



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y AGUAS
CARRERA DE HIDROLOGÍA**

**“EFECTO DE LA RELACIÓN CARBOHIDRATO/PROTEÍNA-MINERAL SOBRE
LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DEL *BIOFOULING* DURANTE
LA ULTRAFILTRACIÓN DE EFLUENTES DE BIORREACTORES CON
MEMBRANA”**

**Proyecto de investigación previo a la obtención del Título de:
INGENIERO EN HIDROLOGÍA**

**AUTOR: KEVIN ALEXANDER MIÑO PAVÓN
TUTOR: PhD. MIGUEL HERRERA ROBLEDO**

Napo, Ecuador
2022

DERECHOS DEL AUTOR

Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad


Tena, 28 de junio de 2022

Yo, Kevin Alexander Miño Pavón con documento de identidad N°1004162895, declaro que los resultados obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título Denominación del título según el Art. 22 del Reglamento de Titulación, Ingeniero/a en Hidrología 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,



Kevin Alexander Miño Pavón
1004162895

AUTORIZACION DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Yo, KEVIN ALEXANDER MIÑO PAVÓN, con documento de identidad N° 1004162895, en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación: **“Efecto de la relación carbohidrato/proteína-mineral sobre las propiedades microestructurales del *biofouling* durante la ultrafiltración de efluentes de biorreactores con membrana”**. de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ÓRGANICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN, reconozco a favor de la Universidad Regional Amazónica Ikiam una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Así mismo autorizo a la Universidad Regional Amazónica Ikiam para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el Repositorio Institucional de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación superior.

Tena, 28 de junio de año




Kevin Alexander Miño Pavón
1004162895

CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR

Tena, 28 de junio de 2022

Certifico que el trabajo de integración curricular titulado: **“Efecto de la relación carbohidrato/proteína-mineral sobre las propiedades microestructurales del *biofouling* durante la ultrafiltración de efluentes de biorreactores con membrana”**, en la modalidad de proyecto de investigación en formato tesis, fue realizado por: Kevin Alexander Miño Pavón con CI 1004162895, 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.



Miguel Herrera Robledo, PhD
Pasaporte: G39738569

DEDICATORIA

Quiero dedicar todo mi esfuerzo puesto en este trabajo a mi madre, siempre me repetía que la única herencia que me puede dejar a mí y a todos sus hijos era el estudio. Hoy quiero contribuirle con una alegría de tantas que ella siempre me ha dado en la vida. Dedico este trabajo a mi familia, hermanos, padre y toda mi familia por el soporte incondicional. Quiero también dedicar mi trabajo de investigación a todos los contribuyentes ecuatorianos quienes hacen posible la educación pública del país.

AGRADECIMIENTOS

El más sincero agradecimiento a la Universidad Regional Amazónica Ikiam, por darme la oportunidad de obtener una profesión y ser una ayuda para la sociedad. Al Proyecto de la Revolución Ciudadana en especial a sus líderes Rafael Correa, Jorge Glas y Guillaume Long por la decisión política de crear la Universidad Regional Amazónica Ikiam pensada para el desarrollo responsable de la amazonía, y por su gran aporte al transformar el sistema educativo del país en un círculo dinámico entre investigación y desarrollo.

Agradezco al grupo de investigación de estudiantes de pregrado #virezone2 y #BiOX con filiación al proyecto “*Hi water: Efficient and affordable water treatment technologies to minimise waterborne diseases*” conjuntamente con “*NB-LAB: Nature-based living-lab for interdisciplinary practical and research semester on sustainable development and environmental protection in the Amazon Rainforest*” por el financiamiento de este trabajo de investigación; 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 metodológico de la investigación y prácticas de laboratorio.

Mi gratitud a mi mentor PhD. Miguel Herrera Robledo por su trabajo constante en la formación de escuela de pensamiento integracionista de Latinoamérica, enfocado en solucionar problemáticas propias. Sin duda su aporte al país y la región queda en un legado de profesionales ecuatorianos capacitados para afrontar los retos que vive actualmente el país y el mundo. A mis profesores a quienes tuve el agrado de tener como amigos y que impartieron sus conocimientos durante mi formación académica. A mis amigos, con quienes pasamos esta etapa maravillosa llena de emociones que sin duda marcaron nuestras vidas y nuestra formación.

Quiero agradecer a una persona en especial, la cual me acompañó y compartió su tiempo conmigo. Por su apoyo, las experiencias vividas, alegrías, sueños, frustraciones, por todo. Porque crecimos juntos y me ayudaste a ser mejor persona, siempre estaré agradecido contigo GASC.

ÍNDICE GENERAL

PORTADA	
DERECHOS DEL AUTOR.....	ii
AUTORIZACION DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL.....	iii
CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE INTEGRACIÓ CURRICULAR.....	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
ÍNDICE GENERAL	vii
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Planteamiento del problema.....	3
1.3 Justificación de la investigación	4
1.4 Pregunta de Investigación.....	5
1.5 Hipótesis	5
1.6 Objetivos de la investigación	6
1.6.1 Objetivo general:.....	6
1.6.2 Objetivos Específicos:	6
CAPÍTULO II: MARCO METODOLÓGICO	7
2.1 Ubicación de la zona de estudio y análisis de componentes de muestra.	7
2.2 Unidad de ultrafiltración UF y MBR a escala laboratorio	8
2.3 Aislamiento y cuantificación de ADN.....	9
2.4 Ensayos microbiológicos para estimación de masa bacteriana.	10
2.5 Set de aguas sintéticas.....	11
2.6 Enfoque matemático hidráulicos y microestructurales de la capa torta.	11
2.7 Teoría.....	11
CAPÍTULO III: PRESENTACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS.....	14
3.1 Análisis de componentes del agua de alimentación para pruebas de UF.	14
3.2 Permeabilidad y propiedades específicas de la capa torta en MBR.	16

