de muestreo A-D.	68
Anexo 8. Grupo UPGMA basado en parámetros fisicoquímicos en todos los sitios de muestreo.	69
Anexo 9. Caracterización y eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de UF del punto A2 (mayor contaminación).	70
Anexo 10. Correlación entre la masa y el grosor de la torta formada en membranas con diferente CPM, durante 5 minutos de filtración.	71
Anexo 11. Aporte de cada mecanismo de bloqueo de poro (sin superposición) a la disminución de flujo total en 200 mL de volumen de permeado para el modelo de coloides y polímeros.	72

RESUMEN

El mercado global de membranas de ultrafiltración (UF) ha crecido rápidamente durante la última década. Sin embargo, el limitado conocimiento sobre el *biofouling* y su efecto en el rendimiento del sistema de UF dificultan una implementación más amplia de esta tecnología. Por lo que, el objetivo de este estudio fue evaluar el rendimiento de un sistema de UF basado en el desarrollo de *biofouling*, utilizando agua superficial del río Tena y membranas de diferente corte de peso molecular (100, 30 y 10 kDa). Se realizó una caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua, antes y después de la UF, para evaluar la capacidad de remoción de contaminantes del sistema. Además, se emplearon modelos matemáticos para determinar los parámetros de filtrabilidad y los mecanismos de bloqueo de poro que caracterizaron al sistema durante la filtración. Los resultados indican que después de la UF, la concentración de los contaminantes disminuyó significativamente, alcanzando porcentajes de remoción del 100%. Sin embargo, el flujo de permeado disminuyó exponencialmente con mayores tasas de pérdida de flujo en la etapa inicial de la filtración. Posteriormente, se produjo la formación de la torta que alcanzó una estructura fractal tridimensional con porosidades relativamente bajas. De acuerdo con esta predicción y las tasas de acumulación de contaminantes y biomasa, la UF de agua superficial promueve el depósito continuo de bacterias y formación de biopelículas durante el desarrollo de *biofouling*. Estos hallazgos revelan la importancia del *biofouling* en la operación de los sistemas de UF para la potabilización de agua superficial.

Palabras claves: Ultrafiltración, *biofouling*, potabilización de agua superficial, parámetros de filtrabilidad, mecanismos de bloqueo de poro.

ABSTRACT

The global market for ultrafiltration (UF) membranes has grown fast in the last decade. However, limited knowledge about biofouling and its effect on the performance of the UF system hinder a broader implementation of this technology. Therefore, the objective of this study was to evaluate the performance of a UF system based on the development of biofouling, using surface water from the Tena river and membranes of different molecular weight cut-offs (100, 30 and 10 kDa). A physicochemical and microbiological characterization of the water was performed, before and after the UF, to evaluate the pollutants removal capacity of the system. In addition, mathematical models were used to determine the filterability parameters and the pore blocking mechanisms that characterized the system during filtration. The results indicate that after UF, the concentration of the contaminants decreased significantly, reaching removal percentages of 100%. However, the permeate flow decreased exponentially with higher rates of flow loss in the initial stage of filtration. Subsequently, the formation of the cake occurred which reached a three-dimensional fractal structure with relatively low porosities. Consistent with this prediction and biomass and contaminant accumulation rates, surface water UF promotes continuous bacterial deposition and biofilm formation on the membrane during biofouling development. These findings reveal the importance of biofouling in the use of pretreatments and operation of UF systems for the purification of surface water.

Key words: Ultrafiltration, biofouling, surface water purification, filterability parameters, pore-blocking mechanisms.

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Antecedentes

La necesidad de agua potable de alta calidad está aumentando, debido a que las fuentes de agua que aún no han sido contaminadas están disminuyendo continuamente. De acuerdo con la última legislación vigente en Ecuador, para prevenir la contaminación ambiental, el deterioro de fuentes de agua potable y aparición de enfermedades, los criterios de descarga de aguas residuales y agua de consumo humano son más estrictos [1]. La urbanización descontrolada y la industrialización en cuencas urbanas han producido daños ambientales y contaminación en las fuentes de agua para uso de la población [2]. El impacto depende principalmente del tamaño de la zona rural o urbana, de su número de habitantes, de la magnitud de las actividades de la zona y del tipo de tratamiento aplicado a las aguas residuales [3]. Las aguas residuales incorporan nutrientes orgánicos e inorgánicos (nitratos, fosfatos, amoníaco, etc.) así como contaminantes biológicos (tales como virus, bacteria y parásitos), alterando de manera significativa las características “nativas” de la corriente [3,4]. Tanto virus y bacterias pueden usar el agua para transportarse hacia otros hospederos; y se ha evidenciado que los principales impulsores de la aparición de enfermedades infecciosas se encuentran relacionados con el contacto directo o indirecto de agua residual, un incorrecto o limitado tratamiento de estas aguas o reutilización de facto [5]. Por lo que es evidente que se necesitan métodos efectivos en el tratamiento aguas residuales y de agua potable.

A raíz de esto, se han establecido tecnologías basadas en membranas como técnicas de desinfección de agua, de las cuales se destaca la ultrafiltración. La ultrafiltración (UF) es considerada una alternativa eficaz para producir agua de alta pureza mediante la eliminación de contaminantes de gran peso molecular, comparado con otras técnicas convencionales como, coagulación-floculación, filtración de arena, entre otras [6]. A diferencia de estas técnicas convencionales, la UF no requiere el uso de compuestos metálicos ni aditivos que puedan generar algún comportamiento no deseable en la técnica [7]. Los sistemas de UF se caracterizan por utilizar presión transmembrana constante (PTM) con orden de 200-1000 kPa, para conducir solventes líquidos (principalmente agua) y solutos pequeños a través de membranas semipermeables. Las membranas de UF

consisten principalmente en estructura poliméricas (polietersulfona, celulosa, polisulfona, poliamida, entre otros), pero actualmente ya se disponen de membranas cerámicas. Estas membranas están en capacidad de retener solutos como macromoléculas, coloides y nanopartículas entre 0.002 – 0.1 μm de diámetro o su correspondiente en tamaño de corte de peso molecular (CPM) de 1 – 800 kDa, aproximadamente [8,9]. Se ha determinado que la UF permite la eliminación de sólidos suspendidos, endotoxinas, bacterias y la mayoría de virus (Anexo 1) encontrados en el agua, por lo cual las enfermedades relacionadas con el agua e infección por microorganismos podrían prevenirse [10].

Con el costo decreciente de los diferentes tipos de membrana de UF, los países en desarrollo aceptan paulatinamente la técnica de UF en comparación con otras tecnologías de desinfección de agua. A nivel industrial, la UF creció rápidamente durante los últimos veinte años (tasa de crecimiento de 15% por año), sobre todo para la producción de agua potable [11]. Sin embargo, a medida que se filtra el agua, la membrana es propensa a perder permeabilidad debido a la acumulación de contaminantes de naturaleza orgánica, inorgánica y biológica, conocido como *fouling*. El *fouling* de la membrana comienza en las primeras etapas de la filtración, cuando las interacciones entre los iones cargados y la superficie de la membrana promueven el desarrollo de capas en la membrana. Múltiples cargas a lo largo de estas capas promueven la deposición de materia orgánica natural (MON), sustancias poliméricas extracelulares (SPE), fragmentos de material genético y células en la superficie de la membrana. Estos compuestos orgánicos se adhieren a las superficies de las membranas debido a su hidrofobicidad, causando un taponamiento parcial o total de los poros. Las bacterias, en particular, se adhieren a la membrana y fomentan el depósito y crecimiento de colonias microbianas y formación de biopelículas que resulta en el desarrollo de *biofouling* [12,13]. En la mayoría de los casos, el *biofouling* es dominado por organismos heterotróficos que convierten la materia orgánica disuelta en biomasa. Específicamente, el *biofouling* resultante de la incrustación de coloides inorgánicos, productos microbianos solubles y una alta actividad bacteriana en la superficie de la membrana puede provocar una vida útil más corta de la membrana y un aumento en los costos operativos, causado por incrementos en la demanda de energía, mantenimientos periódicos y costos de limpieza de la membrana. Los mantenimientos periódicos requieren la aplicación de procesos físicos o compuestos químicos fuertes en la membrana que

alteran rápidamente su estructura y disminuyen su efectividad, por lo que finalmente se termina reemplazando toda la membrana [14,15]. En comparación con otras tecnologías de membrana como en el biorreactor de membrana y ósmosis inversa, el *biofouling* en el tratamiento de agua potable mediante ultrafiltración es menos investigado, lo cual limita fuertemente el potencial de esta técnica [16]. Muchos estudios acerca del proceso de UF, se han enfocado en las incrustaciones coloidales donde afirman que estas incrustaciones representan gran parte del *fouling* total [14,17], o que los biopolímeros son los principales contaminantes [18,19]. Sin embargo, algunos estudios recientes sugirieron que el *biofouling* desempeña un papel importante en el *fouling* total de la membrana de UF, y que una alta concentración de bacterias en la corriente de alimentación promueve un taponamiento fuerte o irreversible en la membrana [16,20]. Esta falta de información podría deberse a que, en comparación con otras tecnologías de membrana, la UF ha tenido una menor demanda como alternativa directa de potabilización. Además, existe una amplia disponibilidad de alternativas de limpieza de la membrana enfocadas en la depuración general de contaminantes, lo que resta de atención al estudio específico de *biofouling* [16].

Actualmente, existen algunos modelos y aproximaciones matemáticas basados en mediciones experimentales de volumen de permeado, tiempo de filtración y correlaciones empíricas que permiten identificar la etapa y posible cantidad, composición y estructura de *fouling* o *biofouling* depositado en la membrana [21,22]. Los modelos matemáticos mayormente aplicados corresponden a mecanismos de bloqueo de poros que describen comportamientos dominados por partículas coloidales y polímeros. Estos mecanismos son estudiados, específicamente, para identificar si el *fouling* de la membrana está relacionado con el bloqueo de poros (estándar, completo e incompleto) o asociado a la superficie (filtración de torta) (Anexo 2). En el (a) bloqueo completo de poros, se asume que cada partícula que alcanza la membrana bloquea un poro sin superponerse sobre otras partículas; (b) bloqueo estándar de poros, en la cual las partículas se depositan dentro de los poros y el volumen de poros disminuye proporcionalmente al volumen de partículas depositadas; (c) bloqueo intermedio de poros, se supone que algunas partículas se depositan en otras partículas mientras que otras partículas bloquean los poros de la membrana (bloqueo completo); (d) filtración de la torta con más partículas retenidas que se depositan sobre otras, formando capas que crean una alta resistencia al flujo de

membrana. Para esto se asume que las partículas depositadas no bloquean los poros, porque no hay poros que bloquear o porque los poros ya están cubiertos por otras partículas y no están disponibles para bloquear [21]. Para la filtración de membrana realizada en un modo de PTM constante y con incrustaciones de forma esférica completamente retenidas en la membrana, las ecuaciones relacionadas a estos modelos describen la relación entre el volumen de permeado y el tiempo de filtración con cada mecanismo de bloqueo. Los modelos relacionados a estos mecanismos son significativos para interpretar el comportamiento del flujo de permeado y mejorar la comprensión y predicción de la formación de torta en el desarrollo del *fouling* total, proporcionando una herramienta útil para la operación de este sistema [21,23].

1.2 Planteamiento del problema

En las zonas rurales del cantón Tena, se conoce que las viviendas asentadas cerca de los ríos no cuentan con conexión a la red de alcantarillado que termine en una planta de tratamiento de aguas servidas. Por lo que, comúnmente estos efluentes se infiltran o son dirigidos directamente a los ríos. Esta contaminación afecta a los habitantes, debido a que las poblaciones aguas abajo de los efluentes usan los recursos hídricos sin previo tratamiento, como fuente principal de muchas actividades diarias en las que se incluyen el consumo directo de agua del río, agua de riego para la agricultura, actividades turísticas y recreacionales. La UF es considerada una técnica eficaz para la potabilización de agua superficial de sistemas fluviales, sin embargo, su rendimiento puede encontrarse afectado por la formación inevitable de *biofouling*, como resultado de la carga de contaminación del agua. El *biofouling* ha sido un problema común en los procesos de filtración por membranas, que al no ser controlado tiende a disminuir el área de filtración y la vida útil de la membrana, causando mayores costos de energía, operación y mantenimiento del sistema. Además, al no identificar cómo afecta el *biofouling* a la membrana, dificulta la selección correcta de alternativas de limpieza y pretratamientos, lo que podría provocar una adhesión irreversible de contaminantes en la membrana.

1.3 Justificación de la investigación

De acuerdo con el Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial de Muyuna, se considera que la degradación de los cuerpos de agua, como el caso del río Tena, está

asociada a la eliminación de los desechos sólidos y líquidos que se concentran en las cabeceras parroquiales como consecuencia de la urbanización [24]. Debido a la continua contaminación y el consumo de agua superficial de este sistema fluvial, se requieren estudios y propuestas para la desinfección de agua previo al consumo humano, con la finalidad de prevenir enfermedades y muertes en la población. A pesar de que, la ultrafiltración es considerada una técnica eficaz para la potabilización de agua, es importante conocer como su rendimiento y eficiencia de purificación pueden encontrarse afectados por el desarrollo de *biofouling*. Además, la información sobre el *biofouling* y su contribución en el *fouling* total durante el proceso de UF para el tratamiento de agua potable es limitada. Por estas razones, es necesario estudiar a nivel de laboratorio el rendimiento de un sistema de UF con membranas de diferentes CPM en el tratamiento de agua, así como sus limitaciones relacionadas al desarrollo de *biofouling*.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo general

Evaluar el rendimiento de un sistema de UF a nivel de laboratorio para la potabilización de agua superficial, mediante la caracterización de los parámetros de filtrabilidad y desarrollo de *biofouling*.

1.4.2 Objetivos específicos

- Analizar la capacidad de un sistema de UF para producir agua potable mediante la remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos presentes en agua superficial del río Tena.
- Determinar la magnitud de los parámetros de filtrabilidad de un sistema de UF utilizando membranas de diferentes CPM y agua superficial cruda como corriente de alimentación.
- Identificar la secuencia cronológica de los mecanismos de bloqueo de poro y la contribución de cada mecanismo a la disminución de flujo de permeado.
- Caracterizar la composición y formación del *biofouling* de membrana durante la UF de agua superficial con base en los criterios de remoción de contaminantes y estructura de la torta taponante.

CAPÍTULO II: MARCO METODOLÓGICO

2.1 Sitio de muestreo

El sitio de estudio identificado se encuentra en la parroquia Muyuna, cantón de Tena, capital de la provincia de Napo. Tena es una ciudad ubicada al nororiente de Ecuador, cubre una extensión de 261.8 km² con 60 880 habitantes [25]. Debido a las características geográficas y las condiciones hidrogeológicas es el lugar idóneo para actividades turísticas y recreativas cuyo insumo principal son los sistemas fluviales. El sistema fluvial clave en este estudio es el río Tena (zona rural), el cual se encuentra cercano a la comunidad de Atacapi y la Universidad Regional Amazónica Ikiam (Figura 1).

Tabla 1. Coordenadas geográficas del sitio de muestreo (parroquia Muyuna).

COORDENADAS	X	Y
Norte	181755	9893722
Sur	183090	9892115
Este	182558	9890715
Oeste	181234	9892485

Fuente: Posicionamiento GPS

2.2 Selección del lugar de muestreo y recolección de muestras

Se han establecido dos puntos o sitios de muestreo claves (A1 y A2) para este estudio. Se tomó muestra de agua superficial del río Tena en una zona antes (A1) y después (A2) del aparente vertido de agua residual y el impacto de la comunidad de personas (Figura 1). Además, se dispone información de otros puntos de muestreo (B y C) del mismo río y (D) del río Pano (Anexo 3), como medios de comparación (a nivel de contaminación) con los datos obtenidos en conjunto con otros investigadores. El periodo de análisis fue de un ciclo hidrológico completo comprendido entre marzo de 2019 a febrero de 2020 en el cual se tomaron 32 muestras de agua por cada punto, con volúmenes de 20 L por cada toma. La recolección y conservación de las muestras de agua se realizó de acuerdo con los estándares establecidos por la legislación 1060 de la APHA [26]. Para las muestras de control o blanco en los análisis, se usó agua desionizada estéril y se llevó al lugar de muestreo para comprobar que no exista algún tipo de contaminación en el transporte de las muestras. Finalmente, las muestras fueron etiquetadas y se mantuvo la cadena de frío hasta el laboratorio para evitar cambios físicos, químicos y microbiológicos de las muestras.

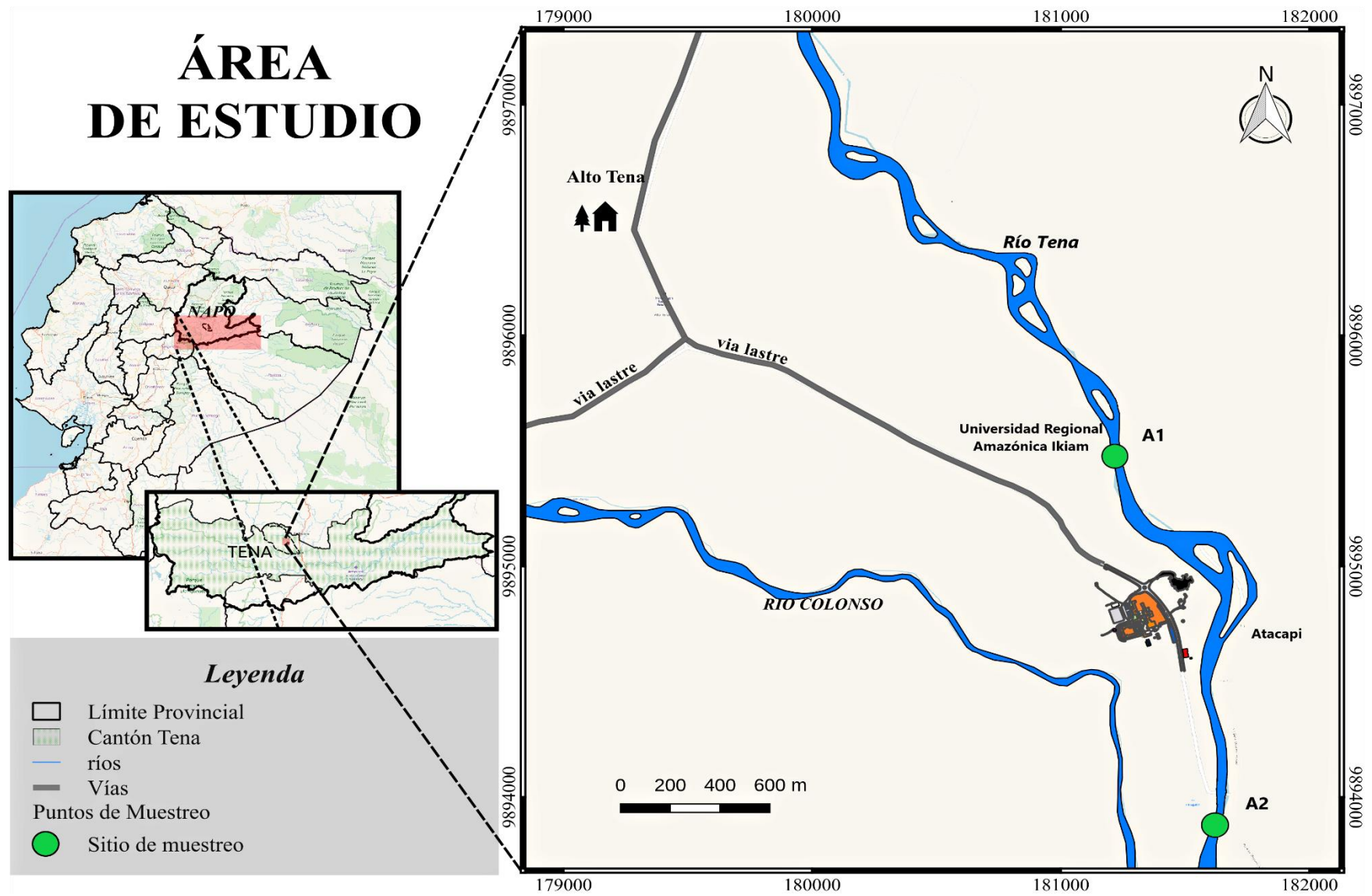


Figura 1. Localización geográfica del área de estudio: Cantón Tena, parroquia Muyuna.

2.3 Caracterización fisicoquímica del agua superficial del río Tena

Se analizaron 20 parámetros fisicoquímicos de muestras de agua superficial del río Tena, los cuales incluyen análisis *in situ* de temperatura, pH y conductividad mediante el uso de una sonda multiparámetros. Por otro lado, las muestras que no son analizadas *in situ*, se acondicionaron para su posterior análisis en el laboratorio. Los parámetros fisicoquímicos *ex situ* bajo métodos no estándar fueron analizados mediante un espectrofotómetro utilizando el kit de Hach (Hach Modelo Dr1900, USA) bajo diferentes métodos para análisis de aguas (Anexo 4). Para este análisis, las muestras principales incluyeron agua superficial cruda del río Tena (puntos A1 y A2) y muestras de agua de los puntos de muestreo de comparación (B-D). Además, se analizaron muestras de agua del punto A1 y A2 después de ser sometidas al proceso de ultrafiltración utilizando membranas de 10, 30 y 100 kDa. Se cuantificaron las concentraciones de nitritos, nitratos, fosfatos, hierro, amonio, manganeso, color y dureza. La turbidez del agua se midió bajo un método no estándar utilizando un turbidímetro (Hach TL 2300).

Los sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) se analizaron de acuerdo con los métodos estándares establecidos en la APHA [27] con pequeñas modificaciones. Para empezar, se preparó el papel filtro para obtener el peso constante antes de usarlo en el equipo de filtración por vacío. Las muestras previamente homogenizadas se filtraron usando un volumen de 50 mL. Para la determinación de SST, el filtro se removió del sistema y se colocó sobre un soporte de porcelana para secarse en una estufa a 103-105 °C durante 1 hora. La determinación de SSF, se obtuvo de la calcinación de la muestra retenida en el filtro, en una mufla a 550°C durante 1 hora, la cual se pesó posterior al enfriamiento. Finalmente, los SSV correspondieron a los compuestos perdidos durante la calcinación a 550°C de la muestra retenida en el filtro. Se determinaron por diferencia de peso entre sólidos suspendidos totales y fijos.

$$\text{SST, mg/L} = \frac{(P2 - P1) \times 1000}{V} \quad (1)$$

$$\text{SSF, mg/L} = \frac{(P3 - P1) \times 1000}{V} \quad (2)$$

$$\text{SSV, mg/L} = \text{SST} - \text{SSF} \quad (3)$$

P1: peso del filtro preparado en mg; P2: peso del filtro más el residuo seco a 103-105 ° C en mg; P3: peso del filtro más el residuo calcinado a 550 ° C en mg; V: volumen de muestra tomado en mL.

De forma similar al procedimiento anterior, el análisis de los sólidos totales sigue los métodos estándares de APHA (1992), con diferencias específicas en el material y método realizado. Para el análisis de sólidos totales (ST), sólidos totales fijos (STF) y sólidos totales volátiles (STV), se dispuso de cápsulas (morteros) de porcelana. A partir de las muestras homogenizadas, se tomó el volumen de 50 mL de muestra después de ser filtrado por el sistema de filtración al vacío, el cual es vertido en la cápsula preparada. La determinación de los ST se obtuvo luego de la evaporación y secado en una estufa a 103-105 ° C durante 3 horas. La determinación de STF, se logró con la obtención de los residuos resultantes luego de calcinar la muestra a 550 ° C durante 1 hora. Finalmente, los STV corresponden a los compuestos perdidos durante la calcinación anterior, por lo que se determinaron por diferencia de peso entre sólidos totales y fijos.

$$ST, \text{mg/L} = \frac{(P2 - P1) \times 1000}{V} \quad (4)$$

$$STF, \text{mg/L} = \frac{(P3 - P1) \times 1000}{V} \quad (5)$$

$$STV, \text{mg/L} = ST - STF \quad (6)$$

P1: peso de la cápsula preparada en mg; P2: peso de la cápsula más el residuo seco a 103-105 ° C en mg; P3: peso de la cápsula más el residuo calcinado a 550 ° C en mg; V: volumen de muestra tomado en mL.

Las concentraciones de sólidos disueltos totales (SDT), disueltos volátiles (SDV) y disueltos fijos (SDF) se obtuvo por la diferencia entre ST (STV y STF) y SST (SSV y SSF), según como lo indica la relación establecida en el esquema del anexo 5.