3.3	Mecanismos de pérdida de flux y bloqueo de poro.	18
3.4	Termodinámica de las mezclas carbohidrato/proteína-mineral.....	19
3.5	Propiedades microestructurales del biofouling con LWC/BSA + CaCO ₃	20
3.6	Evolución de la porosidad en ensayos de UF.....	22
3.7	Secuencia de mecanismos de bloqueo de poro.	24
3.8	Dimensión fractal escalando la presión (índices de compresibilidad).....	27
3.9	Extracción de ADN para estimar la biomasa y el biovolumen.....	34
CAPÍTULO IV: INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN		36
4.1	Análisis de componentes de las aguas de alimentación para UF.....	36
4.2	Evolución mecanismos de bloqueo y propiedades de filtrabilidad.	37
4.3	Propiedades de la torta a etapa temprana y estado estacionario.	41
4.4	Impacto de la deposición continua de híbridos orgánico-mineral.....	42
4.5	Bloques de construcción mineralizados.....	42
4.6	Maquinaria molecular que dirige la arquitectura del biofilm.	44
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		47
5.1	Conclusiones	47
5.2	Recomendaciones.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....		50
ANEXOS.....		52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Evolución de componentes del agua de alimentación en pruebas de UF efluente MBR. membrana PES (10 kDa).....	15
Tabla 2.	Resultados microbiológicos efluente MBR plantas de tratamiento de aguas residuales de Tena-Napo.....	16
Tabla 3.	Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa) PTAR-MBR Tereré y Palandacocha.....	18
Tabla 4.	Propiedades microestructurales en pruebas de UF membrana (10kDa) PTAR-MBR Tereré y Palandacocha escalando presión transmembrana.	18
Tabla 5.	Evolución de la tasa de pérdida de flujo en función del volumen de permeado en pruebas de UF membrana PES (10 kDa).....	19
Tabla 6.	R ² obtenidos en la evolución del bloqueo de poro por volumen de permeado en pruebas de UF membrana PES (10 kDa).....	19
Tabla 7.	Cantidades termodinámicas mezclas de soluciones C/P ratio – CaCO ₃	20
Tabla 8.	Propiedades microestructurales de aguas sintéticas en las pruebas de UF membrana (10 kDa).	21
Tabla 9.	R ² obtenidos por volumen de permeado para los ensayos de UF membrana (10 kDa).	26
Tabla 10.	Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =45 PSI).....	30
Tabla 11.	Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =50 PSI).....	31
Tabla 12.	Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =55 PSI).....	32
Tabla 13.	Índice de compresibilidad en pruebas de UF escalando de la presión (45, 50, 55 PSI).	34
Tabla 14.	Estimación de biomasa a partir de ADNe retenido en la membrana (10 kDa) en las pruebas de UF del efluente PTAR-MBR.....	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Génesis del proceso de filtración por membrana: bloques de biomineralización de agregados híbridos orgánico-mineral.....	3
Figura 2.	Ubicación PTAR-MBR membrane bioreactor Tena-Napo. (MBR-Tereré) y (MBR-Palandacocha) para tratar un caudal de 4300 m ³ /día.....	8
Figura 3.	Sistema de UF AMICON UFS20001, membrana Polietersulfona (10 kDa), el agua es arrastrada por la presión (N ₂).....	9
Figura 4.	Extracción y cuantificación de ADN para la cuantificación de nucleótidos en aguas residuales.	10
Figura 5.	Caracterización in situ con métodos estándares y no estándares efluente MBR.....	14
Figura 6.	Propiedades microestructurales de la capa torta membrana PES (10 kDa) efluentes de PTAR-MBR Tereré y Palandacocha.....	17
Figura 7.	Propiedades microestructurales de la torta en pruebas de UF membrana (PES 10 kDa) para soluciones (C/P ratio-CaCO ₃).....	22
Figura 8.	Porosidad (%) del biofilm en pruebas de UF para efluentes y soluciones de agua sintética diseñadas.	23
Figura 9.	Evolución de la porosidad (%) en pruebas de UF para efluentes y soluciones de agua sintética diseñadas.	24
Figura 10.	Progresión del bloqueo de poro R ² en pruebas de UF. (Hermia, 1982). Adaptada para EPS (Ye et al., 2005) y Wang y Tarabara (2008) para polímeros y coloides.	25
Figura 11.	Dimensión fractal (ΔF) para las pruebas de UF para aguas residuales y set de aguas diseñado.	27
Figura 12.	Dimensiones fractales (ΔF) en pruebas de UF.....	28
Figura 13.	Dimensión fractal (ΔF) al escalar la presión transmembrana (45, 50, 55 PSI). El índice de compresibilidad está dado a por la Tabla 13.....	33

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1.	Resumen técnica numérica y mecanismos de bloqueo de poro en las pruebas de UF para metodología utilizada para el presente trabajo.....	52
Anexo 2.	Análisis de varianza para ΔF en el primer aumento de presión 40-45 PSI.....	53
Anexo 3.	Análisis de varianza para ΔF en el grupo de escalamiento de presión (45, 50, 55 PSI).....	53
Anexo 4.	Agregados orgánico-mineral en aguas sintéticas, a la derecha se puede divisar híbridos con mayor volumen de flóculos que los generados solo por biopolímeros.	54
Anexo 5.	Sistema de ultrafiltración UF con sistema de adquisición de datos a escala laboratorio utilizado en este trabajo.	54
Anexo 6.	Planta de tratamiento de aguas residuales que incorpora biorreactor con membranas MBR de la ciudad de Tena, Napo.	55
Anexo 7.	Recolección de muestras efluente MBR-PTAR siguiendo la normativa INEC de recolección de muestras de aguas para análisis. Evaluación in situ.	55
Anexo 8.	Membrana PES de PTAR-MBR en la ciudad de Tena. Luego de un cambio por mantenimiento, se observa las incrustaciones y ensuciamiento de membrana.	56
Anexo 9.	Cultivos bacterianos realizados para el efluente de MBR.....	56
Anexo 10.	Capa torta creada por el efluente MBR sobre la membrana utilizada después de UF.....	57

RESUMEN

Comprender el desarrollo de la microestructura de la capa de torta durante la filtración puede ayudar a establecer condiciones de funcionamiento y ciclos de limpieza de membranas. En este trabajo, se analizó el efecto de la relación carbohidrato/proteína sobre las propiedades microestructurales del biofouling durante la ultrafiltración (UF). Se diseñaron aguas sintéticas (carbohidrato/proteína - CaCO_3); disolviendo quitosano de bajo peso molecular (LWC) y albúmina del suero bovino (BSA) ($C/P \text{ ratio} = 0.25, 0.42, 0.75, 1.49, 1.85 \text{ LWC/BSA}$); 50 mmol NaCl; 2 mmol NaHCO_3 ; y CaCl_2 (0.5, 3, 6) mmol, a un volumen final de 1L (20 soluciones total). Simulando el jardín de interacciones químicas de agregados híbridos orgánico-mineral en las capas de torta durante la etapa inicial de (UF). Se estudió la porosidad de la torta, dimensión fractal, índice de compresibilidad, termodinámica de biomineralización y la evolución de los mecanismos de ensuciamiento. Datos experimentales registrados muestran que las proteínas son más susceptibles al efecto salazón (*salting in*) que los carbohidratos, la adición de fuerza iónica tendió a solubilizar (más) a las primeras que, a los segundos. Se identificaron mecanismos de ensuciamiento múltiple que ocurren secuencialmente con la filtración de la torta como mecanismo dominante. Se obtuvo la dimensión fractal (2,85 - 2,96) en las condiciones probadas. La dimensión fractal de una torta en crecimiento se identificó en términos de índice de compresibilidad con valor estadísticamente significativo, lo que apunta a la reestructuración de la torta durante la filtración.

Palabras clave: fouling, análisis microestructural, dimensión fractal, índice de compresibilidad, biomineralización.