2.4 Caracterización microbiológica del agua superficial del río Tena

Las muestras incluyeron agua superficial cruda del río Tena y agua tratada mediante el proceso de ultrafiltración, utilizando membranas de 10, 30 y 100 kDa. Las muestras fueron conservadas a temperatura ambiente dentro de las siguientes 12 horas posterior a su análisis. Posteriormente, se preparó 260 mL de agar MacConkey y Agar Nutritivo (medios de cultivo deshidratados Difco™), siguiendo las indicaciones del fabricante. Se esterilizó el

material a 121 °C por 30 minutos. El método a seguir consiste en la realización de diluciones decimales seriadas de la muestra para tubos con 5mL por dilución [27]. Para esto se debe disponer de un tubo con 4.5 mL de solución salina y 0.5 mL de la muestra de agua. Por otra parte, se dispensaron los medios de cultivos en 12 cajas Petri por cada medio de cultivo. Después de solidificados los medios se sembraron 200 µL en la mitad de la placa y se dispersó, por técnica de estriado, homogéneamente por toda la superficie. Se hermetizó la caja con Parafilm e incubó a 37 ° C por 24 y 48 horas, para coliformes totales, y bacterias mesófilas aerobias (BMA), respectivamente. Se estableció controles negativos empleando medios estériles sin inocular. Finalmente, se contó las colonias en cada una de las placas y se calcularon las Unidades Formadoras de Colonias (UFC), siguiendo la siguiente ecuación.

$$UFC = \frac{\text{Número de colonias} \times \text{Factor de dilución (Inverso)}}{\text{Volumen (mL)}} \quad (7)$$

2.5 Tinción de Gram de colonias bacterianas

El método general a seguir para la tinción de Gram se tomó de Beveridge con pequeñas modificaciones. Una vez cuantificado las UFC de coliformes totales y BMA, se colocó una suspensión de bacterias proveniente de una sola colonia, en un portaobjetos de vidrio y se fijó la muestra mediante calentamiento suave. Posteriormente, se añadieron de 2 a 3 gotas de cristal violeta a la muestra y se dejó reposar durante 30 segundos. Seguidamente, se añadieron unas gotas de Lugol (una mezcla de 0,33 g de yodo y 0,67 g de yoduro de potasio en 100 mL de agua) directamente en el portaobjetos cubierto con cristal violeta durante 30 segundos. La mezcla de cristal violeta y yodo de Gram se lava del portaobjetos con agua destilada, seguido de un flujo suave de etanol/acetona durante 20 segundos. El portaobjetos se lavó nuevamente con agua destilada y se agregó safranina a la muestra durante 1 minuto. Finalmente, se retiró el exceso de colorante con agua destilada y se secó la muestra con papel filtro hasta su visualización en el microscopio óptico [28].

2.6 Experimentos de ultrafiltración

Un tanque de alimentación de acero inoxidable, fue conectado a una celda comercial de Ultrafiltración (AMICON UFSC20001, Millipore, MA, USA) sin agitación, cargada con una membrana de polietersulfona para UF (Biomax®, Millipore, MA, USA) con diferente tamaño

de corte de peso molecular (CPM; 10, 30 y 100 kDa). La fuerza motriz para la filtración fue proveída por un gas acarreador presurizado (N_2). El flujo de permeado se registró continuamente utilizando una balanza electrónica y grabado a través de un sistema de adquisición de información (LabVIEW[®] Professional development system, National Instruments, TX) (Figura 2). Previo a la realización de los experimentos, cada membrana fue lavada con agua desionizada durante 24 horas a 4°C realizando recambios de agua cada 12 horas. A través del uso del aparato y protocolo de ultrafiltración descritos líneas arriba, inicialmente se filtró 1 L de agua desionizada para la compactación de membrana. Posteriormente se filtraron 5 litros de agua destilada haciendo variaciones de presión entre 10 - 40 psi (69 – 275 kPa) para determinar la resistencia hidráulica de cada membrana compactada. Estos valores de resistencia se obtuvieron tras calcular la pendiente resultante entre los datos experimentales de flujo de permeado (relación entre tiempo, volumen y área de la membrana) versus las variaciones de presión (10, 20, 30 y 40 psi). Finalmente, se filtraron 20 litros de la muestra a presión transmembrana (PTM) constante de 30 psi (207 kPa) utilizando agua superficial del río Tena como corriente de alimentación (Figura 1), registrando el volumen de permeado en función del tiempo. Una vez finalizada la operación en el sistema UF, las muestras fueron conservadas hasta completar los análisis fisicoquímicos y microbiológicos.

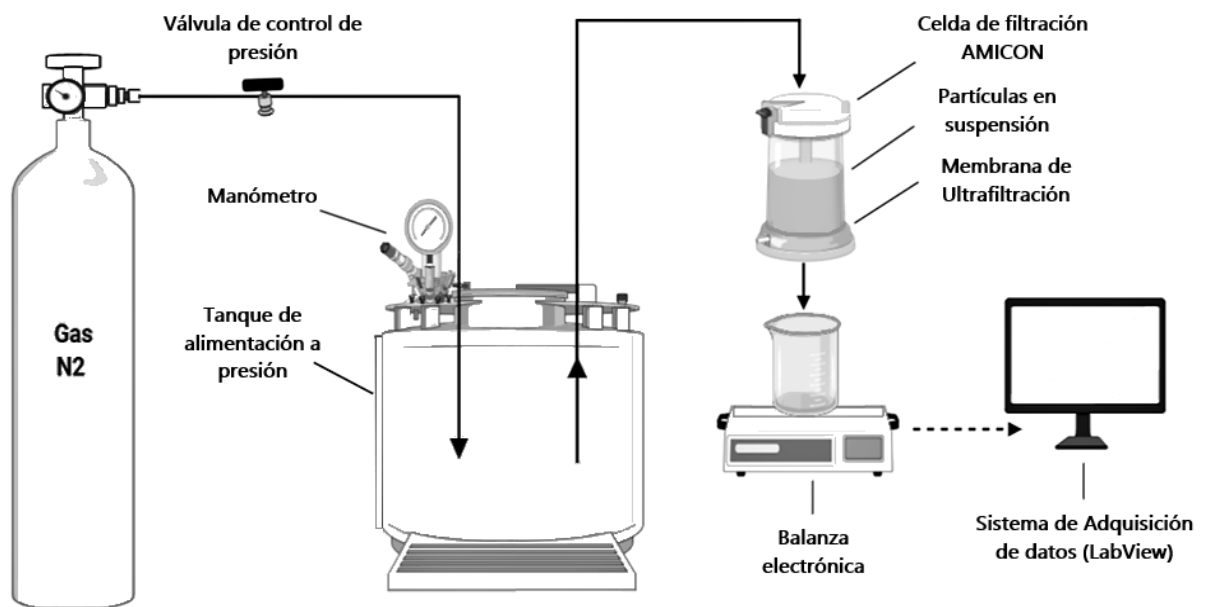


Figura 2. Esquema del sistema experimental de ultrafiltración. Uso de membranas de polietersulfona y nitrógeno gaseoso (N_2).

2.7 Aproximación matemática del fenómeno de ultrafiltración de agua superficial a PTM constante

Inicialmente, se determinaron algunos parámetros de filtrabilidad del sistema (flujo inicial, flujo de permeado volumétrico, permeabilidad y resistencia hidráulica de la membrana y de la torta), necesarios para continuar con el modelado matemático que describe la formación de torta y posteriormente el *biofouling*. Para esto, se planteó un tratamiento de los datos brutos obtenidos: tiempo, volumen de permeado, área de la membrana y PTM. Además, se dispuso de algunos valores experimentales basados en estudios previos, tales como: concentración de partículas (20 mg/L) y densidad de partículas en agua superficial (2085 kg/m³), para determinar algunas de las propiedades estructurales de la torta. Estos valores fueron estimados tras la preparación de agua superficial sintética, utilizando agua desionizada y diferentes concentraciones de ácidos húmicos (4–23 kDa, *Sigma Aldrich*, USA) y nanopartículas de SiO₂ (*Snowtex-C*, 23 nm de diámetro, *Nissan Chemical America Corp*, TX, USA), representando partículas contaminantes de naturaleza orgánica e inorgánica (Anexo 6).

2.7.1 Determinación de la resistencia hidráulica específica de una torta de membrana

Basados en la Ley de Darcy [29] y en ausencia de una diferencia de presión osmótica a través de la membrana, el flujo de permeado volumétrico viene dado por:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (8)$$

donde ΔP es el diferencial de presión transmembrana, μ es la viscosidad dinámica del fluido permeante, mientras que R_m y R_c son resistencias hidráulicas de la membrana no contaminada y la torta de membrana, respectivamente [29,30]. La resistencia hidráulica específica de una torta de membrana de espesor L está definida como:

$$\hat{R}_c = \frac{R_c}{L} \quad (9)$$

y se puede conectar a las propiedades microestructurales de la torta usando un modelo de permeabilidad como se indica en la sección 2.7.2. En estudios previos de filtración de la torta, Ruth [31] y Carman [32] introdujeron la resistencia específica de la torta basada en

la masa, definida como la resistencia hidráulica de la torta R_C por unidad de masa de la torta M y por unidad de superficie o área de la membrana A_m :

$$\alpha_M = \frac{A_m}{M} R_C \quad (10a)$$

donde A_m tiene un valor experimental de 0.0036 m^2 y M es proporcional a L . La comparación de las ecuaciones (9) y (10a) muestra que las resistencias hidráulicas específicas \hat{R}_c y α_M están relacionadas a través de la densidad de la torta, ρ :

$$\alpha_M = \frac{\hat{R}_c}{\rho} \quad (10b)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (10a) y suponiendo que $M = C_f V_p$ (producto entre la concentración de partículas y volumen de permeado, respectivamente) da una expresión para α_M en términos de valores que pueden medirse fácilmente en un experimento de filtración, por lo que se tiene:

$$\alpha_M = \frac{A_m}{C_f V_p} \left(\frac{\Delta P}{J \mu} - R_m \right) \quad (11)$$

La ecuación (11) se puede utilizar para determinar la dependencia de la resistencia específica de la torta basada en masa α_M sobre el tiempo de filtración con base a mediciones experimentales del volumen de permeado V_p en función del tiempo.

Se debe tener en cuenta que establecer a la masa de la torta como $C_f \cdot V_p$ se basa en el supuesto de que no hay transporte de retorno de las partículas fuera de la superficie de la membrana. En estas condiciones, todas las partículas que se acercan a la membrana se depositan sobre ella para formar la torta. También se supone que la concentración de partículas en la suspensión de alimentación es constante durante todo el experimento.

2.7.2 Estimación de la porosidad y dimensión fractal de una torta de membrana basada en valores experimentales de flujo permeado y un modelo de permeabilidad

Para estimar la porosidad de la torta de membrana, se tomó como base el modelo de Kozeny-Carman [33,34], la cual establece que la resistencia hidráulica específica de una torta de membrana viene dada por:

$$\hat{R}_C^{CK} = K_k \frac{S^2}{\varepsilon^3} \quad (12a)$$

donde K_k es la constante de Kozeny y S es el área de superficie específica de la torta. La ecuación (12a) se reescribe con la dependencia del área del tamaño de partícula, la forma de la partícula y la porosidad de la torta, mostrándose de la siguiente manera:

$$\hat{R}_C^{CK} = K_k \frac{1}{\varepsilon^2} \left[\frac{6(1-\varepsilon)}{\psi d_e} \right]^2 \quad (12b)$$

En la expresión anterior, ψ y d_e describen la forma y el tamaño de las partículas que componen la torta: la esfericidad ($\psi \leq 1$, $\psi = 1$ para una esfera) y d_e el diámetro de la esfera equivalente, respectivamente. La densidad, ρ y la porosidad de la torta, ε , están conectadas a través de la densidad de las partículas, ρ_s (valor de 2085 kg/m^3) como $\rho = \rho_s (1-\varepsilon)$. Así, se combina las ecuaciones (10) y (12a) para expresar la resistencia específica de la torta basada en masa en función de las propiedades microestructurales de la torta:

$$\alpha_M^{CK} = K_k \cdot \frac{s^2}{\rho_s} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2(1-\varepsilon)} \quad (13a)$$

En el supuesto de que la torta consiste en partículas esféricas del mismo tamaño (d_c), la esfericidad y la constante de Kozeny son iguales a 1 y 5, respectivamente, y la ecuación (13a) se reescribe como:

$$\alpha_M^{CK} = 180 \cdot \frac{1}{\rho_s d_c^2} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \quad (13b)$$

Con los valores α_M obtenidos de los experimentos de filtración, esta última ecuación se usó para obtener una estimación basada en el modelo de Kozeny-Carman de la porosidad promedio de la torta, ε , en función del tiempo de filtración. Con la información obtenida de ε , fue posible determinar el grosor promedio de la torta, L , dado por:

$$L = \frac{C_f V_p}{A_m (1-\varepsilon) \rho_s} \quad (14)$$

En la filtración con rechazo completo y sin transporte posterior de partículas, la masa del depósito o *fouling* es igual al producto de la concentración de partículas de alimentación C_f , y el volumen de permeado V_p . A partir de esto, se denota la relación proporcional entre

el grosor o altura (L) y la masa de la torta (M). Además, ρ_s es la densidad de partículas, ϵ es la porosidad de la torta y A_m es el área de la membrana.

Una vez identificada la relación entre el grosor de la torta y su masa, se estimó de la dimensión fractal de una torta de membrana (morfología y estructura caracterizada por el depósito de un amplio rango de números e interacciones de partículas) basada en sus características microestructurales y permeabilidad. La dimensión fractal, D_{torta} , de un depósito o torta en crecimiento indica cómo su grosor o altura promedio se escala o ajusta con el número de partículas depositadas, N , proporcional a su masa, M [35,36]:

$$L \sim N^\phi = N^{\frac{1}{D_{cake} - 2}} \quad (15)$$

donde ϕ es el exponente escalar o pendiente (a partir de la relación de masa y grosor de la torta) y $D_{cake} = 2 + \frac{1}{\phi}$ es la dimensión fractal de la torta.

2.8 Mecanismo de bloqueo de poro durante la formación de *fouling* en la membrana

2.8.1 Modelos de mecanismos de bloqueo de poro para material coloidal y polímeros

Los modelos de bloqueo de poro para material coloidal y polímeros se encuentran basados en las cuatro leyes básicas de filtración desarrolladas por Hermia [37]. Las ecuaciones a presentar describen la filtración de membrana realizada a PTM constante con el flujo de alimentación normal a la superficie de la membrana y con incrustaciones retenidas. Estas ecuaciones describen la relación entre el volumen de permeado total, V_p , el flujo de permeado volumétrico J , el flujo inicial J_0 y el tiempo de filtración, t , para cada uno de los mecanismos de bloqueo de poro. El modelo de coloides describe la deposición de coloides orgánicos e inorgánicos en la membrana de UF durante la filtración. Por otra parte, el modelo de polímeros corresponde al comportamiento en que las partículas, principalmente compuestos o sustancias orgánicas productos de la actividad microbiana como SPE, se depositan en la membrana durante la ultrafiltración. En este último modelo, el bloqueo de poros y formación de torta pueden ocurrir dependiendo de la polidispersidad

del peso molecular. Los modelos implican una dependencia de la disminución del flujo en la relación del tamaño de partícula al diámetro de poro [22].

Tabla 2. Modelos de mecanismo de bloqueo de poro y sus descripciones. Los modelos son basados en ecuaciones lineales.

Mecanismo	Descripción	Ecuaciones para coloides ^a	Ecuaciones para polímeros ^b
Bloqueo completo	Oclusión de poros por partículas sin superposición de partículas	$J = J_0 - K_b V$	$-\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = at + b$
Bloqueo estándar	Deposición de partículas dentro de los poros	$\frac{K_s t}{2} = \frac{t}{V_p} - \frac{1}{Q_0}$	$\frac{t}{V_p} = at + b$
Bloqueo intermedio	No todas las moléculas que llegan a la superficie de la membrana bloquean un poro	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} - K_i t$	$\frac{1}{J} = at + b$
Filtración de torta	Las partículas depositadas no bloquean los poros	$K_c V = \frac{2t}{V_p} - \frac{2}{Q_0}$	$\frac{t}{V_p} = aV_p + b$

^a K es la constante con el subíndice que indica el mecanismo de bloqueo, dado por Wang y Tarabara [21].

^b Los parámetros del modelo a y b viene dado por Ye et al. [22].

El uso de expresiones lineales no requirió procesamiento de datos adicional. En cambio, implicó sólo un ajuste lineal de mínimos cuadrados, y permitió la identificación rápida de mecanismos de bloqueo individuales.

2.9 Extracción y Cuantificación de ADN

2.9.1 Preparación de filtros

Teniendo en cuenta el tamaño de los filtros de membrana se procesó únicamente la mitad de cada uno, asumiendo que existe uniformidad en la distribución de la muestra sobre la superficie del filtro. Posteriormente, se cortó en fracciones pequeñas la membrana obtenida del proceso de filtración para después colocar los recortes en un microtubo de

1.5mL. En caso de no realizar la extracción de ADN al momento, se almacenaron los microtubos a -20°C.

2.9.2 Extracción de ADN metagenómico de agua superficial

El ADN fue extraído utilizando el kit *Wizard® Genomic DNA* (Promega) con modificaciones para ADN ambiental. Inicialmente, por cada membrana procesada se preparó la solución *EDTA/Nuclei Lysis*, tomando 120ul de EDTA 0.5M (pH 8.0) a 500uL de la solución de lisis disponible en el Kit. Posteriormente, se añadió 600ul de la solución preparada previamente a cada tubo de 1.5mL con muestra. Se adicionó, 17.5uL de 20mg/mL de Proteinasa K y se incubó a 55°C por una 1 hora. Una vez realizada la incubación se añadió 200uL de la solución de precipitación de proteínas con vórtex durante 20 segundos. En esta etapa de la extracción de ADN es importante mantener la cadena de frío, razón por la cual se incubaba en hielo por 5 minutos. Después, se centrifugó durante 5 minutos a 16000 g a 4°C y se recoge el sobrenadante evitando aspirar trozos de filtro. Cuidadosamente, se removió el sobrenadante que contiene ADN, el mismo que se transfiere a otro tubo de 1.5mL al cual se le agrega 600 uL de isopropanol frío y se mezcla por inversión. Posteriormente, se hace un lavado del ADN, que tras centrifugar por 2 minutos a 16000 g a 4°C, se decanta el sobrenadante. Después, se agregó 40 uL de la solución de rehidratación y 3uL de la solución de RNAsa y se mezcló por inversión para después enfriar en hielo durante 2 minutos. Finalmente, se incubó a 37°C por 30 minutos y se almacenó el ADN a 4°C hasta la realización de análisis posteriores. Para comprobar la validez de la extracción, se realizó el mismo procedimiento con el control (agua desionizada estéril después de la ultrafiltración).

2.9.3 Cuantificación de ADN

Se utilizó el equipo *Thermo Scientific Nanodrop* para la cuantificación de las muestras de ADN. Se dispuso de 2 uL de la solución rehidratante del Kit *Wizard® Genomic DNA*, como blanco de la cuantificación y finalmente, se añadió 2 uL de la muestra de ADN para obtener valores de concentración y pureza.

2.9.4 Estimación de Biomasa a partir de ADN

Siguiendo el estudio realizado por Herrera-Robledo et al. [38], se estimó de manera aproximada la masa celular incrustada en la capa del *fouling*. Para esto, se estableció una relación de ADN/biomasa (se supuso que cada µg de ADN representaba 16.6 µg de biomasa

celular tal como lo estableció Flemming et al. [39]). Este enfoque consideró que el ADN aislado estaba relacionado solo con células viables. Además, se estimó empíricamente el número de células bacterianas retenidas en las membranas, utilizando el supuesto de que una célula bacteriana corresponde una masa celular unitaria de 0.29 pg por célula [40].

2.10 Análisis estadístico

Para todos los resultados obtenidos de cada fase experimental, se calcularon estadísticas como la media y la desviación estándar de todos los parámetros y variables. Los modelos de mecanismos de bloqueo de poro fueron obtenidos tras un ajuste lineal de mínimos cuadrados y se calculó el error correspondiente a un intervalo de confianza del 95% para el inicio y final de cada experimento donde domina el mecanismo de bloqueo dado. Además, se realizó un análisis de conglomerados utilizando el método de grupo de pares no ponderados con promedio aritmético (UPGMA) en una matriz de distancia euclidiana para evaluar la diferencia entre los sitios. Para estimar el buen ajuste entre la matriz de similitud y el dendrograma, se calculó el coeficiente de correlación cofenética. Antes del cálculo de la distancia euclidiana y *clusters*, los datos se estandarizaron para tener una media de cero y una varianza de uno. Por otra parte, se aplicó un análisis de componentes principales (PCA) para identificar los contaminantes que explican la mayor proporción de variabilidad y para evaluar los patrones de distribución entre los sitios de muestreo. Los componentes principales corresponden a combinaciones lineales ponderadas de las variables y proporcionan información sobre todos los parámetros fisicoquímicos analizados. Se describió la estructura e interrelación de variables involucradas en el análisis de los sistemas fluviales, agrupando variables que tienen información semejante (altamente correlacionadas).

CAPÍTULO III: PRESENTACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS

3.1 Caracterización fisicoquímica del agua superficial del río Tena

Los análisis multivariados como el PCA y los *clusters* permitieron evaluar la relación y diferencias entre todos los sitios de muestreo (Anexo 3) con muchos parámetros simultáneamente. Los parámetros fisicoquímicos evidencian variaciones significativas entre cada sitio e indican que la contaminación del río Tena aumenta gradualmente a medida que se adentra a la zona urbana del cantón. Se asignó la carga de contaminación a cada punto de muestreo de acuerdo con el tamaño poblacional aproximado de las comunidades cercanas y los parámetros fisicoquímicos reportados en el anexo 7. Por lo que, se ha establecido que los puntos de muestreo A son considerados dentro de una zona de baja carga de contaminación en comparación con los puntos de muestreo restantes: B (media carga) y C (alta carga) en el río Tena y D (zona de piscicultura, media a alta carga de contaminación) en el río Pano.

Inicialmente, se obtuvo información del comportamiento de las variables fisicoquímicas respecto a cada uno de los sitios de muestreo establecidos mediante un análisis de conglomerados con un dendograma UPGMA. El coeficiente de correlación cofenética fue de 0.89 lo que sugiere un buen ajuste entre la matriz de similitud y el dendograma. Este análisis mostró la existencia de al menos tres grupos diferentes (Anexo 8). Los puntos A y B (B1) (grupo 2) consideradas zonas de baja a media carga de contaminación se agrupan en el centro del dendograma con distancias relativamente cercanas. Los puntos C1 y C2 (grupo 1) mostraron una separación del resto de los grupos, siguiendo un patrón similar a los puntos B2 y D (grupo 3). La separación entre puntos de muestreo se produce debido a la diferencia en las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos que fue determinante al evaluarse en un *score* de componentes principales (Figura 3). Aquí, se muestra un gráfico de puntajes en el plano bidimensional PCA definido por los primeros dos componentes (PC1 y PC2) con una varianza del 19% y 35%, respectivamente. Gran parte de los datos fisicoquímicos se inclinan hacia los puntos de muestreo considerados como zona de alta carga de contaminación (C y D), separados drásticamente del punto A. El PC1 está relacionado positivamente con las variables metales y dureza, para los puntos B y C. El PC2 está correlacionado positivamente para los

nutrientes y parámetros físicos (temperatura, turbidez y color), y negativamente para algunos sólidos en el punto D (Figura 3).

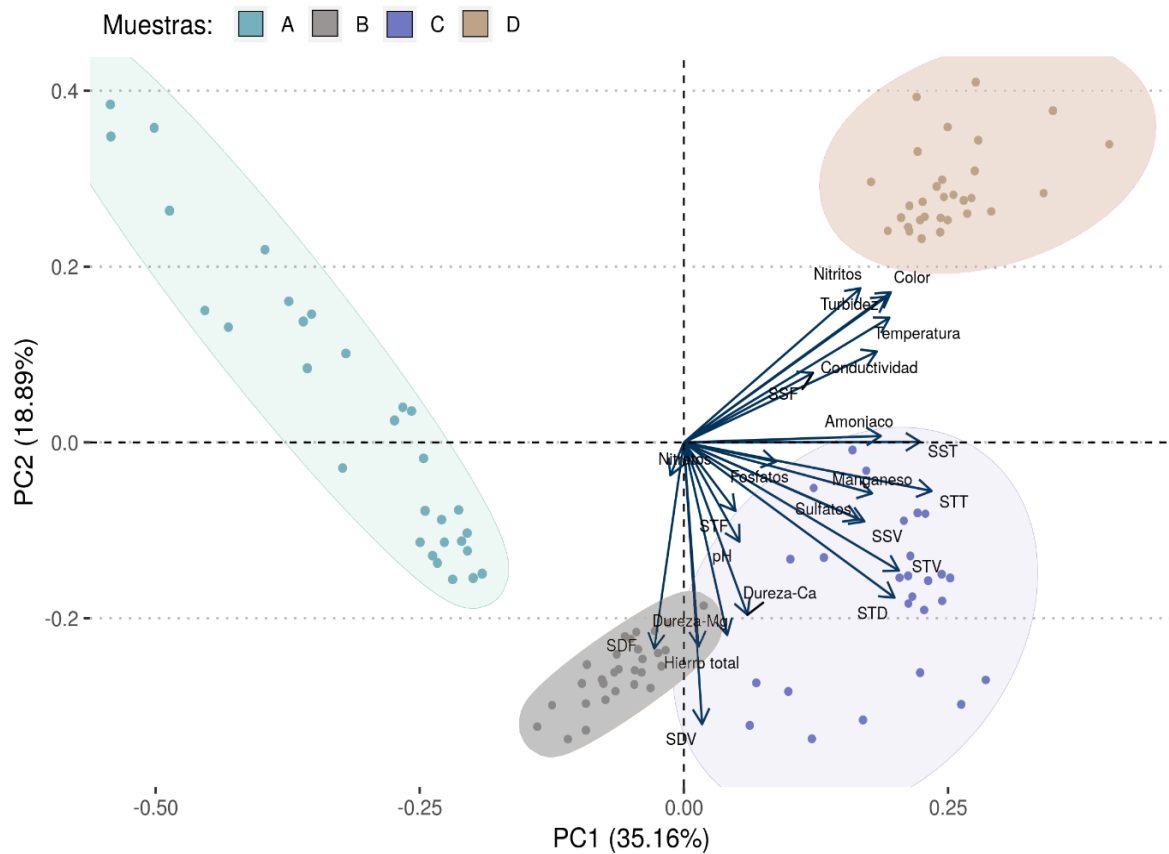


Figura 3. Scores de componentes principales de concentraciones fisicoquímicas de agua superficial en relación a los puntos de muestreo.