ABSTRACT

Understanding the development of cake layer microstructure during filtration can help to establish operating conditions and membrane cleaning cycles. In this work, the effect of carbohydrate/protein ratio on the microstructural properties of biofouling during ultrafiltration (UF) was analyzed. Synthetic waters (carbohydrate/protein - CaCO_3) were designed; dissolving low molecular weight chitosan (LWC) and bovine serum albumin (BSA) (C/P ratio = 0.25, 0.42, 0.75, 1.49, 1.85 LWC/BSA); 50 mmol NaCl; 2 mmol NaHCO_3 ; and CaCl_2 (0.5, 3, 6) mmol, to a final volume of 1L (20 total solutions). Simulating the garden of chemical interactions of organic-mineral hybrid aggregates in the cake layers during the initial stage of (UF). Cake porosity, fractal dimension, compressibility index, biomineralization thermodynamics and evolution of fouling mechanisms were studied. Experimental data recorded show that proteins are more susceptible to the salting in effect than carbohydrates, the addition of ionic strength tended to solubilize (more) the former than the latter. Multiple fouling mechanisms occurring sequentially with cake leaching as the dominant mechanism were identified. The fractal dimension (2.85 - 2.96) was obtained under the conditions tested. The fractal dimension of a growing cake was identified in terms of compressibility index with statistically significant value, which points to cake restructuring during filtration.

Keywords: fouling, microstructural analysis, fractal dimension, compressibility index, biomineralization.

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Antecedentes

En los últimos tiempos el mundo atraviesa enormes retos debido al cambio climático, el crecimiento poblacional y la contaminación del agua, esto ha incrementado el debate sobre la utilización adecuada de los recursos naturales. El uso del agua, en particular su reutilización, es un tema crítico para un futuro sostenible (Maghsoodi et al., 2019). En este sentido la ultrafiltración (UF) se ha convertido en el proceso de separación líquido-sólido cada vez más atractivo para el tratamiento de aguas residuales, ya que permite recuperar el recurso hídrico incluso para reutilización potable directa.

Sin embargo, los retos para la aplicación de la ultrafiltración son la eficiencia energética y el fenómeno de ensuciamiento de las membranas. Este último ocurre cuando los contaminantes en el agua, que incluyen: partículas inorgánicas en suspensión, algas, bacterias, virus, y compuestos orgánicos naturales (como los ácidos húmicos y fúlvicos). Todos los cuales pueden potencialmente depositarse en la superficie de la membrana formando una capa torta (*cake layer*) (Fig. 1), que reduce significativamente el flux haciendo necesario la aplicación de altas presiones con un alto consumo de energía, sumado a costos de mantenimiento/limpieza o cambio frecuente de las membranas para evitar el fenómeno de ensuciamiento y tener una producción de flux rentable y de alta calidad (Pronk et al., 2019; Yang et al., 2011).

Según la literatura, la capa torta se describe como una matriz extracelular heterogénea donde coexisten biopolímeros, sales inorgánicas y microbios de lodos activados. Dicha matriz extracelular está constituida principalmente de compuestos orgánicos como las **sustancias poliméricas extracelulares y los productos microbianos solubles** (EPS y SMP, por su acrónimo en inglés respectivamente). El primer grupo está más ligado a los flóculos y el segundo grupo se refiere a los compuestos solubles que se encuentran libres en los lodos activados producto de la difusión y lisis celular. En ambos casos, tanto EPS y SMP tienen a **carbohidratos y proteínas (C/P)** como principales componentes estructurales de la glucocálix. En la UF ocurre un jardín de interacciones orgánico-mineral

(es decir: polímeros-CaCO₃) en la superficie de las membranas que origina una macroestructura híbrida de incrustaciones (*irreversible-fouling*) que permanecen incluso después de la limpieza convencional (Herrera-robledo et al., 2011; Hooks et al., 2020; Tian et al., 2011; Zuriaga-Agustí et al., 2013). La naturaleza de las interacciones intermoleculares de híbridos (orgánico-mineral) generados en la síntesis estructural de la glucocálix, podría revelar información relevante de las bioincrustaciones. Según Cano & Giner-Casares, (2020) en una simulación del crecimiento de estructuras minerales en sistemas de precipitados inorgánicos de cloruro de hierro y silicato de sodio determinaron que la adición de diferentes aminoácidos, afecta al crecimiento y la estructura de los cristales. También se concluye que la identidad y la cadena lateral del aminoácido afecta el crecimiento de diferentes morfologías en los cristales. En este contexto Herrera-robledo et al., (2011) sugiere modelos de biomineralización que describe un acoplamiento de bloques extracelulares de construcción mineralizados producto de interacciones a microescala entre C/P-mineral durante el proceso de UF.

Hasta la fecha el desarrollo de las incrustaciones en las membranas se le atribuía únicamente a la biología de mineralización inducida de biopolímeros y sales inorgánicas. Sin embargo, Keren-Paz & Kolodkin-Gal, (2020) concluyen que existe una compleja maquinaria molecular encargada de generar una robusta capa mineral compuesta por CaCO₃ en la estructura del biofilm de comunidades bacterianas formadoras de biopelículas, siendo capaces de modificar la atmósfera química para incorporar el mineral y diseñar su propio hábitat (Cano & Giner-Casares, 2020; Herrera-robledo et al., 2011; Hooks et al., 2020; Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020). A pesar que este proceso está lejos por completo de ser comprendido, la cuantificación de las relaciones entre la microestructura física del biofouling y de los procesos inducidos biológicamente podrían suponer nuevas rutas de investigación. Este trabajo expone tres temas que no están del todo claros y suponen un reto para los científicos e ingenieros: (1) el impacto del depósito de partículas en la evolución estructural de la torta; (2) el efecto de la estructura física de las bioincrustaciones sobre las propiedades específicas de la torta al variar sus componentes estructurales (C/P *ratio* - mineral); y (3) las funciones que desempeña el microbiota en el desarrollo del *biofouling*.

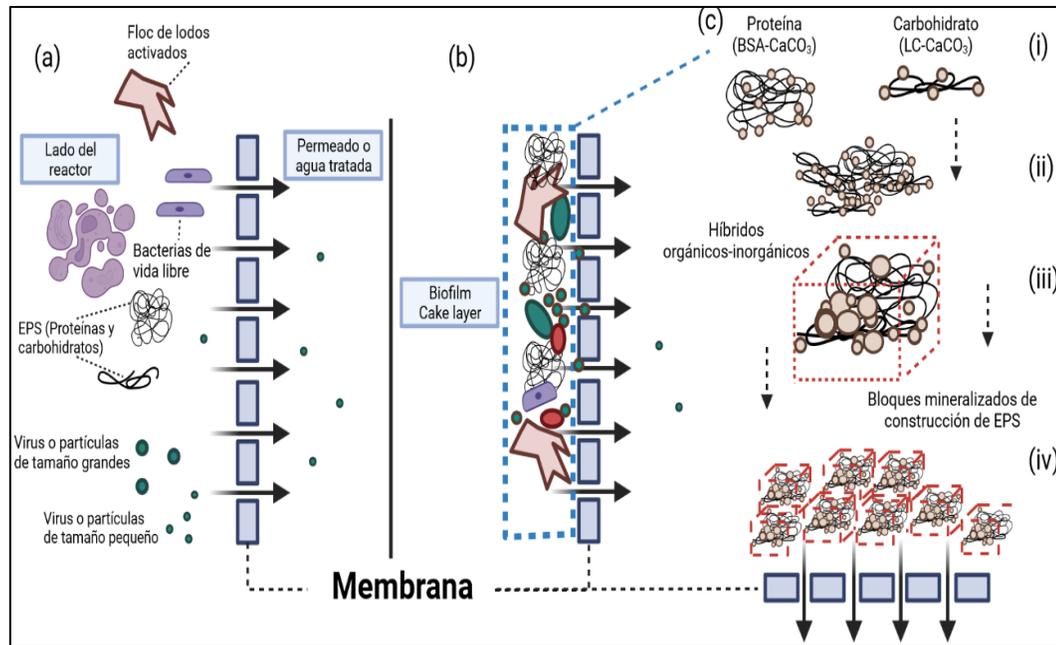


Figura 1. Génesis del proceso de filtración por membrana: bloques de biomineralización de agregados híbridos orgánico-mineral.
Realizado por: Miño, 2022

1.2 Planteamiento del problema

Las plantas de tratamiento de aguas residuales que incorporan unidades MBR tiene limitaciones operativas debido al ensuciamiento de membrana (*biofouling*), mayoritariamente causado por SMP y EPS (carbohidratos y proteínas) derivados de la biomasa generada por la lisis celular de los microorganismos presentes en el licor de mezcla del proceso de lodos activados. En los últimos años, las sustancias poliméricas extracelulares EPS han sido objeto de estudio debido a que son los principales componentes de la matriz extracelular responsable del taponamiento del poro de la membrana. La concentración de carbohidratos y proteínas (C/P) del efluente es un indicador clave para controlar el fenómeno de taponamiento o ensuciamiento.

En este contexto, Cano & Giner-Casares, (2020) citan la técnica de monocapas de Langmuir para comprender el desarrollo de la mineralización de las bioincrustaciones, esta técnica describe una interfaz tensioactiva orgánica/inorgánica que genera la cristalización controlada en diferentes etapas del CaCO_3 . De igual modo, los modelos de monocapas autoensambladas de Langmuir podrían ayudar a comprender el desarrollo de la

biomineralización (*irreversible fouling*) en la interfaz de separación líquido-sólido en el tratamiento con MBR (Cano & Giner-Casares, 2020; Herrera-robledo et al., 2011; Hooks et al., 2020). La combinación de los eventos (taponamiento y biomineralización) han sido identificados como un reto a vencer en la ruta de manufacturas de membranas multifuncionales, capaces de remover tanto sólidos suspendidos como disueltos, y lograr agua tratada de excelente calidad incluso con potencial para la reutilización potable indirecta. Por lo tanto, para controlar el taponamiento de la membrana y maximizar la eficiencia del tratamiento MBR, es necesario abordar los mecanismos de taponamiento generados a partir de la experimentación a escala laboratorio para luego migrar los conocimientos a escala real, y de esta manera poder mejorar las condiciones operacionales de los biorreactores de membrana basados en evidencia empírica.

1.3 Justificación de la investigación

Ninguna investigación aún ha logrado esclarecer el rol que juegan los biopolímeros (proteínas y carbohidratos) en el desarrollo de una macroestructura híbrida (polímeros- CaCO_3) de incrustaciones mineralizadas. En la matriz extracelular que interactúa con un jardín de sales inorgánicas, dan como resultado incrustaciones mineralizadas que permanecen incluso después de la limpieza física y química de las membranas. En este trabajo exploramos los procesos de biomineralización a partir de diferentes concentraciones (C/P *ratio* - CaCO_3) y su efecto en la estructura del *biofouling*, los resultados generados podrían reflejar las mejores condiciones de filtrabilidad para procesos de tratamiento de aguas mediados por membranas para evitar en lo mínimo el fenómeno de ensuciamiento.

La ciudad de Tena - Napo, cuenta con tecnología MBR para el tratamiento de sus aguas residuales. Por lo tanto, es de vital importancia garantizar un tratamiento efectivo para remover los contaminantes que se descargan a los cuerpos de agua y esto se consigue mejorando la tecnología y los procesos para el tratamiento de aguas municipales con los que cuenta la ciudad, bajo condiciones de operacionales eficientes con decisiones sustentadas mediante evidencia del análisis *in situ*.

Además, según estadísticas ambientales del INEC, sólo el 63,3% de los GAD Municipales del Ecuador realizan algún tratamiento de sus aguas residuales previo a su descarga final,

mientras que el 32,6% no realizan tratamiento alguno. En la región amazónica únicamente el 25.8% del agua residual generada es tratada, con consecuencias graves para la salud humana y del ecosistema, análisis físico químico y biológicas del agua muestran tal deterioro. En cuanto a la cantidad de agua, un dato interesante es que la vertiente del pacífico alberga el 19% del caudal nacional, mientras que la vertiente amazónica alberga el 79% del caudal hídrico del país (ODS Territorio Ecuador, 2020).

1.4 Pregunta de Investigación.

- ¿En qué medida la relación carbohidratos / proteínas (C/P ratio) de una corriente a filtrar (efluente MBR) puede influenciar las propiedades microestructurales del biofouling (resistencias hidráulica y específica; permeabilidad, porosidad, dimensión fractal) durante filtración a presión transmembrana constante?
- ¿Cuál será el efecto de la adición de sales sobre las propiedades microestructurales del Biofouling?
- ¿Será el biofouling de membrana una estructura compactable?
- ¿Cuál será el patrón de crecimiento (altura y masa) del biofouling en estas condiciones?

1.5 Hipótesis

Las proteínas contienen múltiples cargas eléctricas, por esta razón tienden a desarrollar estructuras tridimensionales. Por otro lado, los carbohidratos suelen ser estructuras planas, bidimensionales con un menor número de cargas. Por esta razón, suspensiones con valores bajos de la correlación C/P ratio (mayor concentración de proteínas) tenderían a formar biofouling con arquitecturas más complejas y menos permeables (resistencias hidráulicas más altas; menor permeabilidad, mayor porosidad y mayores índices de compactabilidad y dimensión fractal) que los observados para las relaciones C/P altas (mayor concentración de carbohidratos). Debido a que las proteínas son más susceptibles al efecto salazón (*salting in*) que los carbohidratos, la adición de fuerza iónica tenderá a solubilizar (más) a las primeras que, a los segundos, por tal razón se esperaría que la adición de sales produciría biofouling con mayor permeabilidad (y menor complejidad microestructural) en valores bajos de C/P ratio (y viceversa).

1.6 Objetivos de la investigación

1.6.1 Objetivo general:

- Cuantificar el efecto de la relación carbohidrato/proteína sobre las propiedades microestructurales del biofouling durante la ultrafiltración de efluentes de biorreactores con membrana.