Una vez identificada la carga de contaminación de los puntos de muestreo, se establecen las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos del punto A (foco de estudio), por lo que el resto de información puede ser revisada en el anexo 7. Los resultados del análisis fisicoquímico de este punto de muestreo fueron comparados con los valores establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente, norma de calidad ambiental y descarga de efluentes: recurso agua. Libro Vi, Anexo 1 (TULSMA) para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran tratamiento convencional [41]. La comparación indica que la concentración de fosfatos excede los límites máximos permisibles y que la concentración de hierro se acerca a estos (Tabla 3).

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de los puntos A1 y A2. Punto de muestreo A2 con mayor contaminación.

Parámetros (SI)	Unidades	No	Punto A1	Punto A2	Límite Máximo Permissible (LMP) ^a	Norma
<i>In Situ, nefelometría</i>						
Temperatura	(°C)	32	21.78 ± 0.42	21.93 ± 0.58	Condición Natural ± 3 grados	TULSMA
Conductividad	µs cm ⁻¹	32	26.40 ± 0.62	31.00 ± 1.00	NA	NE
pH	Und	32	7.39 ± 0.10	7.59 ± 0.23	6 a 9	TULSMA
Turbidez	NTU	32	2.27 ± 0.15	5.07 ± 0.26	100	TULSMA
Color	Escala Hazen, Pt/Co	32	29.00 ± 2.65	29.00 ± 2.65	100	TULSMA
Nutrientes						
Nitritos	mgL ⁻¹	32	(BLD)	0.004 ± 0.001	1.0	TULSMA
Nitratos	mgL ⁻¹	32	0.49 ± 0.07	0.580 ± 0.082	10.0	TULSMA
Amoníaco	mgL ⁻¹	32	0.044 ± 0.01	0.133 ± 0.015	1.0	TULSMA
Fosfatos	mgL ⁻¹	32	0.253 ± 0.04	0.267 ± 0.032	0.1	TULSMA
Sólidos						
Totales Totales (STT)	mgL ⁻¹	6	93 ± 2.34	113 ± 5.08	NA	NE
Totales Volátiles (STV)	mgL ⁻¹	6	55 ± 4.25	65 ± 2.88	NA	NE
Totales Fijos (STF)	mgL ⁻¹	6	37 ± 1.42	48 ± 3.23	NA	NE
Suspendidos Totales (SST)	mgL ⁻¹	6	51 ± 1.53	77 ± 3.63	NA	NE
Suspendidos Volátiles (SSV)	mgL ⁻¹	6	26 ± 1.95	45 ± 3.77	NA	NE
Suspendidos Fijos (SSF)	mgL ⁻¹	6	25 ± 2.64	32 ± 2.02	NA	NE
Disueltos Totales (SDT)	mgL ⁻¹	6	42 ± 3.53	36 ± 2.24	500	TULSMA
Disueltos Volátiles (SDV)	mgL ⁻¹	6	29 ± 1.53	20 ± 1.25	NA	NE
Disueltos Fijos (SDF)	mgL ⁻¹	6	13 ± 3.14	16 ± 2.92	NA	NE
Metales y dureza						
Hierro	mgL ⁻¹	32	0.053 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.3	TULSMA
Manganeso	mgL ⁻¹	32	0.012 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.1	TULSMA
Dureza Cálctica	mgL ⁻¹	32	7.522 ± 0.75	6.69 ± 0.60	500	TULSMA
Dureza Magnésica	mgL ⁻¹	32	2.092 ± 0.14	1.90 ± 0.13	500	TULSMA

^a Límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran tratamiento convencional.

^b El límite de detección para nitritos fue de 0.002 mgL⁻¹. BLD: bajo el límite de detección. NE: No establecido. NA: No asignado.

3.2 Caracterización microbiológica de agua superficial del río Tena

En la figura 4 se muestra un análisis estadístico univariado para las dos mediciones de bacterias indicadoras de contaminación; es decir, los recuentos de coliformes totales y bacterias mesófilas aerobias (BMA). Al igual que en los parámetros fisicoquímicos, también se evaluó la contaminación bacteriana de todos los puntos de muestreo. Los recuentos de unidades formadoras de colonias fueron significativamente diferentes entre sitios de muestreo para ambos tipos de bacterias. En el punto A, considerado una zona de baja contaminación comparado con los otros puntos de muestreo, se observó un menor número de colonias de BMA y la ausencia de coliformes totales. En general, los puntos B y C mostraron elevadas concentraciones de BMA, mientras que los puntos C y D indicaron una alta carga de contaminación microbiológica por coliformes totales.

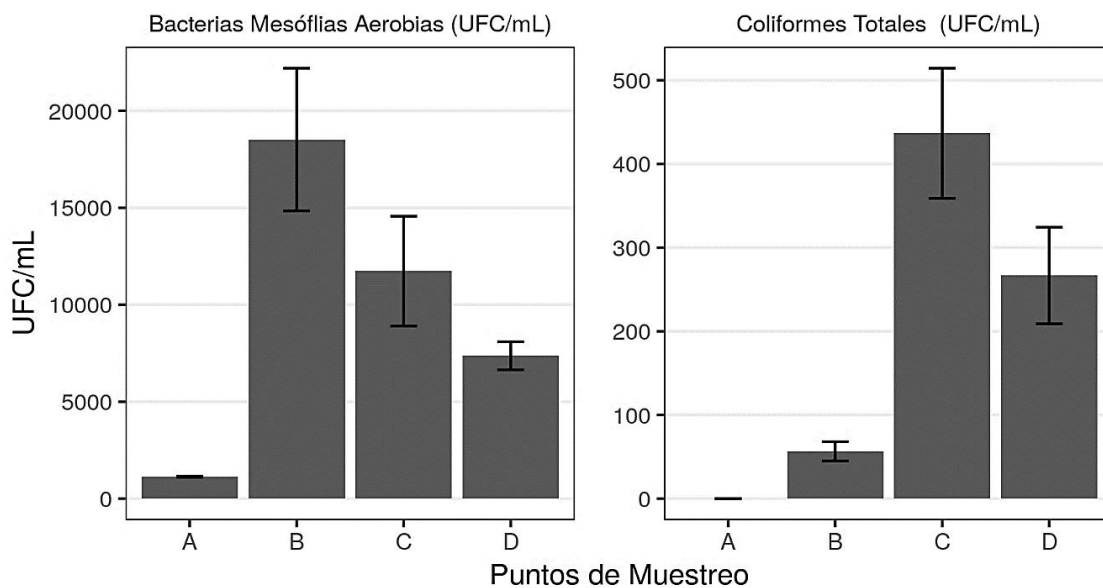


Figura 4. Concentración de bacterias mesófilas aerobias y coliformes totales en diferentes puntos de muestreo. No se evidencia presencia de coliformes totales en el punto A.

La tabla 4 indica que específicamente los puntos claves de este estudio (A1 y A2) se encuentran dentro de los LMP propuesto por el TULSMA. Esto corresponde únicamente con el contenido bajo de coliformes totales, ya que hasta el momento no se ha establecido un LMP para la presencia de BMA en ninguna legislación.

Tabla 4. Análisis microbiológico de agua superficial del río Tena en los puntos A1 y A2.

Parámetros	Unidades	Muestras	Punto A1	Punto A2	Límite Máximo Permisible (LMP) ^a	Norma
Bacterias Mesófilas Aerobias (BMA)	UFC· mL ⁻¹	6	9x10 ² ± 5.13	1.1x10 ³ ± 7.22	NA	NE
Coliformes totales	UFC· mL ⁻¹	6	<1	<1	<3000	TULSMA

^a Límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran tratamiento convencional. NA: valor no asignado; NE: no establecido.

Se determinaron las posibles especies de bacterias presentes en el agar nutritivo de acuerdo a las características de las colonias bacterianas. A partir de esta información se caracterizaron a las colonias bacterianas de acuerdo a la tinción de la pared celular (Gram positivas o negativas) y la morfología (cocos o bacilos), mediante la observación en el microscopio óptico con los objetivos 40 X y 100 X (Tabla 5).

Tabla 5. Características del cultivo de BMA en agar nutritivo a 37 °C después de 24 horas.

Posible ^a Microorganismo	Crecimiento (descripción de la colonia)	Número de colonias ^b	Gram positivas (+) /negativas (-)	Cocos (C)/ Bacilo (B)	Enterobacteria (+) / No enterobacteria (-)
<i>Enterococcus faecalis</i>	Colonias pequeñas, crema opacas y lisas	114 ± 11.77	+	C	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	Colonias grandes ligeramente amarillas, brillantes y lisas	68 ± 9.89	+	C	-
<i>Escherichia coli</i>	Colonias grandes, crema brillante y lisas	6 ± 1.17	-	B	+
<i>Serratia marcescens</i>	Colonias rojas-anaranjadas pequeñas, brillantes y lisas.	18 ± 0.63	-	B	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Colonias pequeñas, verdosas opacas y lisas	< 1	NA	NA	-

^a La asignación de los nombres de bacterias según las características de las colonias ha sido tomado de Pommerville [42] y del manual establecido por el fabricante.

^b Promedio y desviación estándar del número de colonias de todos los cultivos de cada muestreo, n=6. NA: valor no asignado.

3.3 Remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua superficial por ultrafiltración

A excepción de los parámetros in situ, se evaluó la eficiencia de remoción de contaminantes de las diferentes membranas. Para evaluar la eficiencia de remoción se tomó muestras únicamente del punto A2, considerado como el punto de mayor contaminación con respecto a A1 de acuerdo con el análisis realizado previamente. Las muestras fueron analizadas después de 15 minutos de filtración con cada una de las membranas. Como indica la tabla 6, las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua superficial se redujeron significativamente después de la UF. Las nuevas concentraciones de estos parámetros se encontraron dentro de los LMP para agua potable establecidos por el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN 1108:2011) [1] (Anexo 9).

Tabla 6. Concentración y eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de ultrafiltración.

Parámetros ^a (SI)	Punto A2	UF-100 kDa	%	UF-30 kDa	%	UF-10 kDa	%
Nefelometría							
Turbidez	5.07 ± 0.26	0.65 ± 0.24	87	0.22 ± 0.08	96	0.023 ± 0.004	99
Color	29.00 ± 2.65	6.33 ± 2.05	78	2.67 ± 0.15	91	0.667 ± 0.016	98
Nutrientes							
Nitritos^b	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.001	46	< 0.001 (BLD)	100	< 0.001 (BLD)	100
Nitratos	0.580 ± 0.082	0.267 ± 0.058	54	0.2 ± 0.01	66	0.07 ± 0.005	89
Amoníaco^c	0.133 ± 0.015	0.037 ± 0.017	73	< 0.001 (BLD)	100	< 0.001 (BLD)	100
Fosfatos	0.267 ± 0.032	0.080 ± 0.035	70	0.08 ± 0.02	71	0.03 ± 0.005	89
Metales y Dureza							
Hierro	0.16 ± 0.01	0.063 ± 0.006	60	0.033 ± 0.012	79	0.036 ± 0.01	77
Manganeso^d	0.01 ± 0.001	0.006 ± 0.002	41	BLD	59	BLD	100
Dureza-Ca	6.69 ± 0.60	2.173 ± 0.693	68	2.179 ± 0.183	68	1.879 ± 0.087	71
Dureza-Mg	1.90 ± 0.13	0.720 ± 0.366	62	0.270 ± 0.087	86	0.170 ± 0.052	91
Microbiología							
BMA	1.1x10 ³ ± 0.13	<1	100 (3.04)	<1	100 (3.04)	<1	100 (3.04)

Coliformes totales	<1	NBO	NBO	<1	NBO	<1	NBO
---------------------------	----	-----	-----	----	-----	----	-----

^a Las unidades de medida de estos parámetros son iguales a los establecidos en la tabla 3.

^b El límite de detección para nitritos fue de 0.002 mgL⁻¹

^c El límite de detección para amoníaco fue de 0.02 mgL⁻¹

^d El límite de detección para manganeso fue de 0.003 mgL⁻¹. NBO: Ninguna bacteria observada; BLD: bajo el límite de detección. Números entre paréntesis indican la remoción de bacterias en unidades logarítmicas base 10.

Como se reportó en la figura 5, existen diferencias en la eficiencia de remoción de contaminantes fisicoquímicos entre los CPM de las membranas, alcanzando hasta el 100% para las membranas de 30 y 10 kDa. La membrana de 100 kDa presentó los menores porcentajes de eficiencia de remoción debido a su mayor CPM, lo que indica una mayor posibilidad de transferir partículas al volumen de permeado. Mientras que, la depuración de contaminantes microbiológicos fue completamente efectiva en todas las condiciones. Todas las membranas lograron la remoción completa de bacterias mesófilas aerobias, mientras que la ausencia de coliformes totales se mantuvo después de la filtración por cada membrana (Tabla 6).

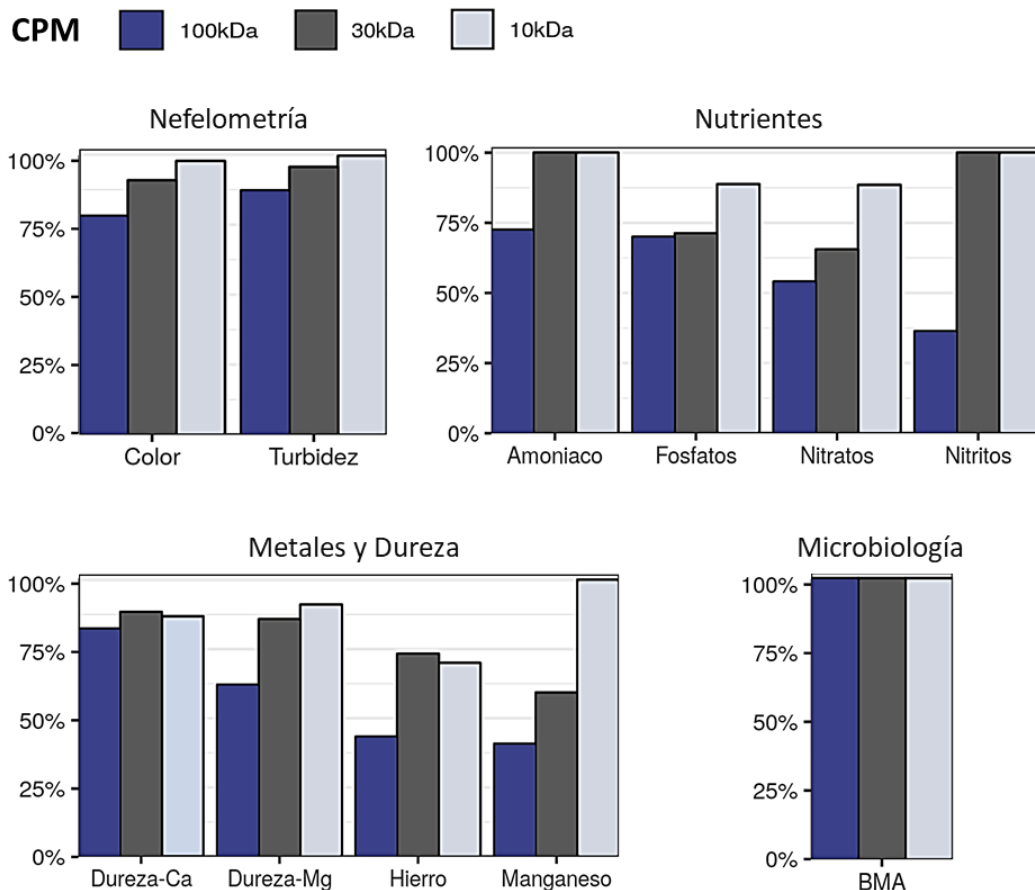


Figura 5. Eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de la ultrafiltración con diferentes CPM para agua superficial del punto A2.

3.4 Rendimiento del sistema de ultrafiltración en la potabilización de agua superficial

3.4.1 Resistencia y permeabilidad de membranas con diferente CPM en un sistema de ultrafiltración

Todos los parámetros de filtrabilidad (resistencia hidráulica de la membrana y de la torta, flujo inicial, flujo de permeado volumétrico y permeabilidad) estudiados a PTM constante (207 kPa), fueron determinados con los datos experimentales y las ecuaciones mencionadas en la sección 2.7 del marco metodológico. Estos parámetros permitieron identificar cuan efectiva podría ser la permeabilidad de la membrana con base a la formación de torta durante el desarrollo de *biofouling*.

Los valores promedios de resistencia hidráulica de las diferentes membranas se muestran en la tabla 7. La membrana de 100 kDa presentó los menores valores de todas las resistencias calculadas. Existe una relación inversa entre el CPM y las resistencias obtenidas, sin embargo, la membrana de 10 kDa no cumplió totalmente esta condición, presentando un valor de resistencia de membrana mayor a la de 30 kDa.

Tabla 7. Resistencias promedio de filtración de agua superficial con diferentes CPM de membranas de ultrafiltración con variaciones en la PTM.

PTM: 10 – 40 Psi (~ 70 - 300 kPa)	
CPM	R membrana $10^{11} (m^{-1})$
UF-100 kDa	5.98 ± 0.67
UF-30 kDa	10.65 ± 2.39
UF-10 kDa	12.36 ± 2.04

Las membranas de mayor resistencia (10 y 30 kDa, Tabla 7), tienen un mayor impacto en algunos parámetros de filtrabilidad, incluyendo al flujo de permeado y la permeabilidad hidráulica de la membrana. Por lo que, las membranas con estos tamaños de poro mostraron un menor flujo inicial e inician un flujo sostenible a menores volúmenes de permeado (Tabla 8).

Tabla 8. Determinación del flujo de permeado inicial y flujo sostenible con membranas de diferente CPM. El flujo sostenible se produjo a partir de los 100 mL.

CPM	Flujo inicial, J_0 (L/m ² h)	Volumen con flujo sostenible (mL)	Inicio de Flujo sostenible, J (L/m ² h)
UF-100 kDa	1511.6 ± 0	138 ± 22.2	876.83 ± 39.64
UF-30 kDa	966.8 ± 0	115 ± 11.4	282.01 ± 25.25
UF-10 kDa	874.3 ± 0	110 ± 7.6	251.40 ± 29.49

La figura 6 y tabla 9 muestran los datos brutos de flujo de permeado a volúmenes de permeado específicos. Se demuestra que ocurre la disminución del flujo a medida que aumenta el volumen de permeado para las mismas condiciones de operación (PTM constante: 30 psi) y membranas de diferente CPM. De acuerdo con la figura 6, existe una disminución rápida del flujo de permeado durante la etapa inicial de filtración (antes de los 100 mL) seguida de una disminución de flujo gradual hacia un flujo constante o casi constante. Este comportamiento coincide con los valores de tasa de pérdida de flujo con volúmenes de permeado específicos, en la tabla 9.

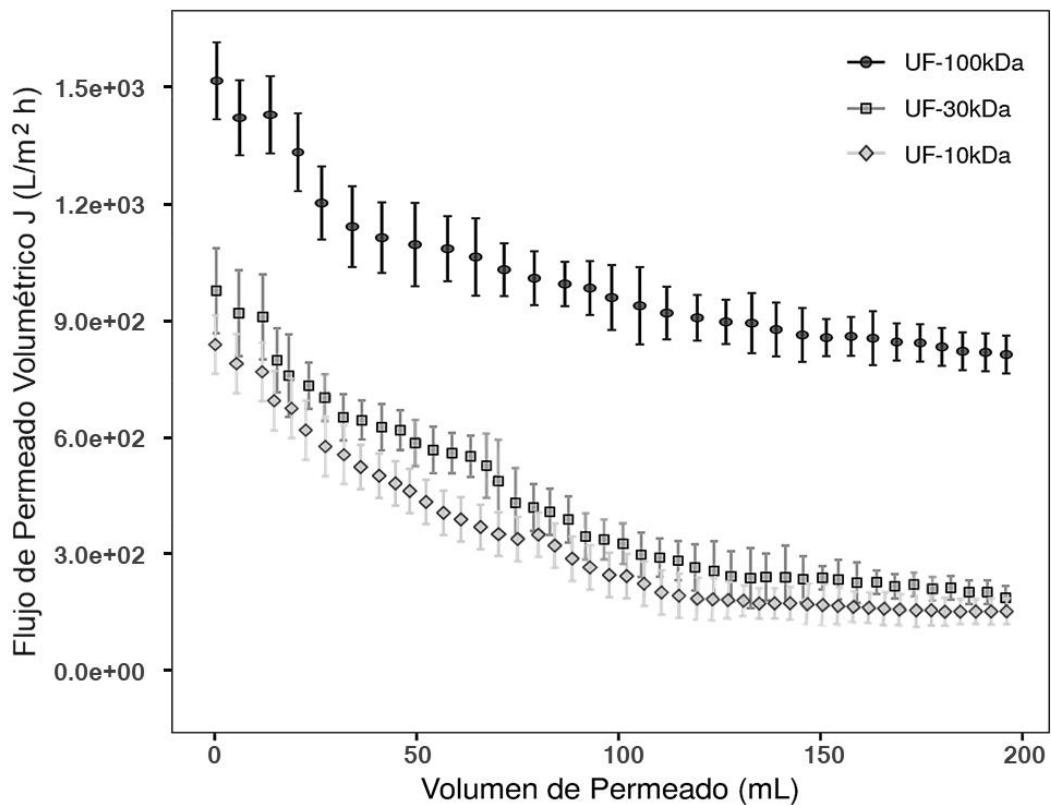


Figura 6. Comportamiento del flujo de permeado volumétrico real para membranas con diferente CPM.

Es importante mencionar que las tasas de pérdida de flujo describen la pendiente negativa del flujo de permeado volumétrico a determinados volúmenes. Por lo tanto, las membranas de menor CPM experimentan mayores tasas de pérdida de flujo hasta los 100 mL de filtración y posteriormente las tasas de pérdida dejan de ser significativas (Tabla 9). A partir de esta información, se considera como flujo sostenible cuando el flujo de permeado se encuentra en estado estacionario, un comportamiento lineal con pendiente casi nula (posterior a los 100 mL).

Tabla 9. Caracterización del flujo de permeado volumétrico en valores específicos de volumen de permeado con membranas de diferente CPM.

CPM	UF-100 kDa		UF-30 kDa		UF-10 kDa	
	Flujo de permeado, J (L/m ² h)	Tasa de pérdida de flujo ^a	Flujo de permeado, J (L/m ² h)	Tasa de pérdida de flujo ^a	Flujo de permeado, J (L/m ² h)	Tasa de pérdida de flujo ^a
10	1446 ± 109.4	4.25 ± 0.22	903 ± 92.5	5.05 ± 0.05	824 ± 69.3	5.33 ± 0.06
25	1282 ± 120.5	2.71 ± 0.13	725 ± 46.2	2.97 ± 0.03	568 ± 62.5	2.91 ± 0.25
50	1122 ± 132.4	2.19 ± 0.25	513 ± 48.5	1.89 ± 0.16	378 ± 53.9	1.71 ± 0.11
75	1011 ± 106.2	1.83 ± 0.16	373 ± 31.9	1.77 ± 0.08	322 ± 63.4	1.60 ± 0.19
100	930 ± 135.3	1.52 ± 0.08	298 ± 37.9	1.47 ± 0.16	262 ± 42.6	1.36 ± 0.13
150	852 ± 93.4	1.33 ± 0.11	201 ± 22.5	1.21 ± 0.11	189 ± 22.5	1.17 ± 0.14
200	798 ± 91.4	1.25 ± 0.15	187 ± 19.4	1.12 ± 0.08	163 ± 23.4	1.08 ± 0.11

^a En unidades de s⁻¹ por cada unidad de área (m²) de la membrana. Este análisis expresa valores de las pendientes (negativas) de los gráficos de flujo de permeado volumétrico.