1.6.2 Objetivos Específicos:

- a) Analizar los componentes principales, la permeabilidad y algunas propiedades de filtrabilidad (flux, porosidad, dimensión fractal, resistencia hidráulica y específica) en efluentes de plantas de tratamiento de agua residuales que integran membranas (MBR).
- b) Diseñar suspensiones que mimetizan a los efluentes de MBR usando diferentes relaciones C/P y sales inorgánicas.
- c) Realizar corridas de ultrafiltración a presión transmembrana constante con los sustratos descritos en (a) y (b) con el fin de identificar y cuantificar las características microestructurales del biofouling.
- d) Identificar y comparar la secuencia de mecanismos de ensuciamiento (*fouling*) que siguen los sustratos (a) y (b).
- e) Estimar el índice de compactabilidad de los biofouling desarrollados durante la UF de los sustratos (a) y (b).
- f) Estimar la biomasa y biovolumen ocupado por microorganismos asociados al biofouling, así como proponer los potenciales papeles que el microbiota puede desempeñar durante el crecimiento del biofouling.

CAPÍTULO II: MARCO METODOLÓGICO

2.1 Ubicación de la zona de estudio y análisis de componentes de muestra.

Se tomaron muestras diarias durante un periodo de seis meses de las corrientes de salida de dos plantas de tratamiento (Tereré y Palandacocha) (Fig. 2) que funcionan con sistemas biológicos aerobios y membranas poliméricas de ultrafiltración MBR (Biorreactores de membrana diámetro de poro 1.2 μ m) ubicadas en la zona metropolitana (Tena Napo-Ecuador, 25000 habitantes). Se recolectaron 20 muestras de cada planta de un volumen de (10 L), de los cuales 8L se destinaron para ensayos de ultrafiltración, el volumen restante se destinó para evaluar los componentes microbiológicos y físico-químicos. A continuación, se hizo una caracterización *in situ* con métodos estándares y no estándares del efluente: color, turbidez, temperatura, sólidos totales disueltos, nitratos, nitritos, oxígeno disuelto, conductividad, pH, sal, potencial óxido-reducción; con ayuda de la sonda (Professional Plus, TSI, Xylem, OH, USA) y el uso de kits transportables que incluye el espectrofotómetro (HI3817BP, Hanna Instruments, RI, USA). Así mismo, se siguieron métodos de incineración AWWA / APHA para sólidos totales y en suspensión con la intención de conocer la fracción sólida (orgánica e inorgánica) que compone el efluente de una planta MBR a escala real.

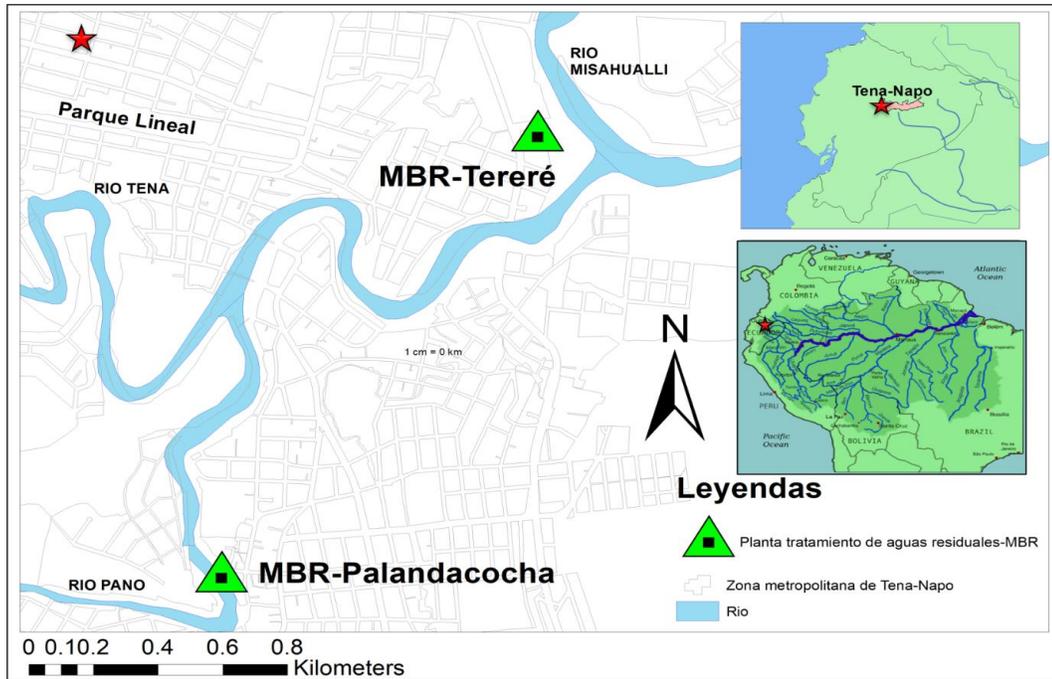


Figura 2. Ubicación PTAR-MBR membrana bioreactor Tena-Napo. (MBR-Tereré) y (MBR-Palandacocha) para tratar un caudal de 4300 m³/día.
Realizado por: Miño, 2022.

2.2 Unidad de ultrafiltración UF y MBR a escala laboratorio

En la filtración por membrana sumergida, se aplica una presión de succión que arrastra el agua influente a través de la membrana. Esto es similar al clásico sistema de filtración con gas, en la que la presión del gas empuja al líquido a través de la membrana, y en el proceso compacta el material depositado en la capa torta. Se acopló un tanque de alimentación presurizado de acero inoxidable de 20 L de capacidad. Este tanque se conectó con tubería de alta presión (Pliovic plus© con diámetro interno de 3/4", Goodyear), a un generador de nitrógeno industrial (BP-1650, BP, Ecuador) también conectado a una celda comercial de ultrafiltración Amicon© (UFSC4001, Millipore, Ma USA) adaptada con una membrana de polietersulfona (PES) de característica hidrofóbica, área efectiva de filtración = 0.003167 m² y tamaño de poro de corte de peso molecular 10 kDa (1 kDa = 0,005 μm, BIOMAX ®, Millipore, MA, USA) (Fig. 3). Se describe con más detalle en el material suplementario (Anexo 5).

La presión transmembrana (TMP) se controló mediante dos válvulas de globo (1.27 cm de diámetro interno) para garantizar la estabilidad del sistema. Se trabajó con TMP = 40 PSI y

posterior aumento de la presión escalando (45-55 PSI) para llevar a la torta a una compresión. Todos los materiales utilizados fueron lavados y desinfectados con hipoclorito al 0.05% y etanol al 70%, posteriormente fueron autoclavados para cada ensayo de UF que se llevó a cabo. Por un lado, se filtró un volumen de 8L del efluente MBR que sirvió también para el aislamiento de ADN; por otro lado, se filtró 1 L de aguas sintéticas diseñadas (C/P *ratio*-CaCO₃).