Con base en los datos brutos de flujo de permeado volumétrico, la figura 7 muestra el ajuste de estos datos para identificar la formación de torta mediante la relación: (a) Flujo de permeado normalizado dV/dt y (b) flujo acumulado inverso t/V en función del volumen de permeado V_p para diferentes membranas. Al igual que el flujo de permeado volumétrico, la figura 7a muestra una mayor disminución para las membranas de 30 y 10 kDa, debido a una alta resistencia hidráulica calculada en los experimentos a diferentes

presiones. La figura 7b se torna lineal ($R^2 \geq 0.9995$) con pendiente positiva a determinados volúmenes según la membrana, la cual se atribuye al mecanismo de filtración de torta. La no-linealidad de las curvas en las primeras etapas de filtración (menos de 100 mL de permeado), implica que predominó el bloqueo de poros (estándar, completo o incompleto); la filtración de la torta prevaleció a partir de ese valor en todas las condiciones analizadas. Para todos los datos, el ajuste se realizó expandiendo el conjunto de datos punto por punto hasta que el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson (R^2) no disminuyera de 0.9995.

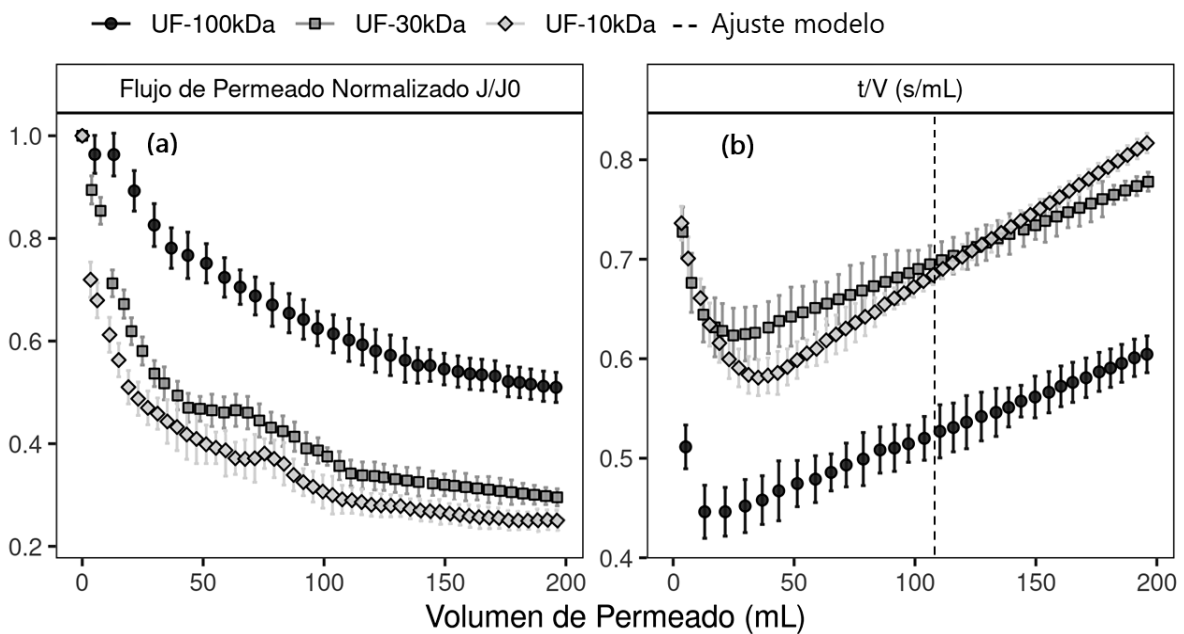


Figura 7. Datos ajustados para la predicción de la formación de torta durante el desarrollo de *fouling*. La formación de torta se produce a partir de los 100 mL ($R^2 \geq 0.9995$).

Por otra parte, la figura 8 ilustra cómo la resistencia específica de la torta cambió durante la filtración para diferentes membranas. La membrana de 100 kDa presentó una resistencia específica de la torta menor en comparación con las membranas de 30 y 10 kDa. Se demostró una relación inversa entre el flujo de permeado (volumétrico y normalizado) y la resistencia específica de la torta. La resistencia específica de la torta depende directamente de la cantidad de partículas depositadas y del tamaño de CPM de las membranas. Por lo que, su comportamiento puede variar de acuerdo con la composición de la corriente de alimentación. Además, se esperaba que a medida que se reduce el tamaño de poro aumente la resistencia, pero la membrana de 10 kDa presentó una resistencia específica de la torta menor en comparación con la de 30 kDa.

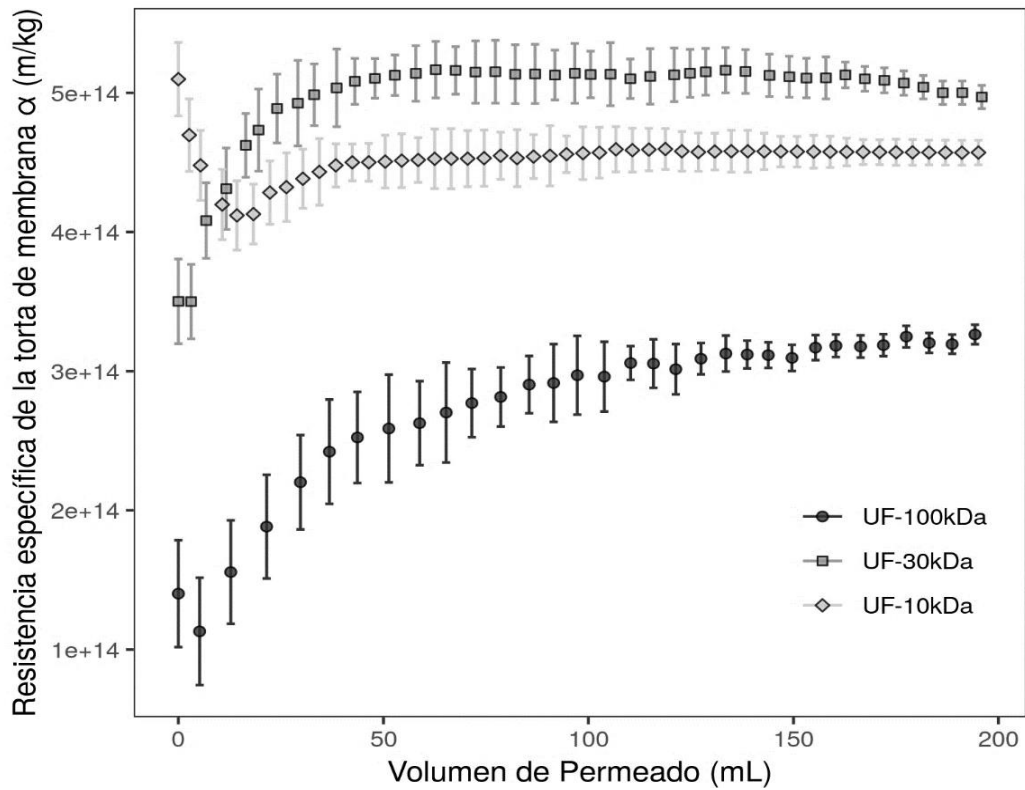


Figura 8. Comportamiento de la resistencia específica de la torta (α) para membranas con diferente CPM. La membrana de 100 kDa presentó los valores más bajos de α .

Cuando se tiene elevados valores de resistencia de membrana y específica de la torta, es un indicador de una baja permeabilidad hidráulica de la membrana (Figura 9). Por tal razón, se evidenció valores menores de flujo de permeado y sobre todo de permeabilidad intrínseca en las membranas de 10 y 30 kDa, con valores de hasta $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s kPa}$. Por el contrario, la membrana de 100 kDa presentó los valores más altos de permeabilidad hidráulica con un valor mayor de $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s kPa}$. La permeabilidad se ve afectada a medida que aumenta el tiempo de filtración (Figura 9). Es razonable su disminución debido a la creciente cantidad de sólidos y microorganismos acumulados en la superficie de la membrana, que incrementan proporcionalmente al tiempo de filtración y volumen de permeado.

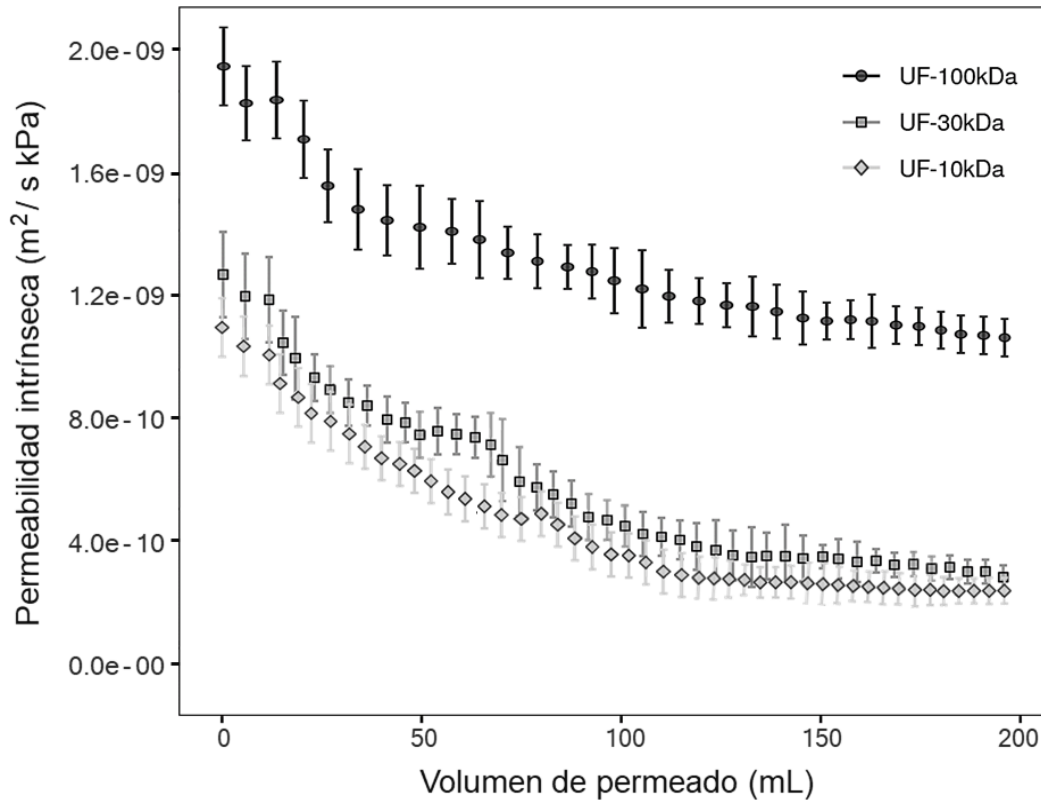


Figura 9. Permeabilidad hidráulica de la membrana en función del volumen de permeado con membrana de diferente CPM.

3.4.2 Porosidad y estructura de la torta en el desarrollo general de *fouling*

La figura 10 muestra el comportamiento de la porosidad de la torta en relación a su volumen, utilizando la ecuación de Kozeny-Carman. La relación entre estas dos variables permite estimar la porosidad efectiva durante la formación de la torta a determinados volúmenes de permeado. La figura indica un crecimiento transitorio de la porosidad de la torta durante las etapas iniciales de filtración. Posteriormente, la porosidad de la torta disminuyó hasta que alcanzó un valor relativamente estable o estacionario. Esto implica que, inicialmente la deposición de partículas era “suelta”, formando espacios vacíos entre ellas. Sin embargo, con la deposición de más partículas se creó una estructura más compacta hasta la formación de una torta uniforme.

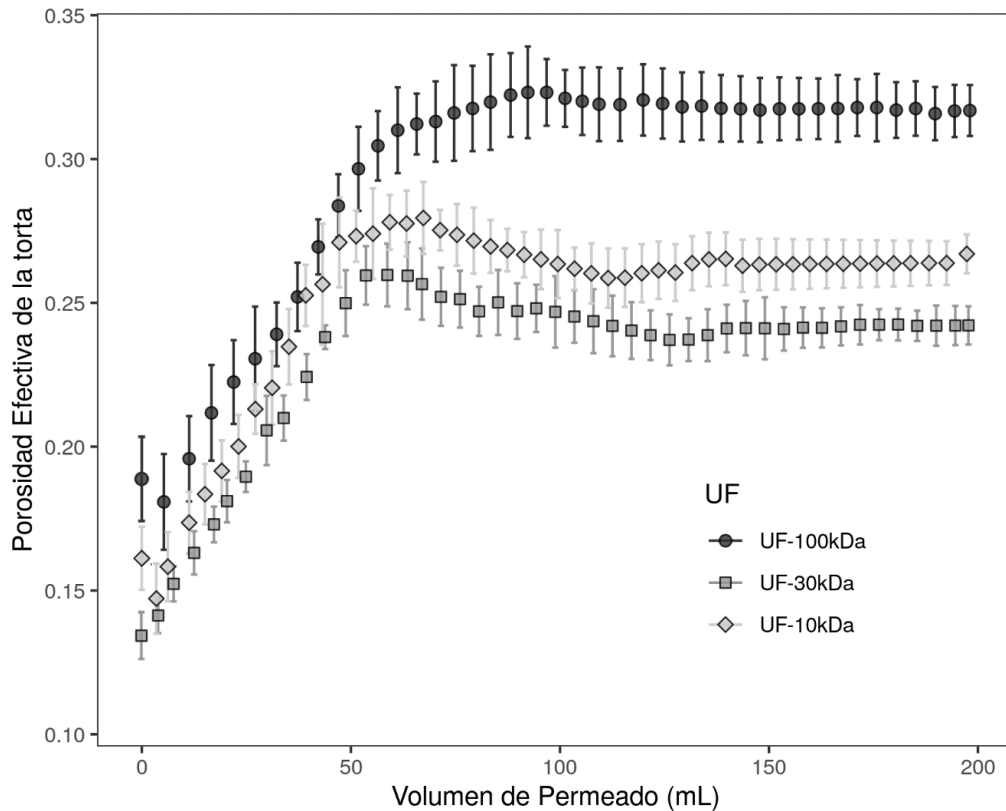


Figura 10. Porosidad efectiva de la torta depositada sobre la superficie de las membranas con diferentes CPM. Todos los valores de porosidad fueron relativamente bajos en todas las condiciones.

Con la porosidad efectiva de la torta en diferentes membranas y siguiendo la ecuación (14), se determinó el grosor promedio de la torta. A partir de esto, se estableció la relación entre la masa y el grosor de partículas registrado tras la formación de la torta. Debido a que, la masa de las partículas depositadas en la membrana es proporcional al grosor del depósito (Figura 11 y Anexo 10), se espera que ambas aumenten conforme se vaya incrementando el flujo de alimentación y volumen de permeado. Un mayor volumen de permeado es sinónimo de un mayor ingreso de flujo de alimentación al sistema y por ende aumenta el número o masa de partículas que se depositan sobre la membrana durante la filtración. Por tal razón, la membrana de 100 kDa caracterizada por un mayor flujo de permeado, presentó los valores más altos de masa y grosor de la torta al finalizar los 5 minutos de filtración, en comparación con las membranas de 10 y 30 kDa (Anexo 10). Una vez obtenido los valores de la masa y el grosor de la torta y aplicado el enfoque de la ecuación (15), se obtuvo la relación de la figura 11 con escalas de alta calidad ($R^2 \geq 0,9995$) para todas las condiciones. Con las escalas obtenidas se indican la dimensión fractal con valores cercanos a las tres dimensiones de estructura fractal en todas las condiciones.

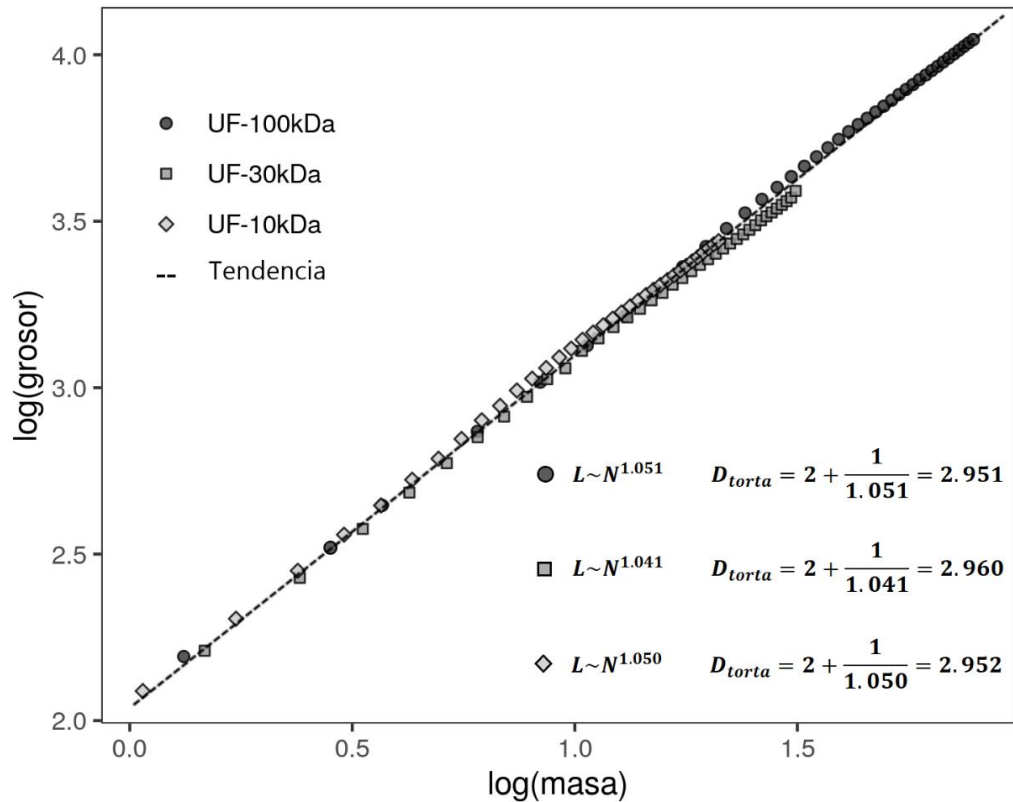


Figura 11. Escala indicativa de la dimensión fractal a partir de la relación de masa y grosor de la torta para membranas con diferente CPM. En todas las condiciones, la torta alcanzó una estructura tridimensional.

3.4.3 Mecanismos de bloqueo durante la formación del *fouling* total en membranas de ultrafiltración

En este estudio se han implementado dos modelos de mecanismo de bloqueo de poro que implica contaminantes orgánicos e inorgánicos, tanto para materia coloidal y polímeros. El estudio de estos modelos es importante para una mejor comprensión del mecanismo y predicción de la formación del *fouling*. La figura 12 y 13 ilustran la secuencia de los mecanismos de *fouling* en relación al tiempo de filtración con diferentes membranas (10, 30 y 100 kDa), para materia coloidal y polímeros, respectivamente. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza del 95% para el inicio y final de cada experimento donde domina el mecanismo de bloqueo dado. El mecanismo de bloqueo identificado que actúa durante una etapa particular de filtración es el que domina el proceso de *fouling* durante esa etapa. Aunque solo se asigna un mecanismo para una sección específica de filtración en la etapa inicial, se observa que más de uno de estos procesos de bloqueo ocurre simultáneamente, resultando en una “superposición”. Debido a que en este estudio

se utilizaron modelos con ecuaciones lineales, los datos se ajustaron a más de una ecuación lineal. Por lo que esta "superposición" se le estableció como una etapa de transición en la que dos mecanismos de bloqueo actúan simultáneamente y la disminución del flujo eran proporcionales.

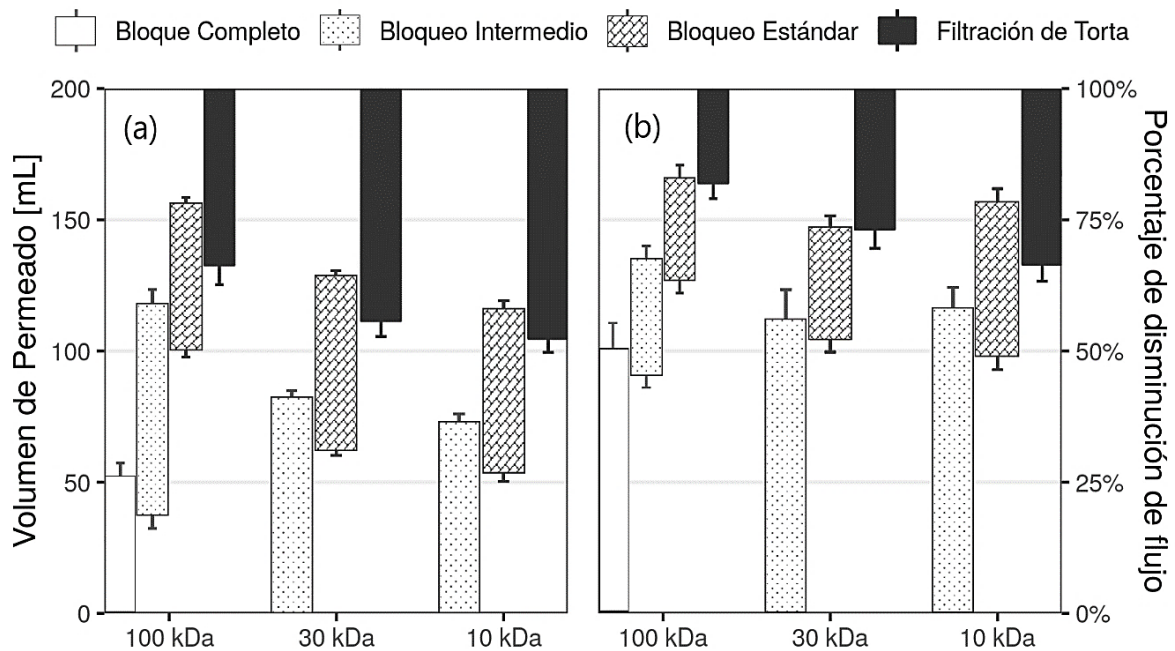


Figura 12. Distribución y contribución de los mecanismos de bloqueo de poro para coloides. Valores en términos de (a) volumen de permeado y (b) porcentaje de disminución de flujo.

Ambos modelos, presentaron comportamientos similares con los mismos mecanismos de bloqueo de poro en la formación del *fouling* debido a la similitud en los parámetros de sus ecuaciones. La diferencia radica en la cantidad de volumen y disminución del flujo de permeado que caracterizó a cada mecanismo. De acuerdo con los parámetros de filtrabilidad obtenidos previamente, el modelo de coloides (Figura 12) se ajusta mejor a estos parámetros. Sin embargo, no se descarta el modelo de polímeros (Figura 13) debido a que las diferencias entre modelos no son significativas y se conoce que las sustancias poliméricas juegan un papel fundamental en el desarrollo del *biofouling*.

Por otra parte, cada membrana describió comportamientos diferentes en los mecanismos de bloqueo de poro, donde predominó el bloqueo intermedio para todas las membranas. Únicamente, la membrana de 100 kDa (mayor CPM), presentó bloqueo completo con un elevado porcentaje de disminución de flujo de permeado (>50%) en ambos modelos. La membrana de 30 y 10 kDa describieron dos mecanismos de bloqueo

(intermedio y estándar), y posteriormente la filtración de torta a partir de un volumen de permeado de 100 mL aproximadamente.

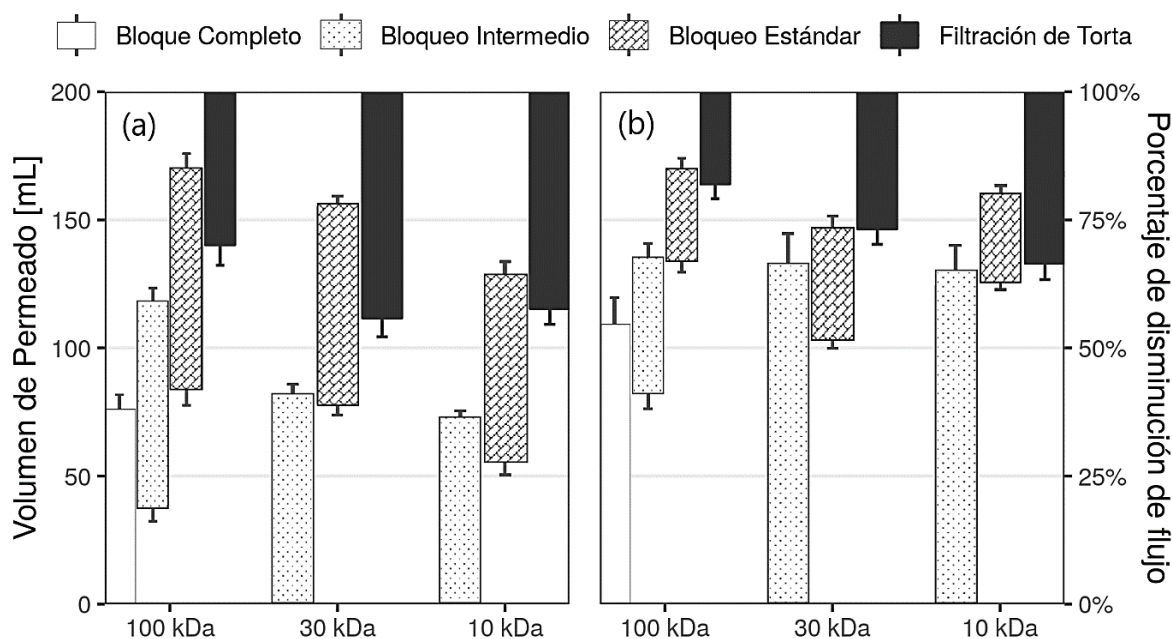


Figura 13. Distribución y contribución de los mecanismos de bloqueo de poro para polímeros. Valores en términos de (a) volumen de permeado y (b) porcentaje de disminución de flujo.