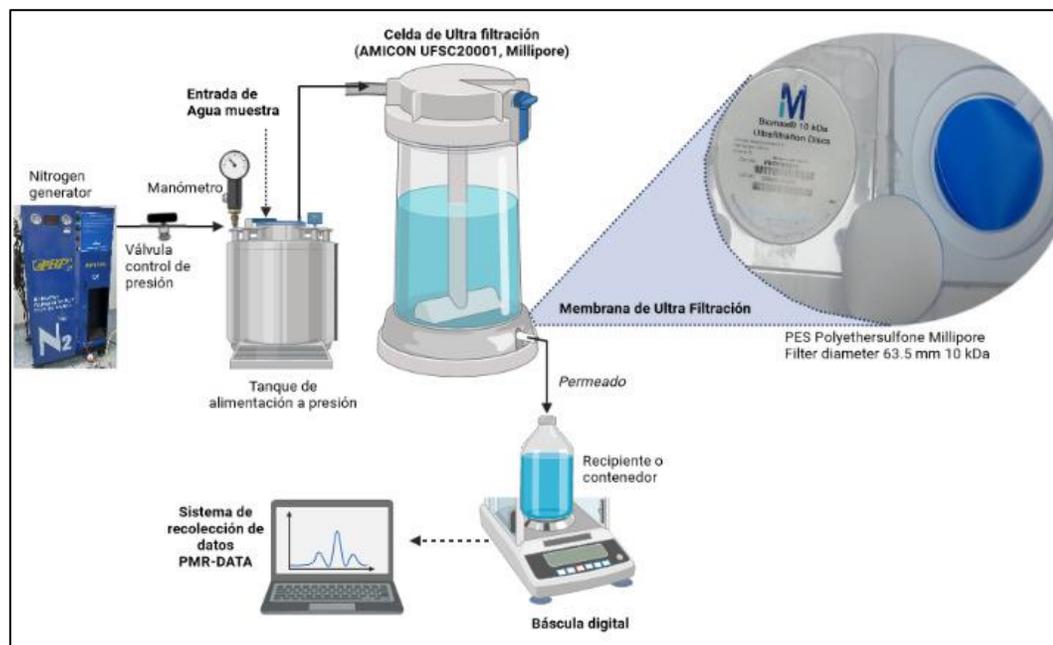


Figura 3. Sistema de UF AMICON UFS20001, membrana Polietersulfona (10 kDa), el agua es arrastrada por la presión (N₂).
Realizado por: Miño, 2022

2.3 Aislamiento y cuantificación de ADN.

Después de los ensayos de UF se removió la membrana de la celda conservando un ambiente estéril, desinfectando el lugar de trabajo con etanol al 70%. Para el aislamiento de ácidos nucleicos se removió mecánicamente el biofouling, cortando 1/4 la membrana y se colocó en un microtubo eppendorf 1.5 mL estéril, siguiendo el protocolo diseñado para recuperar ADN ambiental de Carrera-González *et al.*, (2021) y adaptado del kit comercial (Wizard©, kit de purificación de ADN genómico, Promega, WI, EE.UU.) (Fig. 4). Básicamente el proceso se divide en 4 pasos: (1) Lisis celular agregando a la muestra 600 µL de buffer de extracción (EDTA, Tris-HCl, SDS 0.5%) y del núcleo utilizando 3 µL RNAsa;

(2) Eliminación de proteínas agregando 2.5 μL proteinasa K (20 $\text{mg}/\mu\text{L}$) y 175 μL buffer de precipitación (Acetato de amonio 5 M), posteriormente recolectar el sobrenadante con micropipeta y transferir a un nuevo microtubo eppendorf; (3) Purificación de ADN al agregar 500 μL de Isopropanol, sin perder el pellet en el fondo del microtubo; (4) Separación del ADN, agregar 500 μL de etanol al 70%. Finalmente suspender el pellet sobrante con 40 μL de agua mili Q previamente autoclavada y se conserva la muestra para análisis futuros. La cuantificación del ADN se realizó con el NanoDrop 8000 (Thermofisher, MA, USA).

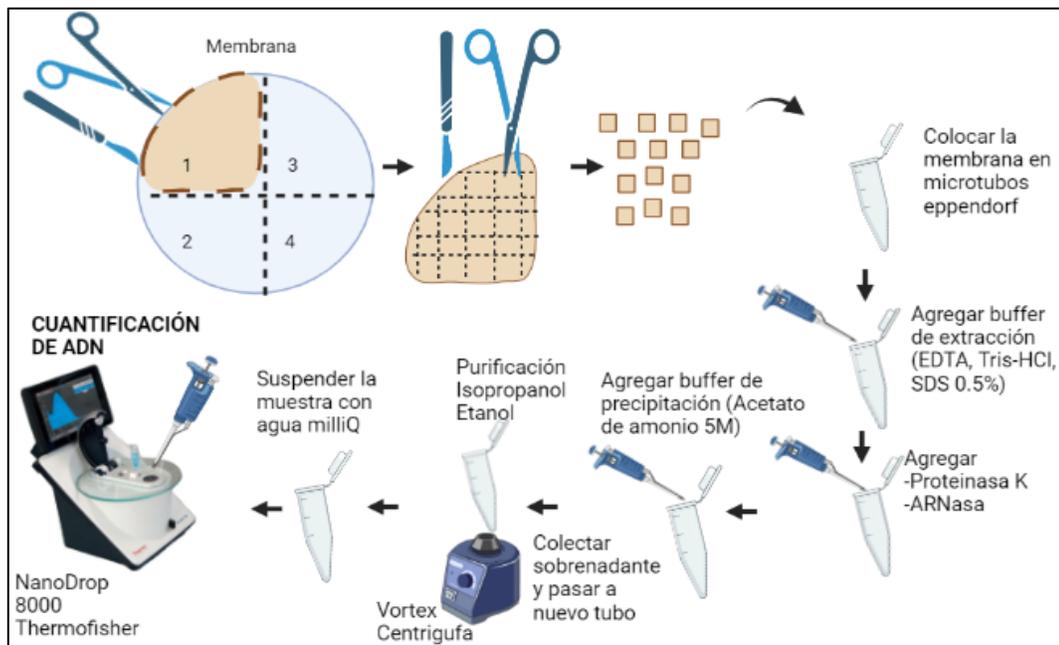


Figura 4. Extracción y cuantificación de ADN para la cuantificación de nucleótidos en aguas residuales.
Realizado por: Miño, 2022

2.4 Ensayos microbiológicos para estimación de masa bacteriana.

Se tomaron muestras *in situ* según la normativa técnica ecuatoriana INEN y se llevaron al laboratorio para posterior análisis microbiológico. Se manejó como medio nutritivo; agar MacConkey y Agar Nutritivo (Difco™) preparados según lo indica el fabricante. Se llevó a diluciones seriadas (10^{-3}) utilizando controles negativos en todos los ensayos. Finalmente se contó las Unidades Formadoras de Colonias UFC a las 24 y 48 horas de ensayos realizados antes y después de las pruebas de UF. Para analizar las características morfo culturales de las colonias (morfología, textura, color) se realizó tinción gram a las colonias.