3.5 Estimación aproximada de la composición del *fouling* total de la membrana

3.5.1 Acumulación de contaminantes fisicoquímicos que aportan al desarrollo de *fouling* de la membrana

Una vez determinadas las concentraciones fisicoquímicas de las muestras de agua después de ser sometidas a un proceso de UF, se estimó de manera aproximada la tasa de acumulación de contaminantes en la membrana (área, 0.0036 m²), en miligramos por cada hora de filtración. Para este análisis se excluyeron los parámetros *in situ* y nefelométricos, debido a que no se cuantifica sus porcentajes de remoción o sus concentraciones no se relacionan con unidades de masa. De acuerdo con la figura 11 y el anexo 10, se espera que en una hora de filtración se obtenga cerca de 960 (100 kDa), 720 (30 kDa) y 580 (10 kDa) miligramos de masa total depositada en cada membrana. Por lo que, la tasa de acumulación de la tabla 10 indica de manera aproximada cuanto aporta (en masa) cada parámetro fisicoquímico a la acumulación total de partículas en la membrana (*fouling*). Las

membranas que presentaron mayores porcentajes de eficiencia de remoción son capaces de retener más contaminantes por su menor CPM. Sin embargo, la tasa de acumulación no sólo depende del CPM de la membrana, sino de la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación. Entonces, a pesar de que las membranas de 30 y 10 kDa presentaron mayores porcentajes de remoción debido a su menor CPM, las tasas de acumulación de contaminantes son mayores en la membrana de 100 kDa.

Tabla 10. Tasa de acumulación de contaminantes fisicoquímicos en la membrana de UF por cada hora filtración.

Parámetros	UF-100 kDa	UF-30 kDa	UF-10 kDa
Tasa de acumulación de contaminantes (mg h⁻¹)			
Nutrientes			
Nitritos	0.012 ± 0.002	0.01 ± 0.058	0.01 ± 0.017
Nitratos	2.25 ± 0.32	1.36 ± 0.22	1.63 ± 0.43
Amoniaco	0.61 ± 0.08	0.49 ± 0.09	0.42 ± 0.07
Fosfatos	1.19 ± 0.31	0.67 ± 0.08	0.76 ± 0.07
Sólidos			
SST	492 ± 5.93	277 ± 3.12	246 ± 3.21
Metales y Dureza			
Hierro	0.62 ± 0.41	0.46 ± 0.11	0.39 ± 0.08
Manganeso	0.024 ± 0.008	0.024 ± 0.005	0.017 ± 0.008
Dureza Ca	27.10 ± 0.86	15.34 ± 1.25	11.54 ± 0.84
Dureza Mg	7.08 ± 1.53	5.54 ± 0.64	4.49 ± 1.02

3.5.2 Concentración de ADN ambiental en la composición del *biofouling*

La concentración de ADN acumulado en las membranas de UF corresponde a una hora de filtración de agua superficial del punto A2 (mayor contaminación respecto a A1). La tabla 11 indica la cuantificación de ADN de la muestra que se obtuvo una mayor concentración y pureza. En casi todas las extracciones existió una mayor concentración de ADN en la membrana de 100 kDa, atribuido al elevado flujo de alimentación e inicial que experimentó el sistema con este CPM de la membrana. Para estimar la pureza del ADN se consideró

la relación entre la absorbancia a 260/280 nm. Una proporción de 1.8 es aceptada como ADN puro; en este caso se obtuvo una valoración menor de 1.72 para la membrana de 30 kDa. Este valor indica la posible presencia de proteínas, fenoles u otros contaminantes que absorben fuertemente o cerca de 280 nm. Una segunda valoración de la pureza de ácidos nucleicos es la relación 260/230 nm; los valores aceptados se encuentran en el rango de 2.0 a 2.2. Para esta evaluación, las extracciones de material genético de todas las membranas no cumplieron con el requerimiento (Tabla 10). A esta condición se le atribuye la presencia de contaminantes como carbohidratos o compuestos fenólicos [43]. Una vez cuantificado la concentración de ADN total retenido en la superficie de la membrana y considerándose de alta pureza, se estimó la cantidad de biomasa y células bacterianas equivalente a la concentración de ADN extraído (Tabla 10). Esta estimación sugiere la existencia de un sistema fluvial influenciado por actividad microbiana, que aportan al desarrollo del *biofouling* en la superficie de la membrana. Al igual que la tasa de acumulación de contaminantes fisicoquímicos, la tasa de acumulación de biomasa relacionada a la cantidad de ADN cuantificado, aporta directamente a la masa total (*fouling*) retenida en la membrana después de una hora de filtración.

Tabla 11. Concentraciones de ADN ambiental como parte de la composición del *biofouling* en membranas con diferente CPM.

Muestra	Cuantificación ADN			Biomasa-microbiana ^a ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Número de células bacterianas ^b ($\text{células}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Tasa de acumulación biomasa ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)
	Concentración ($\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)	Abs 260/280	Abs 260/230			
100 kDa	226.7	1.89	1.83	58.02	2.1×10^8	2.08
30 kDa	211.8	1.72	1.67	46.19	1.6×10^8	1.66
10 kDa	188.4	1.81	1.90	39.02	1.3×10^8	1.40

^a Estimación basada en la correlación ADN / biomasa descrita por Flemming et al. [39].

^b Se consideró la masa bacteriana unitaria establecida por Neidhart et al. [40].

CAPÍTULO IV: INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización y remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de agua superficial

La concentración de amonio, nitratos, fosfatos y hierro fueron los parámetros fisicoquímicos imperantes en todos los sitios de muestreo (A-D), que junto a la turbidez y color superan o bordean los LMP. Para el punto A, estas condiciones no fueron tan significativas, debido a que para este punto la concentración de algunos contaminantes no era tan elevada y se encontraban por debajo de los LMP (Tabla 3). Este comportamiento se reflejó en el análisis de componentes principales y los *clusters* de similitud, que permitió evaluar la relación entre los sitios de muestreo con muchos parámetros simultáneamente. El análisis de similitud mostró la existencia de tres grupos diferentes (Anexo 8), atribuido a la carga de contaminación presente en cada sitio de muestreo. La distribución de la mayoría de parámetros fisicoquímicos, sobre todo parámetros *in situ*, nefelométricos, sólidos y en menor proporción nutrientes, estuvieron sesgados hacia los puntos C y D (Figura 3). Estos análisis permitieron considerar a los puntos de muestreo A1 y A2 como una zona de baja carga de contaminación en comparación con los otros puntos de muestreo. Este tramo inicia desde la Universidad Ikiam hasta la parroquia Muyuna (zonas rurales del cantón Tena), con aproximadamente 8000 habitantes. A pesar de tener un tamaño poblacional menor con respecto a la zona urbana, un gran número de estas viviendas (cercano al 85% de la población) no disponen de plantas de tratamiento de aguas residuales y/o alcantarillados [24]. Por lo tanto, se filtran o dirigen efluentes residuales a los sistemas fluviales cercanos, resultado de diversas actividades turísticas, agrícolas, y domésticas que implica la descarga de contaminantes. Por tales razones, el agua superficial del río Tena del punto A2 no cumple con los LMP de los estándares ecuatorianos y requiere desinfección, previo a su uso doméstico y consumo.

La media de los parámetros fisicoquímicos de agua superficial cruda del punto A1 y A2 se muestran en la Tabla 3 y de los puntos B-D en el anexo 7. Los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos *in situ* se encontraron dentro de los rangos establecidos en la norma del TULSMA [41]. Además, estos parámetros no se analizaron después de la UF, debido a que sus concentraciones cambian durante el traslado de las

muestras al laboratorio. Por otra parte, la turbidez varió entre 5.1 y 20.6 NTU para todos los puntos de muestreo, con un promedio de 5.07 ± 0.26 NTU en el punto A2, y ninguno de los valores superaron los límites propuestos por el TULSMA (tabla 3). La turbidez en el agua de consumo está causada mayormente por partículas suspendidas o materia coloidal, que pueden proceder del agua de origen, como consecuencia de un filtrado o desinfección inadecuada [44]. Los sitios de muestreo con mayores niveles de turbidez (Anexo 7) mostraron elevados valores de colonias bacterianas (Figura 4). Según [45,46], esto se debe a que la turbidez puede ser indicador de contaminación fecal y que las partículas pueden estimular la proliferación bacteriana y proteger a los microorganismos de los efectos de la desinfección. Este último parámetro se encuentra directamente relacionado con el color real de las muestras de agua. En este estudio, el color en las aguas naturales pudo originarse por la descomposición de la materia orgánica, filtraciones de aguas residuales y sobreexplotación del agua por los diversos usos y actividades realizadas por parte de la población. De acuerdo a lo establecido por el INEN (Anexo 9), para garantizar la efectividad de la desinfección o tratamiento del agua, la turbidez y el color no deben ser superiores a 5 NTU y 15 unidades platino-cobalto, respectivamente [1]. La remoción de la turbidez y color después del proceso de UF superó el 75%, resultando en muestras menos turbias. Con respecto a estos parámetros, la membrana de 100 kDa presentó una eficiencia de remoción menor en comparación con las otras membranas (Tabla 6). Este comportamiento se debe su mayor CPM y variaciones en el tamaño de partículas presentes en las muestras de agua superficial. Siempre que se someta al agua a un tratamiento de desinfección, su turbidez y color deben ser bajos, para que el tratamiento sea eficaz [47].

De todos los nutrientes, únicamente el fosfato superó los LMP del TULSMA en el punto A2 con un valor promedio de 0.267 ± 0.032 . Los fosfatos se encuentran en condiciones naturales en el agua, ya sea por la vegetación cercana o propia de los ríos. Sin embargo, las concentraciones elevadas de fosfatos puede ser un indicador de contaminación a causa del uso de fertilizantes e insecticidas en actividades agrícolas. La contaminación rápida por fosfatos en cuerpos de agua, centra una especial atención en este contaminante, sobre todo porque algunos estudios han determinado la relación causa-efecto con enfermedades como cáncer y neurodegenerativas [48]. Sin embargo, los organismos pertinentes como la OMS, no han establecidos límites máximos permisibles de

fosfatos en agua potable basados en la salud. A pesar de que, los valores de nitrato estaban por debajo de los LMP establecidos en el TULSMA (Tabla 3) en todos los puntos de muestreo, las concentraciones del punto A fueron relativamente altas en comparación con los puntos B y C (zona de media a alta carga de contaminación). El nitrato es un nutriente vegetal de gran importancia y se encuentra naturalmente en el medio ambiente. Sin embargo, las elevadas concentraciones de este compuesto está relacionado con desechos domésticos, industriales y el uso indiscriminado de fertilizantes nitrogenados [49]. En general, las concentraciones de nutrientes encontrados en este estudio (Anexo 7) fueron similares a los reportados para otros ríos. Por ejemplo, Drury et al. que reportó concentraciones similares de nitrógeno amoniacal y fosfatos en un río suburbano (río DuPage) en Estados Unidos. Estos niveles superan o bordean los LMP (Tabla 3) y podrían estar relacionadas con el uso del suelo, efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales y efluentes residuales sin tratar relacionado a actividades domésticas [4].

Varios estudios recientes han presentado evidencias de que el vertido continuo de agua residual y actividades antropogénicas como la agricultura pueden afectar la función y la estructura de las comunidades microbianas en sistemas fluviales ya que se incrementan las cargas naturales de carbono y nitrógeno [2,50]. Estas altas cargas de nutrientes actúan como factor de selección natural y provocan que, en zonas corriente abajo al vertido, la distribución espacial de las comunidades microbianas se vea alterada [50,51]. Por ejemplo, se ha reportado que efluentes residuales ricos en amoníaco promueven el desarrollo de una mayor tasa de las bacterias oxidadoras de amonio y de esta manera asegurar que exista una completa nitrificación en zonas corriente abajo de la descarga [3]. Además, se ha reportado que las comunidades bacterianas de aguas y sedimentos de ríos que reciben descargas de agua residual presentan aumentos o disminuciones significativas en la cantidad de determinadas bacterias y de unidades formadoras de colonias. De forma similar, los sitios de muestreo de este estudio que reportaron elevadas concentraciones de nutrientes, probablemente por contaminación antropogénica, mostraron mayor concentración de coliformes totales y BMA (Figura 4 y Anexo 7). Por el contrario, en el punto A2 considerado un sitio con baja carga de contaminación, no se evidenciaron UFC de coliformes totales (Tabla 4). Sin embargo, a partir de las BMA, se identificó colonias bacterianas conformadas por bacterias gramnegativas y enterobacterias (Tabla 5). Drury

et al. reportó que las comunidades bacterianas de ríos urbanos y suburbanos se encuentran dominadas por Proteobacterias, un grupo diverso de bacterias gramnegativas frecuentemente detectado en sistemas fluviales expuestos a descargas residuales [4]. Ventajosamente, para el punto A2, la eficiencia de remoción de nutrientes (especialmente, amoníaco) y BMA alcanzaron el 100% con la membrana de 30 y 10 kDa (Figura 5). Al igual que en algunos parámetros fisicoquímicos, la membrana de 100 kDa no alcanzó una remoción total de contaminantes (Tabla 6 y Figura 5).

En general, todas las concentraciones de sólidos se correlacionaron significativamente con los puntos de muestreo B, C y en menor proporción con el punto A y D (Figura 3). Estos conjuntos de datos coinciden con las concentraciones de bacterias de cada punto de muestreo (Figura 4). Al igual que los nutrientes, se han reportado que las concentraciones de sólidos en aguas naturales son indicadores de contaminación bacteriana y viral. Muchos virus (como los enterovirus) y bacterias (como las gramnegativas) se adsorben en los sólidos presentes en aguas residuales y agua natural [52]. La concentración de SST en el punto A1 fue relativamente menor que el punto A2 con un valor promedio de 51 ± 1.53 y 77 ± 3.63 mg/L, respectivamente. A pesar de que en el punto A2 no se reportaron UFC de coliformes totales, la concentración elevada de BMA fue proporcional a los sólidos suspendidos determinados en este estudio (Tabla 3 y Figura 4). La concentración de sólidos suspendidos varía mucho según la estructura y tamaño de partícula y el entorno del cuerpo de agua en el que se encuentre [53]. Específicamente, la distribución del tamaño de partícula influye en la capacidad de sorción, de tal forma que las partículas más finas se caracterizan por tener mayor capacidad de sorción por la presencia de propiedades coloidales. La capacidad de sorción de los sólidos suspendidos determina la efectividad de las partículas para actuar como vector de contaminantes (bacterias, parásitos o virus), y la capacidad de modificar la composición fisicoquímica del cuerpo de agua [53,54]. Por otra parte, los valores de SDT reportados no superaron los LMP (Tabla 3), específicamente el punto A2 presentó un valor promedio de 36 ± 2.24 mg/L. Los SDT comprenden iones o sales inorgánicas (principalmente calcio, cloruros, sodio, magnesio, potasio y sulfatos) y cantidades de materia orgánica que se disuelven en agua. Estos sólidos en agua potable pueden originarse de fuentes naturales, escorrentía urbana y aguas residuales domésticas e industriales. Según un reporte de la OMS del año 2017, no

se ha probado que la ingestión de concentraciones elevadas de SDT tenga efectos en la salud humana [47]. Sin embargo, se ha identificado que los SDT también pueden comprender de iones tóxicos (arsénico, manganeso, nitratos y otros) que llegan a disolverse en el agua. Por tal razón, se estableció a la concentración de SDT como un estándar secundario de agua potable y, por lo tanto, se mantiene su regulación. El efecto de SDT radica en el sabor salobre del agua, corrosión de los sistemas de distribución de agua potable o que durante su tratamiento provoque la formación de incrustaciones y disminuya la eficiencia de remoción [47,55].

Por último, el conjunto de datos de determinados metales y dureza fue menos significativo para el punto de muestreo A, a excepción del hierro (Tabla 3). Por tal razón, únicamente se discute la información obtenida sobre las concentraciones de hierro, ya que estos valores en el punto A2 se acercaron a los LMP establecidos en el TULSMA. Por el contrario, el punto B2 y C2 superaron los LMP (Anexo 7). Según los análisis observacionales en campo, se ha podido identificar que estas zonas de estudio podrían encontrarse afectadas por tuberías y sistemas de alcantarillados que aportan con pequeñas concentraciones de hierro. Según las OMS, la presencia de concentraciones elevadas de hierro en aguas naturales se le atribuye a la presencia de coagulantes de hierro o a la corrosión de tuberías de acero en los sistemas de distribución de agua cercanos a los ríos [44].

En general, las concentraciones de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos se redujeron en gran medida con eficiencias de remoción relativamente altas utilizando el sistema de ultrafiltración (Tabla 6). Se reportaron diferencias en la eficiencia de remoción de acuerdo con el tamaño de poro de la membrana. Gran parte de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del punto A2 se removieron en su totalidad con la membrana de 30 y 10 kDa. Únicamente, la membrana de 100 kDa no alcanzó el 100% de remoción de parámetros fisicoquímicos (Figura 5), pero las concentraciones del agua de salida se encuentran dentro de los LMP para el consumo de agua potable establecidos por el INEN (Anexo 9).

4.2 Rendimiento del sistema de ultrafiltración en la potabilización de agua superficial

Todos los parámetros de filtrabilidad, incluyendo las diferentes resistencias de las membranas (Tabla 7) fueron determinados con los datos experimentales y las ecuaciones mencionadas en la sección de métodos. Estos parámetros permitieron identificar cuán efectiva podría ser la permeabilidad de la membrana con base a la formación de torta y los mecanismos de bloqueo de poro. Los parámetros claves que diferencian a las membranas son el comportamiento transitorio del flujo de permeado, el tipo y la secuencia de los mecanismos de bloqueo y sobre todo las resistencias de membrana y de la torta. Las membranas de mayor resistencia (10 y 30 kDa, Tabla 7), tienen un mayor impacto en algunos parámetros de filtrabilidad, incluyendo al flujo de permeado y la permeabilidad intrínseca de la membrana. En primer lugar, la membrana de 100 kDa presentó un flujo inicial mayor (1512 L/m²h, Tabla 8) gracias a los menores valores de resistencia de la membrana (Tabla 7). Además, a medida que incrementaba el tiempo de filtración el flujo de permeado disminuía exponencialmente y las tasas de pérdida de flujo aumentaban hasta alcanzar un flujo sostenible (Figura 6, Tabla 9). Este comportamiento se refleja con el flujo normalizado de la figura 7a y el inicio del flujo sostenible coincide con la filtración de torta alrededor del 100 mL de volumen de permeado cuando la gráfica adopta un comportamiento lineal con pendiente positiva (Figura 7b). Previo a la etapa de formación de torta, la no linealidad de las curvas durante las primeras etapas de los experimentos describió otros mecanismos de bloqueo diferentes a la filtración de la torta. Otros autores mostraron tendencias similares como en Wang et al. [21], pero en el presente estudio la filtración de torta no sólo coincidió con el del flujo sostenible, también se experimentó un comportamiento invariable en la resistencia específica de la torta (Figura 8). De igual forma que el flujo de permeado, la permeabilidad intrínseca mantiene el mismo comportamiento que el flujo de permeado y se encuentra afectada por los mismos factores. Sin embargo, al tratarse de una permeabilidad que depende directamente del medio filtrante, es afectada específicamente por la resistencia de la membrana en relación a los CPM. Por tal razón, las membranas de 10 y 30 kDa presentaron los valores más bajos de permeabilidad durante la filtración de agua superficial (Figura 9). Además, a medida que aumenta el tiempo de

filtración, ocurre la deposición de más partículas y se produce una resistencia adicional debido a la formación de la torta.

Por otra parte, la transición del bloqueo de poros a la filtración de la torta implica la formación de estructuras irregulares o capas de la torta con cierta porosidad provocada por el depósito continuo de partículas. Esta porosidad permite el paso de fluido sinuoso, aportando a la cantidad de volumen de permeado. No obstante, en las primeras etapas de la filtración, las incrustaciones tienden a formar huecos o poros, por lo que las capas de torta pueden ser susceptibles a ligeras compresiones (leve disminución en la porosidad de la torta cercano a los 75 mL, Figura 10). Además, al igual que el estudio de Amjad et al. [56], cuando se experimentó este comportamiento, la tasa de disminución de flujo y la resistencia específica de la torta aumentaron (Tabla 9 y Figura 8), lo que contribuye a la compresión de la torta en el mismo volumen de permeado. Posteriormente, esta porosidad presentó un comportamiento estacionario, una vez que la torta ha sido formada. Considerando que la PTM de operación permaneció constante (207 – 208 kPa) durante los experimentos, se puede asumir que los huecos en las capas proveen suficiente área hidráulica para mantener el flujo sostenible, posterior a la formación de torta. Por lo tanto, el comportamiento invariable o estacionario de la porosidad de la torta (Figura 10) coincide con la filtración de torta y un flujo de permeado sostenible (Figura 6 y 7). Sin embargo, esta estructura porosa tiende a cambiar en tiempos de filtración más largos, lo que es proporcional a mayores cantidades de partículas depositadas. Esto conlleva una compresión mayor de la torta y la producción de una estructura consolidada y menos permeable, que según con las escalas indicativas de dimensión fractal corresponden con estructuras tridimensionales (Figura 11) [21]. De forma general, la cantidad de partículas depositadas fue proporcional a la masa de la torta, pero no precisamente a su grosor. Asumiendo que, idealmente la misma cantidad de partículas fueron depositadas en todas las membranas, la membrana de 100 kDa experimentó un mayor grosor y una menor resistencia específica de la torta (Figura 8 y Anexo 10). Esto podría explicar las razones por las cuales únicamente esta membrana, no experimentó disminuciones en la porosidad o compresiones significativas de la torta y su tasa de pérdida de flujo fue menor a las demás membranas (Tabla 9).

En este estudio se han establecido dos modelos de mecanismo de bloqueo de poro que implica contaminantes orgánicos e inorgánicos, tanto para materia coloidal y polímeros. El estudio de estos modelos es importante para una mejor comprensión del mecanismo y predicción de la formación de *fouling*, además, proporciona una herramienta útil para el diseño práctico, limpieza y la operación de sistemas de filtración con membrana. La importancia relativa de los diferentes mecanismos de bloqueo puede evaluarse analizando comparativamente el volumen de filtrado recogido (Figura 12a y 13a) y el porcentaje de disminución del flujo observado (Figura 12b y 13b) durante los intervalos de filtración correspondientes a los mecanismos de bloqueo individuales. La comparación de los mecanismos de bloqueo entre cada modelo no arrojó diferencias en la presencia o ausencia de algún mecanismo en particular, más bien variaciones consistentes en el volumen de permeado y porcentaje de disminución de flujo. Además, en ambos modelos predomina el mecanismo de bloqueo intermedio durante la filtración y coinciden en la predicción del volumen cercano donde iniciaría la formación de torta en la membrana de UF. Por lo que, ambos modelos se consideraron para ser relacionados con la posible composición del *fouling*.