2.5 Set de aguas sintéticas.

Las soluciones de (C/P *ratio* - CaCO₃) se diseñaron disolviendo quitosano de bajo peso molecular-LWC (350 kDa, número de monómeros de glucosamina = 1953; 15-20% acetilación, 448869, Sigma-Aldrich, MO, insoluble); albúmina del suero bovino BSA (66,4 kDa, 583 residuos de aminoácidos, Punto Isoeléctrico PI = 4.9-5.3; estructura secundaria 72%; 9048-46-8, Sigma Aldrich, MO, insoluble) en diferentes proporciones (C/P *ratio* = 0.25, 0.42, 0.75, 1.49, 1.85 relación LWC/BSA); 50 mmol NaCl (fuerza iónica); 2 mmol NaHCO₃; y se añadió CaCl₂ (0.5, 3, 6) mmol, llevando hasta un volumen final de 1L para obtener 20 soluciones distintas (LWC/BSA-CaCO₃). Este conjunto de componentes en aguas sintéticas se denominó "C/P-mineral".

2.6 Enfoque matemático hidráulicos y microestructurales de la capa torta.

Se utilizó una técnica numérica para cuantificar las relaciones entre las características microestructurales de la capa torta y su permeabilidad (estructura-función). El desarrollo del mecanismo de bloqueo se estimó durante cada ensayo, siguiendo las cuatro leyes clásicas de la filtración propuesta por (Hermia, 1982). Adaptada para EPS (Ye *et al.*, 2005), y expuesto en anteriores trabajos de (Díaz-Gamboa *et al.*, 2021). Un ajuste lineal de los datos para los modelos propuestos permitió determinar el mecanismo de ensuciamiento que experimentó la membrana, básicamente, los modelos analizan la relación entre la disminución del flujo con el tamaño de partículas depositadas. Se determinaron algunas propiedades clave del biofilm como: resistencias hidráulica y específica (R_c y α_M) la porosidad de la torta (ε), dimensión fractal (Δ_F) y flux de permeado (J) siguiendo lo descrito por Amjad *et al.*, y resumido en la (Anexo 1).

2.7 Teoría.

La ecuación clásica de filtración deriva de la ley Darcy que relaciona el flux a través de un medio poroso recubierto de una torta porosa, con la presión aplicada y la resistencia total al paso del líquido. Suponiendo que la masa de torta ($M = C_f V_p$), y correlacionando la densidad de torta en función de su porosidad se puede obtener una expresión para (α_M), aplicando el modelo de Carman-Kozeny (Anexo 1). Se supone que la corriente de

alimentación es una suspensión homogénea de esferas sólidas (cte. de Kozeny = 5), con concentración (233 mg/L), densidad ($\delta = 2085 \text{ kg/m}^3$) y tamaño de partícula invariable (tamaño = 340 nm).

La dimensión fractal (Δ_F) de un depósito en crecimiento se define como altura física total de la capa torta (L) a escala con el número de partículas (N):

$$L \sim N^\varphi = N^{1/\Delta_F - 2} \quad (1)$$

Donde (φ) es un exponente escalar que se obtiene de la pendiente entre logaritmo de la masa retenida en la membrana y la altura de torta. El número de partículas (N) es proporcional a la masa durante la filtración con completa retención de sólidos y sin retro transporte de partículas, por lo cual la masa depositada (M) es igual al producto de la concentración de partículas de alimentación C_f y el volumen V_p . Así, cuando la concentración es constante, N es proporcional al volumen (V_p) y (φ) ecuación escalar $L \sim N$ puede reescribirse:

$$L \sim V_p^\varphi \quad (2)$$

El espesor medio de una torta (L), viene dado por:

$$L = C_f V_p / A_m (1 - \varepsilon) \rho_s \quad (3)$$

Donde (ρ_s) es la densidad de las partículas (ε) porosidad de la torta y (A_m) es el área de la membrana. Combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene una relación de escala simple.

$$\ln(1 - \varepsilon) \sim (1 - \varphi) \ln V_p \quad (4)$$

$$\ln(1 - \varepsilon) \sim (\Delta_F - 3/\Delta_F - 2) \ln V_p \quad (5)$$

Cuando se conocen los valores del caudal de permeado y de la porosidad de la torta en función del tiempo de filtración, la ecuación (5) puede utilizarse para determinar (Δ_F) que

se define como pendiente entre “Ln del espesor de la torta (L) vs Ln de la masa de la torta (M)” para conocer el valor del exponente escalar (φ).

Un índice de compresibilidad puede ampliar el conocimiento del comportamiento de la capa torta sometida a un campo de estrés variando la presión $TMP = (45, 50, 55)$ PSI:

$$R_c = R_{c0} \Delta P^\gamma \quad (6)$$

Donde (R_{c0}) es la resistencia inicial de la torta, (γ) es un indicador de la compresibilidad de la torta; cuando (γ) tiende a cero, la torta es más incomprensible y viceversa. Sin embargo, para modelar el comportamiento de la filtración de sustancias altamente compresibles (proteínas intrínsecamente desordenadas), este enfoque tiene limitaciones, ya que podría generar variaciones significativas con respecto a la resistencia específica media, considerando que existe un gradiente de presión a través de la torta. Kovalsky et al., (2007) propone un modelo en base a la resistencia específica para materiales compresibles:

$$\alpha_{av} = \alpha_{c0} TMP^\gamma \quad (7)$$

Donde (γ) es la compresibilidad, (α_0) es la resistencia específica a cierta presión nominal y TMP es la presión aplicada.

Para el acondicionamiento de la membrana se utilizó agua libre de sólidos (agua ultrapura milli Q pH =7.1) como control y se filtró a las condiciones de TMP mencionados para obtener los valores de (R_m) ($1.37 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) y se determinó el flux inicial (J_0) para cada ensayo de UF.

CAPÍTULO III: PRESENTACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS.

3.1 Análisis de componentes del agua de alimentación para pruebas de UF.

Las condiciones físico-químicas y microbiológicas del agua de alimentación influye en el taponamiento del sistema de filtración por membrana debido a que microorganismos y la naturaleza de las partículas presentes, condicionan las interacciones intermoleculares, y de igual forma la interacción con el material que están fabricadas las membranas. A continuación, se dan a conocer los componentes del efluente MBR de la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Tena (Fig. 5), el análisis de estos parámetros nos proporciona una idea preliminar de la atmósfera química asociada, así como de los nutrientes disponibles durante el desarrollo del biofouling, durante los procesos de depuración de aguas residuales mediados por membranas de ultrafiltración (*membrane bioreactor MBR*). Se midieron los parámetros antes y después de los ensayos de UF para el efluente, donde el pH de las muestras osciló entre 5.34 -6.58.