Con respecto a cada mecanismo de bloqueo de poro, únicamente la membrana de 100 kDa presentó bloqueo completo hasta los 50 mL para ambos modelos. Para esta membrana, después del bloqueo completo se produjo el bloqueo estándar, seguido del bloqueo intermedio y luego la filtración de la torta (Figura 12 y 13). Esto se debió al mayor tamaño de poro y porosidad de la superficie de la membrana de 100 kDa, en comparación al CPM de las otras membranas. Las partículas se depositaron primero en algunos poros de la membrana y los ocluyeron, reduciendo el área por la que pasa el agua. Como se esperaba, resultó en la disminución más rápida del flujo de permeado desde el valor inicial, que supera el 60% en ambos modelos (Figura 12 y 13). Por el contrario, se encontró que el bloqueo intermedio, el bloqueo estándar y luego la filtración de la torta se producen sucesivamente en experimentos de filtración con membranas 30kDa y 10kDa. Dada la presencia de partículas de menor tamaño en la muestra de agua superficial, se esperaba que el bloqueo estándar ocurra al comienzo de la filtración. Sin embargo, el análisis de los datos con las ecuaciones de ambos modelos indica que el bloqueo intermedio dominaba el proceso general de incrustación y se produjo antes del bloqueo estándar en todas las

membranas. Esto se puede racionalizar teniendo en cuenta la porosidad superficial aparente de la membrana, relativamente más baja (con respecto 100 kDa) y una distribución de tamaño de poro más amplia en la membrana de 30 kDa y 10 kDa. De acuerdo con Bowen et al. esta secuencia de mecanismos de bloqueo se debe a determinadas morfología de poro (amplia distribución del tamaño de los poros) y ciertas características de las partículas del *fouling* de la membrana [57]. Para tales morfologías de poro se puede esperar que las partículas de menor tamaño se depositen primero en poros más pequeños o dentro de los poros más grandes, mientras que relativamente menos partículas (mayor tamaño) obstruyan completamente los poros más grandes. Las características de estas partículas se les atribuye a los sólidos presentes en las muestras de agua superficial del río Tena. A pesar de que en esta zona del río se registraron bajas concentraciones de ST, las concentraciones de SST son elevadas en comparación con los SDT (Tabla 3). De igual manera, la muestra de agua superficial utilizada se caracterizó por valores elevados de turbidez, la cual está causada por partículas suspendidas o materia coloidal que también influye en el mecanismo de bloqueo predominante [44]. Además, esta zona del río Tena se caracteriza por un bajo caudal bajo. Schindl et al. reportó que ante un bajo caudal las partículas más finas tienden a ocupar la superficie del cuerpo de agua, mientras que las partículas más gruesas (sean estos SS) tienden a depositarse en la zona más profunda [54]. Sin embargo, por la poca profundidad del río, las partículas podrían combinarse durante la recolección de muestra. Como se mencionó anteriormente, los sólidos pueden ser clasificados de acuerdo al tamaño de partícula y este factor es fundamental en los mecanismos de bloqueo de poro (Anexo 2). Todos los SST quedan retenidos en la membrana, ya sea por oclusión del poro o superposición en la superficie de la membrana (bloqueo intermedio), mientras que los SDT (menor a 1,5 μm) pueden ser o no filtrados dependiendo del tamaño (Anexo 2). Para este estudio se considera que la presencia de partículas de SST de menor tamaño y SDT de mayor tamaño en las muestras describe inicialmente un bloqueo completo (membrana de 100 kDa) y un bloqueo intermedio en las otras membranas. Por otra parte, se asume que la ausencia de bloqueo completo en las membranas de menor CPM (30 y 10 kDa) ocurre por la filtración y la no oclusión de poros por SDT. El tamaño de poro de membranas en sistemas de UF es mayor al tamaño de algunas sales y sólidos disueltos (Anexo 2), por lo que es posible que gran parte de estos componentes queden retenidos dentro de los poros o pasen al agua

permeada (bloqueo estándar) [58]. La presencia de estos sales y sólidos filtrados puede deberse en su mayoría a iones o sales inorgánicas como los cuantificados en este estudio (fosfatos, nitratos, amoníaco, entre otros). Para todas las membranas en ambos modelos, la contribución del bloqueo de poro a la tasa de pérdida y porcentaje de disminución del flujo fue significativamente mayor que de la formación de la torta (Tabla 9 y Anexo 11). Como los tamaños de poro de las membranas de UF son comparables a los de muchas macromoléculas, el *fouling* interno causado por la adsorción en los poros puede contribuir en gran medida a la caída general del flujo [14]. Para las tres membranas de UF analizadas, la filtración de la torta correspondió a más del 50% del volumen de permeado recolectado, pero a menos del 30% de la disminución del flujo de permeado (Figura 12 y 13). A pesar del bloqueo completo (oclusión total del poro), no se evidenció una disminución total del flujo de permeado. Este comportamiento se debe a que el bloqueo de poros total o parcial resulta en un aumento del flujo local a través de los poros que aún no han sido cerrados o bloqueados y una mayor tasa de transferencia de masa que puede aumentar el *fouling* interno de estos [14].

Los contaminantes que comúnmente se encuentran en aguas naturales, causantes del *fouling* y la formación de torta en la UF, pueden ser clasificados en cuatro categorías: iones, partículas, coloides, macromoléculas y sustancias biológicas [59]. Dentro de esta clasificación, se ha reportado que la materia orgánica natural (MON) se describe como el principal contaminante coloidal en el tratamiento de aguas, donde el mayor porcentaje corresponde a sustancias húmicas y fracciones pequeñas de polisacáridos, proteínas, carbohidratos, etc. [59,60]. Por lo que, es posible que el *fouling* generado a partir de agua superficial del río Tena se componga principalmente de MON, incorporado al río por acción del lavado continuo que realizan las aguas de escorrentía. Asumiendo que las muestras de agua superficial se encuentren compuestas por MON, describirán valores de resistencia de la torta en una tendencia creciente [61]. Es decir, a medida que aumente la concentración de sustancias húmicas (ácido húmico, principalmente) se espera el aumento en el grosor total de la torta y por ende la resistencia específica de la torta (Figura 8). Además, se ha reportado que la MON influye en el comportamiento bacteriano presente en aguas superficiales, lo que finalmente afecta a la formación del *fouling* en la membrana. Cuando la MON, se componen principalmente de ácidos húmicos de característica hidrofóbica,

existe un mayor depósito de otras partículas y adhesión celular a la membrana, lo que potencia la formación de *biofouling* [62,63]. De lo contrario, debido al carácter hidrofílico de ciertas partículas de MON, dado principalmente por algunos grupos funcionales, se crea un recubrimiento hidrófilo en la membrana que debilita la unión o depósito de células bacterianas. Sin embargo, la adhesión o depósito de bacterias a la superficie de la membrana es un fenómeno, que no sólo se encuentra afectada por la química de la membrana y las partículas presente. Estudios sugieren que también influyen el tiempo de interacción bacteria-membrana y los cambios en la estructura celular bacteriana que fortalecen la unión al entrar en contacto con la membrana. [63].

Por otra parte, la estructura del *fouling* puede encontrarse conformada por contaminantes inorgánicos, sobre todo por las concentraciones de sólidos totales y turbidez [44]. Además, al referirse a aguas naturales, es posible la presencia de coloides inorgánicos como arcillas, sílice y óxidos metálicos. La mayoría de coloides inorgánicos en aguas naturales proviene de la degradación o descomposición gradual de minerales y rocas. Al suponer que el agua superficial de este estudio consiste únicamente de compuestos inorgánicos, se esperaría que el flujo de permeado se encuentre afectado de forma significativa debido a los valores elevados de resistencia de la torta. En general, las capas en la formación de torta pueden consistir en diferentes tipos de solutos, incluidos coloides químicamente inertes o activos (modelo de coloides en la figura 11). Las características coloidales (carga superficial, tamaño, hidrofobicidad y estabilidad) determinan las interacciones entre partículas y, por ende, las propiedades de la formación de torta [14]. La formación de una capa de torta de coloides inerte cerca de la superficie de la membrana evita un contacto directo entre más incrustaciones y la superficie de la membrana (factor que promueve la porosidad de la torta). Por otro lado, los contaminantes activos pueden alcanzar primero la superficie de la membrana aportando a la disminución de la permeabilidad y reduciendo la porosidad de la torta (Figura 9 y 10) [64]. Algunas capas de torta pueden comprimirse irreversiblemente cuando aumenta la PTM o el flujo de permeado. Esta compresión disminuye la porosidad de la torta o el área de contacto entre las partículas y el fluido, lo que aumenta la resistencia específica de la torta (Figura 8).

Cuando los parámetros de filtrabilidad se ajustan al modelo de polímeros (Figura 13), es un indicador de que toda la superficie de la membrana está cubierta por una capa

polimérica que promueve la formación de *biofouling*. Para sistemas con membrana, las SPE y las células bacterianas se consideran un componente importante de incrustación. El aumento de la concentración de SPE suspendidas conduce a una disminución de la capacidad de filtración y procede a la formación de torta [22,65]. La capa polimérica describe la formación de una película tipo gel que proporciona una resistencia adicional al flujo de permeado, indicando su disminución (Figura 13b). Cuando la gelificación ha empezado completamente, el flujo característico en ese momento representa un flujo de permeado estacionario (Figura 6) que el sistema alcanza [66]. La película tipo gel es irregular, distribuida de manera desigual en la superficie y, además, susceptible a la deformación con una elevada porosidad al inicio de la filtración (Figura 10). Sin embargo, cuando la SPE y las células se depositan conjuntamente en los poros de una membrana, conducen la formación de una torta compresible con una alta resistencia específica (10^{16} a 10^{17} mkg⁻¹), lo que disminuye considerablemente el volumen de permeado (Figura 8) y la porosidad de la torta tiende a mantenerse constante (Figura 10) [65,67]. Además, las SPE, libres o unidas a partículas, materia coloidal, y los productos microbianos son determinantes en los mecanismos de *fouling* debido a su acumulación interna en los poros (bloqueo estándar) y sorción (bloqueo completo e intermedio) sobre la superficie de la membrana [68].

4.3 Desarrollo de *biofouling* durante la ultrafiltración de agua superficial

Los parámetros de filtrabilidad y los modelos de mecanismos de bloqueo describen composiciones diferentes de la capa taponante dependiendo del tipo de partícula y/o biomasa (Tabla 10) presente en la muestra, que tiene un efecto directo en la permeabilidad de la membrana y en el rendimiento en el sistema en general. No obstante, la capacidad de la membrana de acumular biomasa y la diversidad de contaminantes que describe al agua superficial de ríos sugiere un acoplamiento de ambos modelos. Esto se debe a que, las partículas y contaminantes presentes en aguas superficiales tienden a transportarse formando agregados, que están unidos entre sí por sustancias vivas (e.g. bacterias y algas) y sustancias no vivas (e.g. sustancias orgánicas-inorgánicas y SPE), promoviendo la formación del *biofouling* [69,70]. A raíz de esto y los datos experimentales discutidos en

secciones anteriores, se propone las siguientes etapas de formación de *biofouling* en medios porosos utilizando membranas de ultrafiltración y agua superficial como corriente de alimentación:

1. *Condicionamiento de la membrana*

Cuando el agua de alimentación entra en contacto con la membrana, la superficie filtrante se acondiciona, es decir se rodea de “nubes de carga eléctrica”, las cuales provocan disminución en el área de filtración. Este acondicionamiento provoca una bicapa electroestática que conduce a una importante disminución del área filtrante y por ende proporciona una resistencia adicional al flujo de permeado, indicando su disminución (Figura 6). Aunque esta disminución comienza cuando la resistencia de membrana es medida con agua destilada (libre de sólidos), se exagera cuando la membrana entra en contacto con agua superficial, la cual contiene cierta cantidad de sólidos y microorganismos. Este acondicionamiento de membrana ocurre en etapas tempranas de UF en los experimentos que se describen en este estudio.

2. *Restricción del área de filtración debido a mecanismos de bloqueo*

Este acondicionamiento ocurre de manera simultánea a la acumulación (también temprana) de materiales al interior (bloqueo estándar) y en la superficie de la membrana (bloqueo intermedio). Como se ha mencionado anteriormente, ambos fenómenos afectan al flujo de permeado, contribuyendo de manera significativa a la pérdida de flujo (reportadas como tasa de pérdida de flujo, Tabla 9), en etapas tempranas de ultrafiltración de agua superficial. Los componentes de ambos bloqueos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, de acuerdo a los resultados del modelado matemático del bloqueo. Considerando que las membranas usadas en estos experimentos tienen tamaños de corte molecular que oscilan entre 10 y 100 kDa (capaces de separar todos los sólidos suspendidos del agua), se puede asumir que los causantes del bloqueo estándar se encontrarán relacionados con sólidos disueltos (iones metálicos, nutrientes, compuestos orgánicos solubles) y coloidales (arreglos de silicio, virus y otros componentes a nanoescala). Las altas tasas de pérdida de flujo asociadas a estos fenómenos, los convierten en el blanco principal de actividades de control de taponamiento (Por ejemplo: Desarrollo de membranas con menor capacidad de acondicionarse; Membranas con capacidad de autolimpiarse).

3. Colonización estocástica de la superficie

La acumulación de material al interior de la membrana por bloqueo estándar o el depósito en la superficie acompañado de la oclusión de poros por bloqueo intermedio, tiende a incrementar el flujo local a través de cada poro de la membrana. Los incrementos de flujo local fomentan la acumulación de sólidos en la superficie de la membrana [71]. Debido a que esta acumulación es estocástica (y también debido a que la corriente de alimentación es heterogénea), los modelos de bloqueo indican una mixtura de bloqueos a nivel superficial causada por la colonización y combinación de partículas orgánicas-inorgánicas. Esta colonización estocástica promueve el desarrollo de un glicocálix que favorece la adhesión microbiana, donde la mayoría de las bacterias se adhiere irreversiblemente a la superficie mediante SPE, a través de fuerzas dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. A este nivel ya se ha formado una capa o prefiltro biótico-abiótico previo a la formación de torta, donde existe retención de nutrientes, sólidos, microorganismos y SPE secretadas por estos (bacterias $\sim 10^8$ células por cm^2 , Tabla 11) sobre la superficie filtrante.

4. Desarrollo de torta superficial a causa de colonización bacteriana

A medida que el tiempo de filtración continua, el prefiltro descrito líneas atrás, se consolida debido a que existen interacciones entre microorganismos, glicocálix y los parámetros de la corriente a filtrar (sólidos suspendidos y disueltos). Varios autores han descrito la formación de híbridos orgánico-inorgánicos durante este proceso, escenario que permite imaginar que este prefiltro se fortalece a medida que sólidos inorgánicos refuerzan la red de SPE secretadas por los microorganismos que colonizan la superficie [23,72,73]. Pese a que la cantidad de biomasa (Tabla 11) o número de UFC (Tabla 3) de los microorganismos asociados al *biofouling*, es ínfima, no debe demeritarse su contribución al desarrollo de la torta. Es conocido que diversos microorganismos asociados a *biofouling* son capaces de secretar grandes cantidades de polímeros extracelulares y por lo tanto no debe desestimarse su papel en la consolidación de *biofouling* durante la ultrafiltración de agua [74,75]. Gracias a que las membranas experimentaron valores altos de resistencia específica de la torta y disminución del flujo de permeado (Figura 6 y 8), se esperaría que se produzca la formación de biopelículas densas y cubiertas en gran parte por SPE. Durante la etapa de filtración de torta no existen cambios considerables en el flujo permeado en los experimentos realizados en este estudio. Es decir, se alcanza un estado estacionario y un equilibrio dinámico que podría indicar que el *biofouling* (torta taponante) ha alcanzado

cierta estabilidad estructural. Los modelos de acumulación de partículas (log de masa versus log del grosor de la torta) predicen que la dimensión fractal de la torta ha alcanzado una estructura tridimensional con porosidades relativamente bajas (Figura 10 y 11). Por lo que, es posible que, a mayores volúmenes de filtración, se formen biopelículas con una estructura tridimensional parcialmente homogénea con formas de hongos, muy similar a las biopelículas "clásicas" que crecen en sistemas naturales [76,77]. Esta etapa puede durar de horas a días de filtración dependiendo de la cantidad de partículas o microorganismos que se depositen en la membrana o cuán elevada es la concentración de contaminantes en la corriente de alimentación. Por lo que, se estimó aproximadamente cuánto aporta cada contaminante a la masa total (960 mg, 100 kDa); 720 mg, 30 kDa; 580 mg, 10 kDa) de la torta acumulada en la membrana después de una hora de filtración (Tabla 10 y 11). El aporte de cada contaminante no completó la masa total de la torta, lo que sugiere que la corriente de alimentación se encuentra afectada por otros contaminantes no determinados en este estudio.

5. *Maduración del biofouling y taponamiento irreversible*

A medida que las interacciones entre microorganismos y componentes de la corriente de alimentación fortalecen la estabilidad y estructura de la torta, este se convierte en un nicho a partir del cual "ciudades bacterianas" pueden ser desarrolladas. Por lo tanto, los colonizadores primarios establecen estrategias de "comunicación" o *quorum sensing* entre células bacterianas para la colonización masiva en la superficie de la membrana. Estos procesos de *quorum sensing* inician con la producción de autoinductores (pequeñas señales químicas difusibles), que son detectados por receptores que existen en el citoplasma o las membranas de las células, lo que activa no solo la expresión de genes diana específicos sino también la producción de más autoinductores [78,79]. Estos autoinductores pueden variar dependiendo del tipo de bacterias presentes en la corriente de alimentación. Como ya se mencionó anteriormente, las muestras de aguas superficial del río Tena se compone por bacterias grampositivas y gramnegativas (Figura 4 y Tabla 5), por lo que los autoinductores secretados por estas células correspondería principalmente a acilhomoserina lactona (AHL) en bacterias gramnegativas y autoinducer-2 (AI-2) en bacterias grampositivas y gramnegativas. Las bacterias disponen de este sistema de comunicación de célula a célula para compartir información sobre su densidad celular e iniciar comportamientos colectivos que incluye la formación de biopelículas compactas,

virulencia y esporulación [79–81]. Comúnmente las biopelículas y colonias bacterianas se adhieren irreversiblemente a la superficie de la membrana, lo que dificulta la limpieza de las membranas y reduce el rendimiento del sistema de ultrafiltración en general.

La formación del *biofouling* depende directamente de la composición y carga de contaminantes de la corriente de alimentación que describen diferentes mecanismos de bloqueo según la naturaleza de las partículas. Por lo que modelar su desarrollo permitirá seleccionar las alternativas de limpieza y pretratamiento antes de implementarse el proceso en campo o a una escala industrial. Actualmente, la mayoría de los procesos de membrana en las industrias modernas optan por métodos de pretratamiento de la membrana para mejorar las propiedades anti-incrustantes y evitar o retrasar la formación del *fouling*. Entre los pretratamientos más comunes como parte de la producción de agua potable están el mecanismo de adsorción de contaminante mediante el uso de carbón activado en polvo; uso de oxidantes como el ozono, permanganato y cloro para suprimir el crecimiento de microorganismos o cambiar las propiedades de la MON y proporcionar un ambiente desinfectante para el agua; las resinas MIEX, una estructura conformada por cadenas poliméricas con diferentes iones unidos a grupos funcionales por fuerzas electrostáticas, eliminan los iones en el agua cruda por intercambio iónico e inhibe el acondicionamiento de la membrana; formación de un biofiltro para la eliminación de contaminantes mediante procesos biológicos con microorganismos [82,83]. Actualmente, se ha desarrollado un nuevo pretratamiento al proceso que implican alteraciones en la expresión genética de bacterias que, a pesar de aún no ser aplicado a nivel industrial, es una herramienta prometedora para el control o disminución del *biofouling*. El *quorum quenching* involucra técnicas de mitigación o inhibición de sistemas de *quorum sensing* o comunicación celular entre bacterias. Estas técnicas consisten en el bloqueo de la síntesis de señales mediante el uso de sustratos análogos de biosíntesis, inactivación de señales químicas mediante degradación enzimática e interferencia con el receptor de señal [79]. Estos procesos pueden ser realizados por separado o en conjunto como un pretratamiento integrado, de tal forma que se logre complementar las desventajas de cada uno para mejorar el rendimiento del sistema y controlar el *fouling* o *biofouling* de la membrana.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Una vez evaluado el rendimiento de este sistema de UF a partir de agua superficial, se considera que la UF directa es una alternativa efectiva en la eliminación de contaminantes del agua. Con la intensa actividad reguladora y escasa fuente de agua de alta calidad, la UF se considera un proceso prometedor para la producción de agua potable gracias a su fácil automatización y alta eficiencia de remoción de contaminantes. El estudio de los parámetros de filtrabilidad y la posible composición del *biofouling* permite establecer estrategias de operación del sistema y pretratamientos a la membrana de tal forma que mejore su rendimiento y se evite el taponamiento irreversible.

Se siguieron métodos estándares y no estándares para determinar las concentraciones de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de muestras de agua superficial, antes y después de la ultrafiltración con tres CPM diferentes (10, 30 y 100 kDa). En principio, algunos de estos parámetros en agua cruda de todos los sitios de muestreo no cumplieron con los estándares de la legislación ecuatoriana establecidos en el TULSMA. Los principales parámetros fisicoquímicos que superaron los límites permisibles fueron fosfatos y hierro y microbiológicos, coliformes totales. Con la remoción de contaminantes por ultrafiltración, específicamente del punto A2, se alcanzó hasta del 100% de remoción (10 y 30 kDa), obteniendo concentraciones por debajo de los límites máximos permisibles para agua potable establecidos por el INEN. Por lo que, en este sentido se recomienda las membranas de menor CPM, específicamente la membrana de 30 kDa que alcanza mayores volúmenes de permeado.

El *fouling* de la membrana puede ser el principal obstáculo para una implementación más amplia de UF, que generalmente causa mayores costos de energía y mantenimiento. Se llevaron a cabo estudios de *fouling* con tres CPM diferentes (10, 30 y 100 kDa) de membranas poliméricas de polietersulfona, lo que permitió reportar las principales condiciones de filtrabilidad (Flujo inicial, tasa de acumulación de contaminantes, permeabilidad y flujo sostenible). Se demostró que las membranas de menor CPM (10 y 30 kDa) estaban más sucias en comparación con las membranas con mayor CPM (100 kDa). De acuerdo al contenido y naturaleza de los sólidos que contienen

el río Tena, se analizó su impacto en la disminución de flujo de permeado en membranas de ultrafiltración. Uno de los problemas encontrados en la filtración con membrana de menor tamaño de poro fue el bajo flujo de permeado. Las resistencias hidráulicas de la membrana y la resistencia específica de la torta fueron igualmente dominantes en la membrana de 10 y 30 kDa y presentaron un efecto directo en el flujo de permeado y posible compresión de la torta. Además, mientras menor tamaño de poro de la membrana, más rápido iniciaba la formación de torta y se disponía de un flujo sostenible a menores volúmenes de permeado. A pesar de que la membrana de 100 kDa no alcanzó una eficiencia de remoción total, se establece que con el uso de esta membrana se alcanzó un mayor rendimiento del sistema basado específicamente en las menores tasas de pérdida de flujo, mayor permeabilidad y porosidad de la torta.

El estudio de los mecanismos de bloqueo de poro realizado a cada membrana de UF (100, 30 y 10 kDa) ha permitido comprender el comportamiento de las interacciones coloides y polímeros-membrana que están implicadas en el rendimiento del flujo de permeado y la permeabilidad de la membrana. Se reportaron bloqueos de poro combinados que comienzan con bloqueo completo en membranas de 100 kDa e intermedio en membranas de menor CPM y terminan en la formación de torta. Los modelos de material coloidal y polímeros mostraron comportamientos y mecanismos de bloqueo similares y se determinó al bloqueo intermedio como mecanismo de bloqueo predominante. Sin embargo, existieron pequeñas variaciones en la cantidad de volumen de permeado y porcentaje de disminución del flujo de permeado. Para todas las membranas, el bloqueo de poros es el mayor contribuyente a la disminución del flujo de permeado durante las primeras etapas de la filtración, atribuido principalmente a la superposición o desarrollo simultáneo de varios mecanismos.

Además, se concluye que la permeabilidad de la membrana y la secuencia de los mecanismos de bloqueo de poro dependen del tamaño y la densidad de las partículas que componen el *fouling* con respecto a los poros de la membrana. Un mayor tamaño de poro implica mayor permeabilidad y menor *fouling* para la formación de torta. Generalmente, el *fouling* a partir de aguas superficiales se compone principalmente de materia orgánica natural, sólidos y sustancias poliméricas extracelulares secretados por los microorganismos presentes. Los resultados demostraron que el río Tena se encuentra dominado por

actividades microbianas, sobre todo por las concentraciones elevadas de bacterias y estimación aproximada de células bacterianas. Esto es un indicador de que, gran parte del taponamiento de la membrana corresponde al desarrollo de *biofouling*, dominado por la formación de biopelículas bacterianas compactas en periodos de filtración superiores a una hora.

Se propone que el desarrollo de *biofouling* inicia con el acondicionamiento de la membrana debido al depósito de partículas (principalmente sólidos), que conduce a la disminución del área filtrante. Previo a la formación de la torta, se desarrolla un pre-filtro biótico-abiótico en la superficie de la membrana, donde se produce la retención de microorganismos por ende SPE, nutrientes, y sólidos. Este comportamiento promueve la consolidación del pre-filtro hasta alcanzar la formación de torta con cierta estabilidad estructural que aporta con una resistencia adicional al flujo. Por lo tanto, la torta describe la formación de *biofouling* que alcanza su maduración y adhesión irreversible a la membrana mediante estrategias de comunicación celular conocido como *Quorum sensing*.

5.2 Recomendaciones

En principio, los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de agua superficial cruda de todos los sitios de muestreo no cumplen con los estándares establecidos por el TULSMA para el consumo de agua potable. Por tal razón, se advierte a la población de los posibles riesgos a la salud. Para esto, se recomienda el uso de un sistema de ultrafiltración para los sitios A1 y A2, la cual se ha logrado remover hasta el 100% de contaminantes con membranas de 30 y 10 kDa, encontrándose dentro de los LMP de todas las legislaciones. De igual forma, es necesario una evaluación detallada en la eficiencia de remoción de contaminantes de los sitios B-D con membranas de diferentes tamaños de poro.

El sistema de ultrafiltración puede presentar un bajo flujo de permeado, ya sea por la carga de contaminación de la muestra o por las propiedades de la membrana. Por lo que, se recomienda el uso de pretratamientos específicos para las membranas antes de la operación en el sistema, de tal forma que se logre reducir la formación del *fouling*. Específicamente, para sitios con mayor concentración de contaminantes fisicoquímicos y microbiológicos (puntos C y D) se recomienda el uso de pretratamientos en la membrana para asegurar una correcta remoción.

Con respecto a la cuantificación de ADN, es importante extender los análisis moleculares para confirmar que la biomasa calculada corresponde específicamente a bacterias y no a algún otro organismo presente durante la toma de muestra de agua superficial. Además, durante el desarrollo de la presente investigación se desató la pandemia mundial del covid-19, lo que deja abierto el campo para completar este trabajo realizando un estudio detallado de la composición biológica del agua superficial y del *biofouling* retenido. Por lo que, se recomienda profundizar en los análisis moleculares y estudios de metagenómica para la identificación de los microorganismos asociados a estos. Conjuntamente, es necesario continuar con un análisis del viroma de las aguas superficiales del río Tena, debido a la presencia elevada de bacterias, específicamente enterobacterias.

Para futuros estudios, se recomienda realizar la caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua superficial para otras condiciones meteorológicas (e.g. estación lluviosa o seca), de tal forma que sea utilizada como una corriente de alimentación distinta para un sistema de UF. Además, se recomienda hacer un análisis similar a este estudio, utilizando membranas de cerámica para evaluar el rendimiento del sistema con un tipo diferente de membrana. Finalmente, es necesario realizar un estudio económico detallado que demuestre la rentabilidad del sistema de UF en términos de costos-beneficios, de tal forma que pueda ser aplicado en campo para las comunidades de personas cercanas a los sitios de muestreo.

REFERENCIAS

1. Instituto Ecuatoriano de Normalización E. Anexo 1. NTE INEN 1108 (2011) (Spanish): Agua potable. Requisitos [Internet]. 1108 2011. Available: <https://bibliotecapromocion.msp.gob.ec/greenstone/collect/promocin/index/assoc/HASH01a4.dir/doc.pdf>
2. Martínez-Santos M, Lanzén A, Unda-Calvo J, Martín I, Garbisu C, Ruiz-Romera E. Treated and untreated wastewater effluents alter river sediment bacterial communities involved in nitrogen and sulphur cycling. *Sci Total Environ.* 2018;633: 1051–1061. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.229
3. Cébron A, Coci M, Garnier J, Laanbroek HJ. Denaturing gradient gel electrophoretic analysis of ammonia-oxidizing bacterial community structure in the lower seine river: Impact of paris wastewater effluents. *Appl Environ Microbiol.* 2004;70: 6726–6737. doi:10.1128/AEM.70.11.6726-6737.2004
4. Drury B, Rosi-Marshall E, Kelly JJ. Wastewater Treatment Effluent Reduces the Abundance and Diversity of Benthic Bacterial Communities in Urban and Suburban Rivers. *Appl Environ Microbiol.* 2013;79: 1897–1905. doi:10.1128/AEM.03527-12
5. García-Sastre A, Richt JA. Editorial overview: Emerging viruses: interspecies transmission. *Curr Opin Virol.* 2019;34: iii–vi. doi:10.1016/j.coviro.2019.02.003
6. Yanful EK. Appropriate technologies for environmental protection in the developing world: Selected papers from ERTEP 2007, July 17-19 2007, Ghana, Africa. *Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World: Selected Papers from ERTEP 2007, July 17-19 2007, Ghana, Africa.* Springer Netherlands; 2009. doi:10.1007/978-1-4020-9139-1
7. Tzoupanos ND, Zouboulis A. I. Coagulation–flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. In 6th IASME/WSEAS International Conference Greece. 2008. pp. 309–317. Available: https://www.researchgate.net/publication/229039796_Coagulation-flocculation_processes_in_waterwastewater_treatment_the_application_of_new_generation_of_chemical_reagents
8. Schratte P. Purification and Concentration by Ultrafiltration. *Protein Purification Protocols.* New Jersey: Humana Press; 2004. pp. 101–116. doi:10.1385/1-59259-655-X:101
9. Lutz H. 2.2 Ultrafiltration Fundamentals and Engineering. *Comprehensive Membrane Science and Engineering.* Elsevier; 2017. pp. 15–35. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13635-2
10. Gao W, Liang H, Ma J, Han M, Chen Z lin, Han Z shuang, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination.* 2011. pp. 1–8. doi:10.1016/j.desal.2011.01.051
11. Research and Markets, Ultrafiltration - Market Analysis, Trends, and Forecasts [Internet]. Global Industry Analysts, Inc. 2020 Feb. Available: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4806219/ultrafiltration-market-analysis-trends-and>
12. Nguyen T, Roddick FA, Fan L. Biofouling of water treatment membranes: A review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. *Membranes.* MDPI AG; 2012. pp. 804–840. doi:10.3390/membranes2040804

13. Dickhout JM, Virga E, Lammertink RGH, de Vos WM. Surfactant specific ionic strength effects on membrane fouling during produced water treatment. *J Colloid Interface Sci.* 2019;556: 12–23. doi:10.1016/j.jcis.2019.07.068
14. Shi X, Tal G, Hankins NP, Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering.* Elsevier Ltd; 2014. pp. 121–138. doi:10.1016/j.jwpe.2014.04.003
15. Laïné JM, Vial D, Moulart P. Status after 10 years of operation - overview of UF technology today. *Desalination.* 2000;131: 17–25. doi:10.1016/S0011-9164(00)90002-X
16. Shao S, Wang Y, Shi D, Zhang X, Tang CY, Liu Z, et al. Biofouling in ultrafiltration process for drinking water treatment and its control by chlorinated-water and pure water backwashing. *Sci Total Environ.* 2018;644: 306–314. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.220
17. Zularisam AW, Ismail AF, Salim R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination.* 2006;194: 211–231. doi:10.1016/j.desal.2005.10.030
18. Kimura K, Tanaka K, Watanabe Y. Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers. *Water Res.* 2014;49: 434–443. doi:10.1016/j.watres.2013.10.030
19. Tian J yu, Ernst M, Cui F, Jekel M. Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters. *Water Res.* 2013;47: 1218–1228. doi:10.1016/j.watres.2012.11.043
20. Yu W, Graham NJD, Fowler GD. Coagulation and oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment: Application of ozone at low dose in submerged membrane tank. *Water Res.* 2016;95: 1–10. doi:10.1016/j.watres.2016.02.063
21. Wang F, Tarabara V V. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *J Colloid Interface Sci.* 2008;328: 464–469. doi:10.1016/j.jcis.2008.09.028
22. Ye Y, Le Clech P, Chen V, Fane AG, Jefferson B. Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances. *Desalination.* 2005;175: 7–20. doi:10.1016/j.desal.2004.09.019
23. Herrera-Robledo M, Noyola A. The evolution of pore-blocking during the ultrafiltration of anaerobic effluent-like mixtures. *Sep Purif Technol.* 2015;147: 172–178. doi:10.1016/j.seppur.2015.04.027
24. Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial de Muyuna. Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial. Muyuna: Administración 2014-2019 [Internet]. Tena; 2015. Available: <https://odsterritorioecuador.ec/wp-content/uploads/2019/04/PDOT-PARROQUIA-MUYUNA-2014-2019.pdf>
25. Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal de Tena. Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial. Tena: Administración 2014-2019 [Internet]. Tena; 2014. Available: <https://tena.gob.ec/index.php/tena/plan-de-desarrollo>
26. American Public Health Association, American Water Works Association WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Samples [Internet]. 2006. Available: <https://www.umass.edu/mwwp/pdf/9060a.PDF>
27. American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th edition. 18th ed. American Public Health Association; 1992.

28. Beveridge TJ. Use of the Gram stain in microbiology. *Biotech Histochem.* 2001;76: 111–118. doi:10.1080/bih.76.3.111.118
29. Kim J, DiGiano FA. Fouling models for low-pressure membrane systems [Internet]. *Separation and Purification Technology.* 2009. pp. 293–304. doi:10.1016/j.seppur.2009.05.018
30. Piry A, Heino A, Kühnl W, Grein T, Ripperger S, Kulozik U. Effect of membrane length, membrane resistance, and filtration conditions on the fractionation of milk proteins by microfiltration. *J Dairy Sci.* 2012;95: 1590–1602. doi:10.3168/jds.2011-4292
31. Ruth BF, Montillon GH, Montonna RE. Studies in Filtration - I. Critical Analysis of Filtration Theory. *Ind Eng Chem.* 1933;25: 76–82. doi:10.1021/ie50277a018
32. Carman PC. A Study of the Mechanism of Filtration, Part II. Experimental. *Soc Chem Ind.* 1934;54. Available: https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/1570357/1/Carman_Thesis.pdf
33. Carman PC. Fluid flow through granular beds. *Process Saf Environ Prot Trans Inst Chem Eng Part B.* 1997;75. doi:10.1016/s0263-8762(97)80003-2
34. Kozeny J. Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Sitzungsber. Abt Ila d Math naturwiss Klasse der Wiener Akad Wiss.* 1927;136: 271–306. doi:10.4236/ica.2011.24037
35. Meakin P. Diffusion-controlled deposition on surfaces: Cluster-size distribution, interface exponents, and other properties. *Phys Rev B.* 1984;30: 4207–4214. doi:10.1103/PhysRevB.30.4207
36. Vicsek T. Fractal Growth Phenomena [Internet]. *Fractal Growth Phenomena.* WORLD SCIENTIFIC; 1992. doi:10.1142/1407
37. Hermia J. Constant Pressure Blocking Filtration Laws: Application To Power-Law Non-Newtonian Fluids. *Trans Inst Chem Eng.* 1982;60: 183–187.
38. Herrera-Robledo M, Cid-León DM, Morgan-Sagastume JM, Noyola A. Biofouling in an anaerobic membrane bioreactor treating municipal sewage. *Sep Purif Technol.* 2011;81: 49–55. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.041
39. Flemming, H. C., Szewzyk U, Griebe T. *Biofilms: Investigative Methods and Applications.* 1st ed. CRC Press; 2000.
40. Neidhardt FC., Ingraham JL., Schaechter M. *Physiology of the bacterial cell: A molecular approach.* Trends in Genetics. Sunderland: MA: Sinauer Associates; 1990. doi:10.1016/0168-9525(91)90427-r
41. Ministerio del Ambiente. Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Libro VI, Anexo 1. [Internet]. 3516 Quito; 2003 pp. 286–339. Available: <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/TULSMA.pdf>
42. Pommerville JC. *Alcamo's Laboratory Fundamentals of Microbiology* [Internet]. Jones & Bartlett Publishers. 2010. Available: <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=QEMgJu76xiUC&oi=fnd&pg=PP2&dq=nutrient+agar+fundamentals&ots=bzOd9fP-y-&sig=nE5heT5xy69oCCiPEU-IBiBGCN0#v=snippet&q=Serratia marcescens nutrient&f=false>
43. Alejos L, Aragón M, Cornejo A. Extracción y purificación de ADN. In: Cornejo RA, Serrato DA, Rendón A, Rocha MMG, editors. *Herramientas moleculares aplicadas en ecología: aspectos teóricos y prácticos.* 1st ed. SEMARNAT, INECC, UAM-I; 2014. p. 256.

44. World Health Organization (WHO). Guías para la calidad del agua potable [Internet]. 3th ed. Suiza; 2006. Available: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_fulll_lowsres.pdf
45. Mahler BJ, Personné JC, Lods GF, Drogue C. Transport of free and particulate-associated bacteria in karst. *J Hydrol.* 2000;238: 179–193. doi:10.1016/S0022-1694(00)00324-3
46. Pronk M, Goldscheider N, Zopfi J. Dynamics and interaction of organic carbon, turbidity and bacteria in a karst aquifer system. *Hydrogeol J.* 2006;14: 473–484. doi:10.1007/s10040-005-0454-5
47. World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality [Internet]. 4th ed. Switzerland; 2017. Available: <http://www.who.int>
48. Lavie E, Bermejillo A, Morábito JA, Filippini MF, Salatino SE. Phosphate pollution in the oasis irrigated by the Mendoza River. *FCA UNCuyo.* 2010; 169–184. Available: https://bdigital.uncu.edu.ar/objetos_digitales/3553/t42-1-12-lavie.pdf
49. Mohsin M, Jamal F, Safdar S, Faryal Asghar P. Assessment of Drinking Water Quality and its Impact on Residents Health in Bahawalpur City Impact of Land Use Change on Land Values View project Assessment of Drinking Water Quality and its Impact on Residents Health in Bahawalpur City [Internet]. Article in *International Journal of Humanities and Social Science.* 2013. Available: <https://www.researchgate.net/publication/273724845>
50. Ouattara NK, Garcia-Armisen T, Anzil A, Brion N, Servais P. Impact of Wastewater Release on the Faecal Contamination of a Small Urban River: The Zenne River in Brussels (Belgium). *Water, Air, Soil Pollut.* 2014;225: 2043. doi:10.1007/s11270-014-2043-5
51. Burgin AJ, Hamilton SK. NO₃--driven SO₄²⁻ production in freshwater ecosystems: Implications for N and S cycling. *Ecosystems.* 2008;11: 908–922. doi:10.1007/s10021-008-9169-5
52. Berg Gerald. *Methods For Recovering Viruses From The Environment.* CRC Press,. Berg Gerald, editor. Boca Raton; 1987.
53. Bilotta GS, Brazier RE. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota [Internet]. *Water Research.* Elsevier Ltd; 2008. pp. 2849–2861. doi:10.1016/j.watres.2008.03.018
54. Schindl G, Studnicka M, Eckelhart A, Summer W. Hydrological and instrumentation aspects of monitoring and analysing suspended sediment transport crossing international borders. *IAHS Publ;* 2005.
55. World Health Organization. Total dissolved solids in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality [Internet]. Switzerland; 2003. Available: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/tds.pdf
56. Amjad H, Khan Z, Tarabara V V. Fractal structure and permeability of membrane cake layers: Effect of coagulation-flocculation and settling as pretreatment steps. *Sep Purif Technol.* 2015;143: 40–51. doi:10.1016/j.seppur.2015.01.020
57. Bowen WR, Calvo JI, Hernández A. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *J Memb Sci.* 1995;101: 153–165. doi:10.1016/0376-7388(94)00295-A
58. Zinicovscaia I. Conventional methods of wastewater treatment. *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters.* Cham: Springer International Publishing; 2016. pp. 17–25.

doi:10.1007/978-3-319-26751-7_3

59. Amy G. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination*. 2008;231: 44–51. doi:10.1016/j.desal.2007.11.037
60. Yuan W, Kocic A, Zydney AL. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. *J Memb Sci*. 2002;198: 51–62. doi:10.1016/S0376-7388(01)00622-6
61. Thekkedath A. Study of fouling of ultrafiltration (UF) membranes by natural organic matter (MON) : Characterizations of humic acid cakes formed on the surfaces of flat-sheet membranes for drinking water treatment [Internet]. University of Angers. 2007. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00527504>
62. Parent ME, Velegol D. E. coli adhesion to silica in the presence of humic acid. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2004;39: 45–51. doi:10.1016/j.colsurfb.2004.08.020
63. Binahmed S, Hasane A, Wang Z, Mansurov A, Romero-Vargas Castrillón S. Bacterial Adhesion to Ultrafiltration Membranes: Role of Hydrophilicity, Natural Organic Matter, and Cell-Surface Macromolecules. *Environ Sci Technol*. 2018;52: 162–172. doi:10.1021/acs.est.7b03682
64. Jermann D, Pronk W, Boller M. Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environ Sci Technol*. 2008;42: 9129–9136. doi:10.1021/es800654p
65. Nagaoka H, Ueda S, Miya A. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Science and Technology*. Elsevier Science Inc.; 1996. pp. 165–172. doi:10.1016/S0273-1223(96)00800-1
66. Bacchin P, Aimar P, Field RW. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*. 2006. pp. 42–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.04.014
67. Hodgson PH, Leslie GL, Fane AG, Schneider RP, Fell CJD, Marshall KC. Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix. *J Memb Sci*. 1993;79: 35–53. doi:10.1016/0376-7388(93)85016-P
68. Ye Y, Clech P Le, Chen V, Fane AG. Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions. *J Memb Sci*. 2005;264: 190–199. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.040
69. Droppo IG. Rethinking what constitutes suspended sediment. *Hydrol Process*. 2001;15: 1551–1564. doi:10.1002/hyp.228
70. McConnachie JL, Petticrew EL. Tracing organic matter sources in riverine suspended sediment: Implications for fine sediment transfers. *Geomorphology*. 2006;79: 13–26. doi:10.1016/j.geomorph.2005.09.011
71. Aguirre-Montesdeoca V, Janssen AEM, Van der Padt A, Boom RM. Modelling ultrafiltration performance by integrating local (critical) fluxes along the membrane length. *J Memb Sci*. 2019;578: 111–125. doi:10.1016/j.memsci.2019.02.040
72. Houari A, Seyer D, Couquard F, Kecili K, Démocrate C, Heim V, et al. Characterization of the biofouling and cleaning efficiency of nanofiltration membranes. *Biofouling*. 2010;26: 15–21. doi:10.1080/08927010903277749
73. Herrera-Robledo M, Arenas C, Morgan-Sagastume JM, Castaño V, Noyola A. Chitosan/albumin/CaCO₃ as mimics for membrane bioreactor fouling: Genesis of structural

- mineralized-EPS-building blocks and cake layer compressibility. *Chemosphere*. 2011;84: 191–198. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.059
74. Calderón K, Rodelas B, Cabirol N, González-López J, Noyola A. Analysis of microbial communities developed on the fouling layers of a membrane-coupled anaerobic bioreactor applied to wastewater treatment. *Bioresour Technol*. 2011;102: 4618–4627. doi:10.1016/j.biortech.2011.01.007
 75. Calderón K, González-Martínez A, Gómez-Silván C, Osorio F, Rodelas B, González-López J. Archaeal diversity in biofilm technologies applied to treat urban and industrial wastewater: Recent advances and future prospects [Internet]. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013. pp. 18572–18598. doi:10.3390/ijms140918572
 76. Bogler A, Lin S, Bar-Zeev E. Biofouling of membrane distillation, forward osmosis and pressure retarded osmosis: Principles, impacts and future directions [Internet]. *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V.; 2017. pp. 378–398. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.001
 77. Kwan SE, Bar-Zeev E, Elimelech M. Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: Measurements and mechanisms. *J Memb Sci*. 2015;493: 703–708. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.027
 78. Waters CM, Bassler BL. Quorum Sensing: Cell-to-Cell Communication in Bacteria. *Annu Rev Cell Dev Biol*. 2005;21: 319–346. doi:10.1146/annurev.cellbio.21.012704.131001
 79. Oh HS, Lee CH. Origin and evolution of quorum quenching technology for biofouling control in MBRs for wastewater treatment [Internet]. *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V.; 2018. pp. 331–345. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.019
 80. Siddiqui MF, Rzechowicz M, Harvey W, Zularisam AW, Anthony GF. Quorum sensing based membrane biofouling control for water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier Ltd; 2015. pp. 112–122. doi:10.1016/j.jwpe.2015.06.003
 81. Lade H, Paul D, Kweon JH. N-acyl homoserine lactone-mediated quorum sensing with special reference to use of quorum quenching bacteria in membrane biofouling control. *Biomed Res Int*. 2014;2014: 162584. doi:10.1155/2014/162584
 82. Mohammad AW, Ng CY, Lim YP, Ng GH. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control [Internet]. *Food and Bioprocess Technology*. 2012. pp. 1143–1156. doi:10.1007/s11947-012-0806-9
 83. Gao W, Liang H, Ma J, Han M, Chen Z lin, Han Z shuang, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [Internet]. *Desalination*. 2011. pp. 1–8. doi:10.1016/j.desal.2011.01.051

ANEXOS

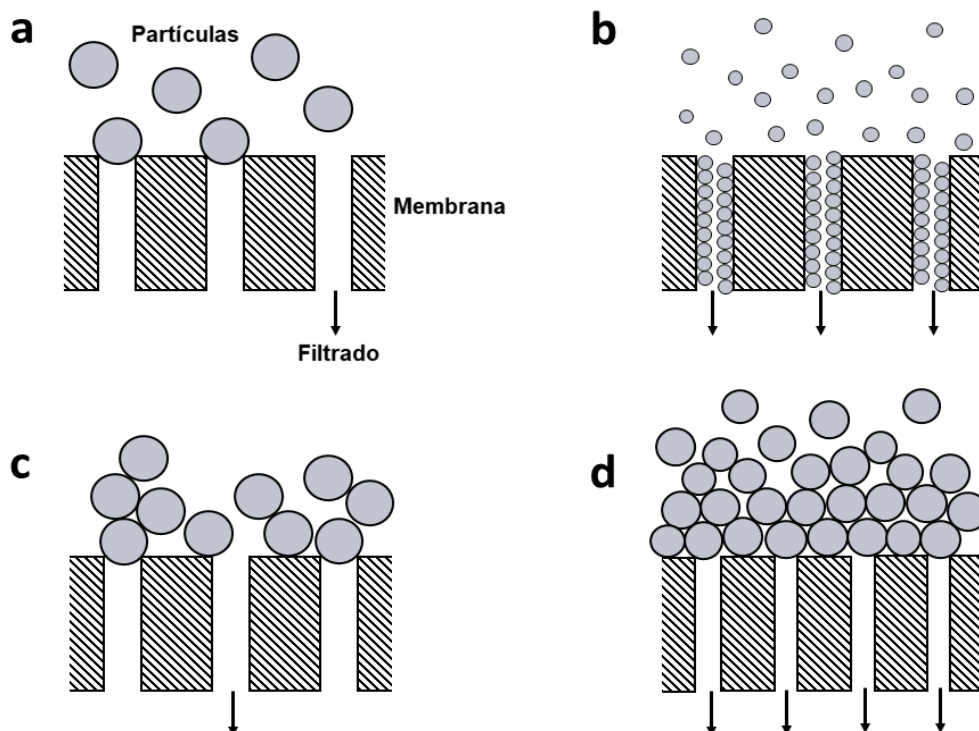
Anexo 1. Tamaño de corte molecular (CPM) y compuestos retenidos en membranas.

La línea de color (-) indica el CPM de la membrana utilizada en este trabajo.

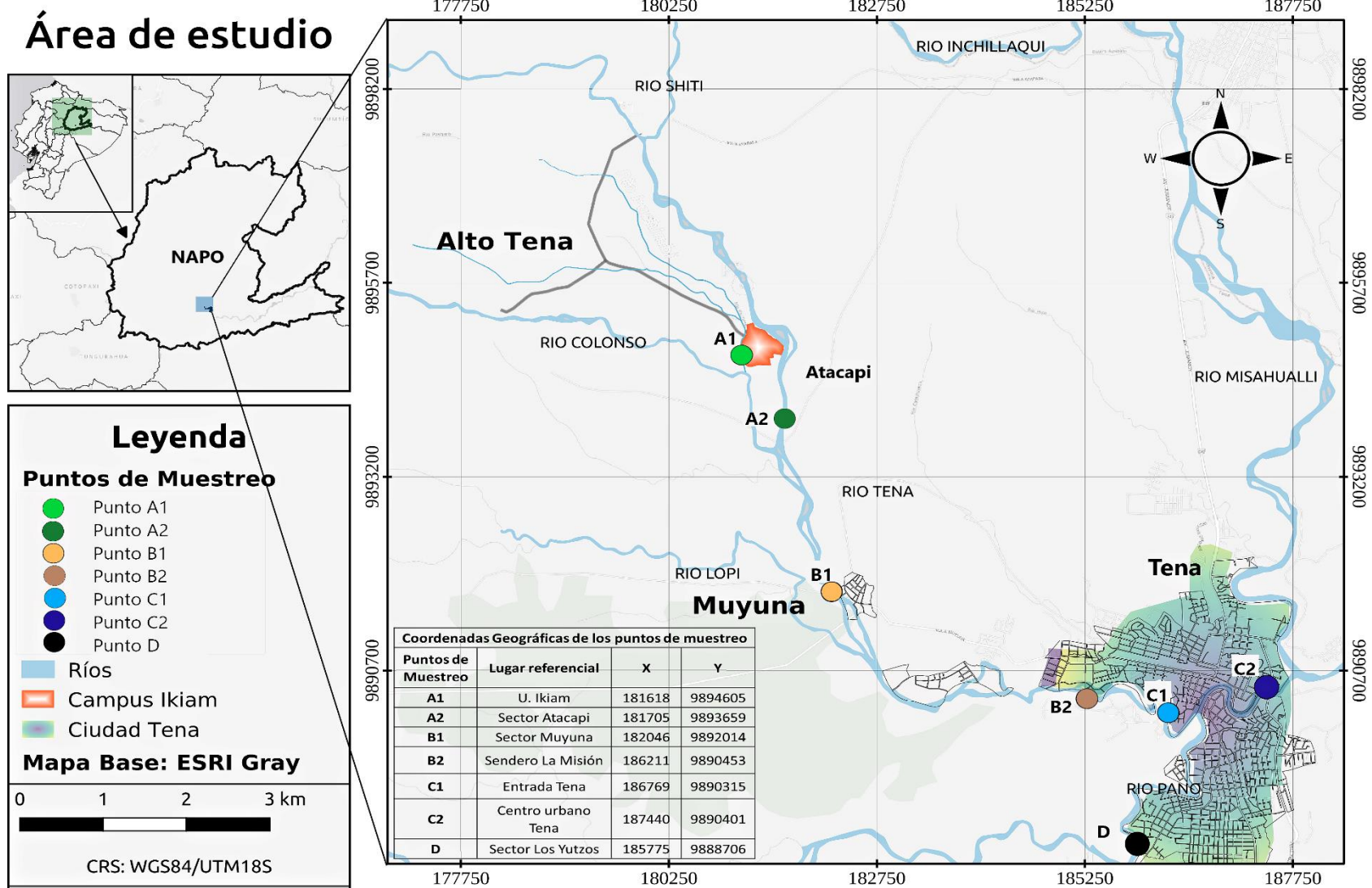
Proceso de separación	Ósmosis Inversa		Ultrafiltración			Filtración Convencional	
	Nanofiltración		Microfiltración				
Tamaño de poro μm	0.0001	0.001	0.01	0.1	10	100	
Peso Molecular (kDa)	0.1	0.2	1	100	500		
Sustancias a separar	Iones	Moléculas	Macromoléculas		Partículas	Macropartículas	
Materiales en medio acuoso	Salts disueltas	Nucleótidos	Iones metálicos	Antibióticos	Virus	Sustancias húmicas Coloides	Proteínas
						Arcillas	Levaduras
						Bacterias	Fibras de Asbesto
						Algas	Polen

Anexo 2. Ilustración esquemática de los cuatro mecanismos de *fouling* de membrana.

(a) Bloqueo completo, (b) bloqueo estándar, (c) bloqueo intermedio, (d) filtración de torta.



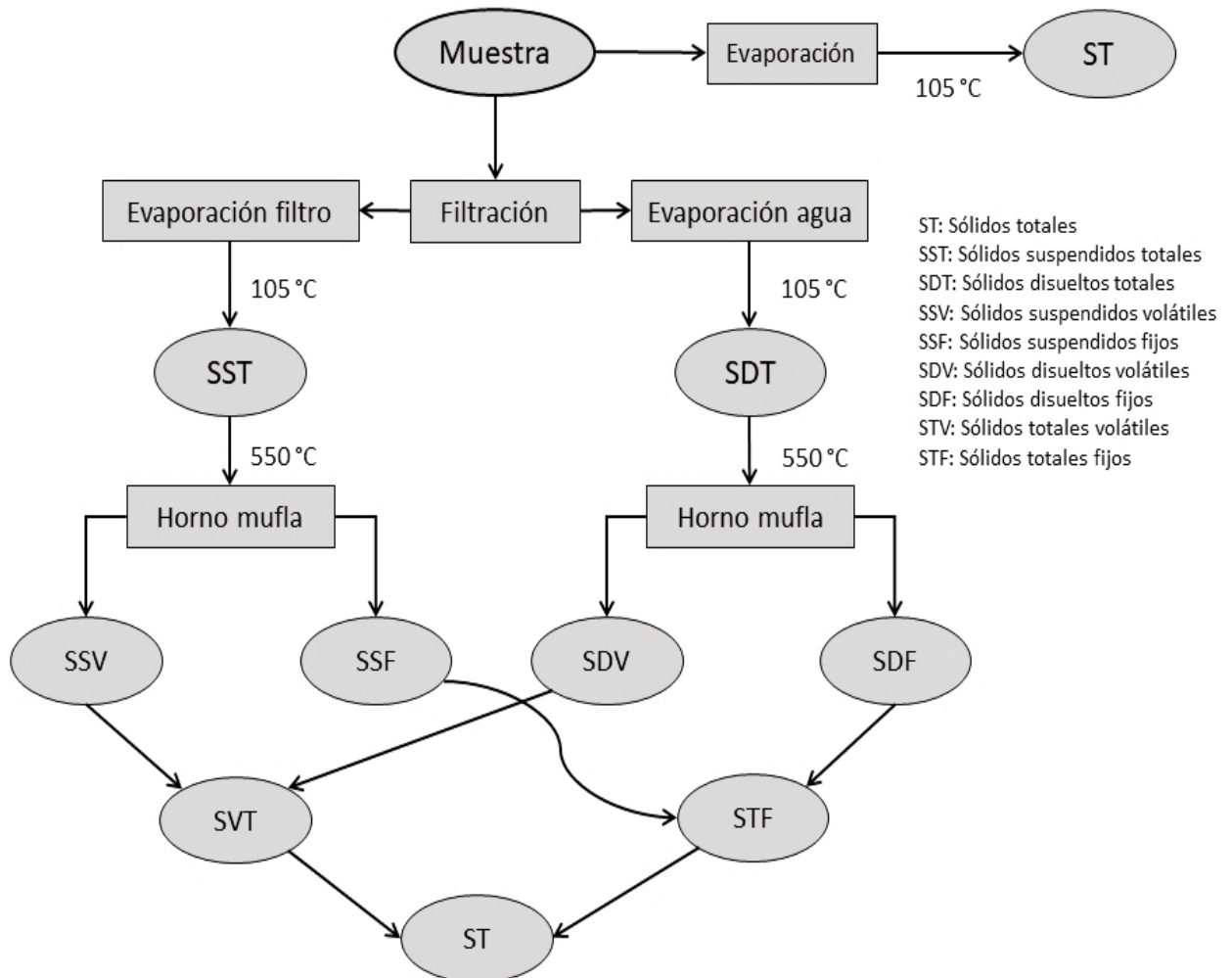
Anexo 3. Área de estudio con puntos de muestreo complementarios (B, C y D)



Anexo 4. Métodos de detección no estándar de parámetros fisicoquímicos con los equipos Hach DR190 y TL2300.

Parámetros	Unidades	Método	Código	Rango de detección
Nitritos	mgL ⁻¹	Diazotización	8507	0.002 - 0.300
Nitratos	mgL ⁻¹	Reducción de Cadmio	8192	0.01 - 0.50
Amoníaco	mgL ⁻¹	Nessler	8038	0.02 to 2.50
Fosfatos	mgL ⁻¹	Ácido ascórbico	8048	0.02 - 2.50
Manganeso	mgL ⁻¹	1- (2-piridilazo) -2-naftol PAN	8149	0.006 – 0.700
Hierro	mgL ⁻¹	Ferover	8008	0.02 – 3.00
Dureza Cálctica	mgL ⁻¹	Calmagita colorimétrica	8030	0.05 – 4.00
Dureza Magnésica	mgL ⁻¹	Calmagita colorimétrica	8030	0.05 – 4.00
Color	Escala Hazen, Pt/Co	Estándar de platino-cobalto	8025	2 – 200
Turbidez	NTU	Nefelométrico	-	0.001 - 1000

Anexo 5. Esquema metodológico e interrelación entre sólidos encontrados en aguas superficiales.



Anexo 6. Características físicas de las suspensiones simuladas para contaminación orgánica-inorgánica (ácidos húmicos-sílice).

Fracción volumétrica de fase dispersa (ácidos húmicos, SiO₂)	Concentración ácidos húmicos (mg l⁻¹)	Concentración SiO₂ (mg l⁻¹)	Diámetro del agregado de ácido húmico (nm)
0	20	0	211 ± 45 351 ± 80 341 ± 7.0
0.10	18.5	1.5	448 ± 28 418 ± 1.0 411 ± 12
0.20	17.5	2.5	462 ± 22 447 ± 11 434 ± 7.0
0.37	15	5	337 ± 99 329 ± 35 398 ± 41
0.64	10	10	297 ± 29 302 ± 47 304 ± 51
0.84	5	15	288 ± 27 291 ± 26 345 ± 51
1	0	20	23 ± 0.4 24 ± 1.0 24 ± 0.4

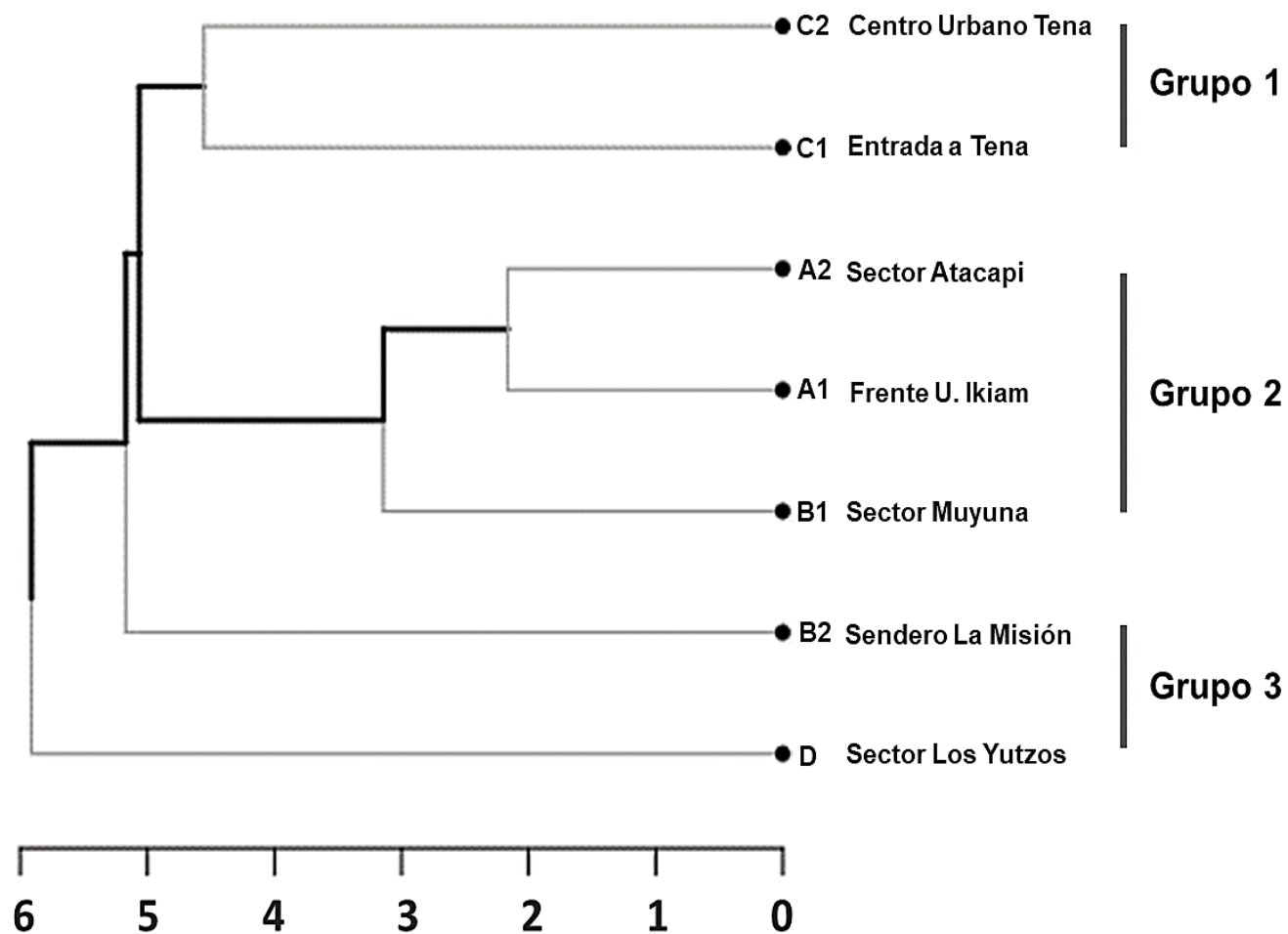
Anexo 7. Caracterización fisicoquímica de los puntos de muestreo A-D.

Parámetros (SI)	Unidades	Muestra	Punto A1	Punto A2	Punto B1	Punto B2	Punto C1	Punto C2	Punto D	LMP ^a	Norma
In Situ, nefelometría											
Temperatura	(°C)	32	21.78 ± 0.42	21.93 ± 0.58	22 ± 0.361	22.93 ± 0.48	21.75 ± 0.46	23.4 ± 0.1	24.27 ± 0.71	Natural ± 3 grados	TULSMA
Conductividad	µs cm ⁻¹	32	26.40 ± 0.62	31.00 ± 1.00	26.67 ± 0.58	37.44 ± 0.58	27.50 ± 0.62	30.33 ± 1.58	35.17 ± 6.212	NA	NE
pH	Und	32	7.39 ± 0.10	7.59 ± 0.23	7.53 ± 0.11	6.696 ± 0.18	7.58 ± 0.14	7.957 ± 0.14	7.54 ± 0.522	6 a 9	TULSMA
Turbidez	NTU	32	2.27 ± 0.15	5.07 ± 0.26	2.633 ± 0.14	5.07 ± 0.78	2.493 ± 0.09	12.7 ± 2.272	20.59 ± 3.088	100.0	TULSMA
Color	Hazen, Pt/Co	32	29.00 ± 2.65	29.00 ± 2.65	14.03 ± 1.55	24.67 ± 3.024	11.67 ± 1.15	53 ± 7.70	84.33 ± 10.04	100	TULSMA
Nutrientes											
Nitritos ^b	mgL ⁻¹	32	(BLD)	0.004 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.002	0.012 ± 0.006	1.0	TULSMA
Nitratos	mgL ⁻¹	32	0.49 ± 0.07	0.580 ± 0.082	0.425 ± 0.07	0.57 ± 0.114	0.7 ± 0.058	0.6 ± 0.123	0.633 ± 0.153	10.0	TULSMA
Amoniaco	mgL ⁻¹	32	0.044 ± 0.01	0.133 ± 0.015	0.052 ± 0.01	0.517 ± 0.143	0.17 ± 0.001	0.437 ± 0.08	0.617 ± 0.035	1.0	TULSMA
Fosfatos	mgL ⁻¹	32	0.253 ± 0.04	0.267 ± 0.032	0.405 ± 0.07	0.237 ± 0.067	1.36 ± 0.012	0.35 ± 0.11	0.257 ± 0.091	0.1	TULSMA
Metales y Dureza											
Manganeso	mgL ⁻¹	32	0.012 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.03 ± 0.001	0.027 ± 0.005	0.05 ± 0.005	0.03 ± 0.009	0.03 ± 0.007	0.1	TULSMA
Hierro	mgL ⁻¹	32	0.053 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.195 ± 0.01	0.477 ± 0.085	0.30 ± 0.002	0.21 ± 0.067	0.153 ± 0.025	0.3	TULSMA
Dureza Ca	mgL ⁻¹	32	9.570 ± 0.25	6.69 ± 0.60	7.582 ± 0.82	9.34 ± 1.376	10.13 ± 0.412	11.72 ± 0.885	7.825 ± 0.611	500	TULSMA
Dureza Mg	mgL ⁻¹	32	2.092 ± 0.14	1.90 ± 0.13	2.025 ± 0.11	2.16 ± 0.226	2.32 ± 0.042	2.57 ± 0.27	1.84 ± 0.226	500	TULSMA
Microbiológicos											
BMA	UFC· mL ⁻¹	6	9.0x10 ² ± 15	1.1x10 ³ ± 29	5.1x10 ² ± 25	18.5x10 ³ ± 3670	1.0x10 ³ ± 122	11.7x10 ³ ± 2831	73.7x10 ³ ± 723	NA	NE
Coliformes totales	UFC·mL ⁻¹	6	<1	<1	12 ± 0.23	60 ± 12.23	42 ± 3.28	440 ± 78.42	270 ± 58.43	<3000	TULSMA

^a Límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran tratamiento convencional.

^b El límite de detección para nitritos fue de 0.002 mgL⁻¹. NA: valor no asignado. NE: no establecido. BLD: bajo el límite de detección.

Anexo 8. Grupo UPGMA basado en parámetros fisicoquímicos en todos los sitios de muestreo.



Anexo 9. Caracterización y eficiencia de remoción (%) de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos después de UF del punto A2 (mayor contaminación).

Parámetros (SI)	Unidades	No	Punto A2	UF-100 kDa	%	UF-30 kDa	%	UF-10 kDa	%	LMP ^a	Norma
Nefelometría											
Turbidez	NTU	32	5.07 ± 0.26	0.65 ± 0.24	87	0.22 ± 0.08	96	0.023 ± 0.004	99	< 5	INEN
Color	Hazen, Pt/Co	32	29.00 ± 2.65	6.33 ± 2.05	78	2.67 ± 0.15	91	0.667 ± 0.016	98	15	INEN
Nutrientes											
Nitritos ^b	mgL ⁻¹	32	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.001	46	< 0.001 (BLD)	100	< 0.001 (BLD)	100	0.2	INEN
Nitratos	mgL ⁻¹	32	0.580 ± 0.082	0.267 ± 0.058	54	0.2 ± 0.01	66	0.07 ± 0.005	89	50	INEN
Amoniaco ^c	mgL ⁻¹	32	0.133 ± 0.015	0.037 ± 0.017	73	< 0.001 (BLD)	100	< 0.001 (BLD)	100	NA	NE
Fosfatos	mgL ⁻¹	32	0.267 ± 0.032	0.080 ± 0.035	70	0.08 ± 0.02	71	0.03 ± 0.005	89	NA	NE
Metales											
Hierro	mgL ⁻¹	32	0.16 ± 0.01	0.063 ± 0.006	60	0.033 ± 0.012	79	0.036 ± 0.01	77	NA	NE
Manganeso ^d	mgL ⁻¹	32	0.01 ± 0.001	0.006 ± 0.002	41	BLD	59	BLD	100	0.4	INEN
Dureza-Ca	mgL ⁻¹	32	6.69 ± 0.60	2.173 ± 0.693	68	2.179 ± 0.183	68	1.879 ± 0.087	71	NA	NE
Dureza-Mg	mgL ⁻¹	32	1.90 ± 0.13	0.720 ± 0.366	62	0.270 ± 0.087	86	0.170 ± 0.052	91	NA	NE
Microbiología											
BMA	UFC·mL ⁻¹	6	1.1x10 ³ ± 0.13	<1	100 (3.04)	<1	100 (3.04)	<1	100 (3.04)	NA	NE
Coliformes totales	UFC·mL ⁻¹	6	<1	NBO	NBO	<1	NBO	<1	NBO	<1	INEN

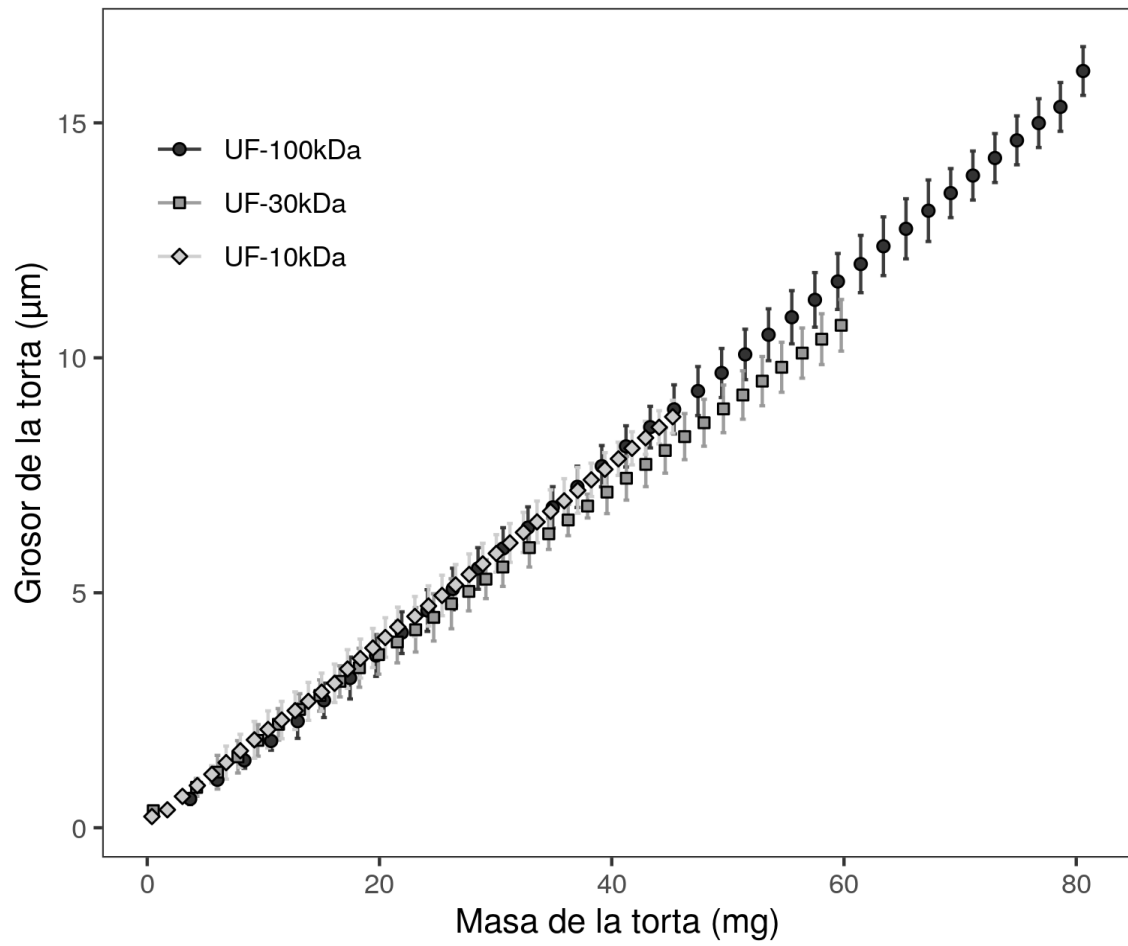
^a Límite máximo permisible para agua potable.

^b El límite de detección para nitritos fue de 0.002 mgL⁻¹

^c El límite de detección para amoniaco fue de 0.02 mgL⁻¹

^d El límite de detección para manganeso fue de 0.003 mgL⁻¹. NA: valor no asignado. NE: no establecido. NBO: Ninguna bacteria observada; BLD: bajo el límite de detección. Números entre paréntesis indican la remoción de bacterias en unidades logarítmicas base 10.

Anexo 10. Correlación entre la masa y el grosor de la torta formada en membranas con diferente CPM, durante 5 minutos de filtración.



Anexo 11. Aporte de cada mecanismo de bloqueo de poro (sin superposición) a la disminución de flujo total en 200 mL de volumen de permeado para el modelo de coloides y polímeros.

Modelo de coloides						
Mecanismo de bloqueo	UF - 100 kDa		UF - 30 kDa		UF - 10 kDa	
	Tasa de pérdida de flujo^a	Porcentaje de disminución de flujo (%)	Tasa de pérdida de flujo^a	Porcentaje de disminución de flujo (%)	Tasa de pérdida de flujo^a	Porcentaje de disminución de flujo (%)
Bloqueo completo	2.19 ± 0.25	45	0.0 ± 0.0	0	0.0 ± 0.0	0
Bloqueo intermedio	1.68 ± 0.36	16	1.47 ± 0.08	52	1.44 ± 0.11	49
Bloqueo estándar	0.95 ± 0.15	19	0.99 ± 0.22	18	1.08 ± 0.35	12
Filtración de torta	0.83 ± 0.18	14	0.79 ± 0.11	26	0.76 ± 0.25	20
Modelo de polímeros						
Bloqueo completo	2.01 ± 0.25	40	0.0 ± 0.0	0	0.0 ± 0.0	0
Bloqueo intermedio	1.53 ± 0.36	11	1.47 ± 0.08	52	1.13 ± 0.11	65
Bloqueo estándar	1.45 ± 0.15	16	1.21 ± 0.22	6	0.88 ± 0.35	4
Filtración de torta	0.93 ± 0.18	14	0.79 ± 0.11	26	0.96 ± 0.25	21

^a En unidades de s⁻¹ por cada unidad de área (m²) de la membrana. Este análisis expresa valores de las pendientes (negativas) de los gráficos de flujo de permeado volumétrico.