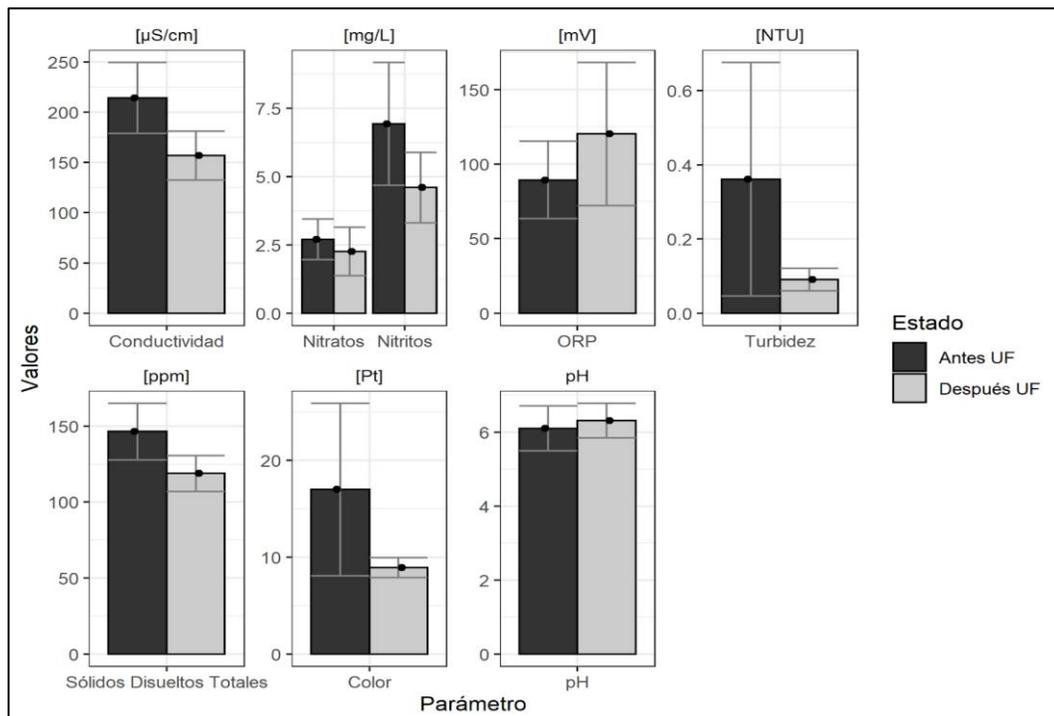


Figura 5. Caracterización in situ con métodos estándares y no estándares efluente MBR. Realizado por: Miño, 2022

En la (Tabla 1) se detalla la tasa de transporte de nutrientes al filtrar efluentes de MBR. Por definición el efluente del proceso de ultrafiltración MBR es libre de sólidos suspendidos algo, que se corroboró con métodos de incineración AWWA / APHA. Sin embargo, al utilizar equipo de sensores como la sonda (*Professional Plus, TSI, Xylem, OH, USA*) que posee mayor sensibilidad se detectaron concentraciones de sólidos disueltos en un rango de (146.4 ± 18.6) en el efluente final, exacerbados por las limitaciones operativas de la planta. Así, la tasa de acumulación de los componentes del agua en el *biofouling* durante la UF se estimó a partir de la medición de sus concentraciones antes y después de la operación de pruebas UF.

Tabla 1. Evolución de componentes del agua de alimentación en pruebas de UF efluente MBR. membrana PES (10 kDa).

Componentes de análisis	Concentración de entrada antes UF	Concentración de salida después de UF	Acumulación masa (mg) $(C_s - C_e) \cdot V_p$
Sólidos disueltos totales [ppm]	146.4 ± 18.6	118.8 ± 11.8	13.6 ± 3.45
Nitritos [mg/L]	6.9 ± 2.3	4.6 ± 1.3	1.2 ± 0.49
Nitratos [mg/L]	2.7 ± 0.7	2.3 ± 0.9	0.2 ± 0.07
Conductividad [μ S/cm]	214.3 ± 35.3	156.9 ± 24.4	13.4 ± 0.4*
Turbidez [NTU]	0.4 ± 0.3	0.1 ± 0.03	12.5 ± 0.03*
Color [Pt]	17.0 ± 8.9	8.9 ± 1.03	26.2 ± 8.9*
pH	6.1 ± 0.6	6.4 ± 0.6	2.3 ± 0.6*
ORP [mV]	89.5 ± 26.1	120.2 ± 48.02	12.8 ± 0.02*

Retención de masa en la membrana (mg), dinámica de nutrientes y biomasa asociada a procesos de UF.
*retención de masa en la membrana (%)

Realizado por: Miño, 2022

Así mismo, en la Tabla 1 se muestra la evolución de los parámetros analizados antes y después del proceso de ultrafiltración del efluente MBR. Se identificó la retención de masa en (mg) de membrana PES 10 kDa de algunos parámetros en concentraciones, otros parámetros como (turbidez, color, pH, ORP) se expresan como (%) de remoción.

Los resultados microbiológicos se detallan en la (Tabla 2), la ultrafiltración resultó ser efectiva en remoción de microorganismos (bacterias) para los cultivos microbianos realizados, no se presentaron colonias viables después del proceso de UF. Sin embargo, el análisis de las muestras tomadas *in situ* registraron presencia de microorganismos. Algo esperado debido a que las PTAR-MBR que se estudiaron presentan deterioro por falta de mantenimiento y malas condiciones operativas para su correcto funcionamiento. También se realizó una descripción morfo-cultural de las colonias bacterianas que se encontraron al

filtrar el efluente de dos biorreactores con membrana para tratar aguas municipales. Se identificaron morfologías (cocos, diplococos, estreptococos), las colonias presentaron coloración crema y morado (Anexo 9).

Tabla 2. Resultados microbiológicos efluente MBR plantas de tratamiento de aguas residuales de Tena-Napo.

Sitio	Ensayos microbiológicos				*Morfología colonias encontrada
	Antes UF		Después UF		
	Agar Nutri UFC/mL	Agar MacConkey UFC/mL	Agar Nutri UFC/mL	Agar MacConkey UFC/mL	
MBR1-Tereré	1.7 x10 ⁵	2.4 x10 ⁵	NA	NA	Cocos, Diplococos, Estreptococo.
MBR2-Palandacocha	1.3 x10 ⁵	1.9 x10 ⁵	NA	NA	Cocos, Diplococos.

Realizado por: Miño, 2022

3.2 Permeabilidad y propiedades específicas de la capa torta en MBR.

En la (Fig. 6) se muestra la evolución de algunas propiedades específicas que describen la microestructura de la capa torta: a) evolución del flux; b) permeabilidad intrínseca; c) resistencia de la capa torta; d) resistencia específica de la torta basada en su masa. Los datos obtenidos muestran una descripción del crecimiento de la torta en base a sus propiedades locales como un indicador de rendimiento flux y una métrica de la microestructura de la torta (resistencia y permeabilidad). El estado estacionario (filtración estable en alto ensuciamiento de la membrana) se alcanza aproximadamente a partir de los 50 mL de permeado donde se comienza a estabilizar el flujo en una filtración mediada por un prefiltro (capa torta).

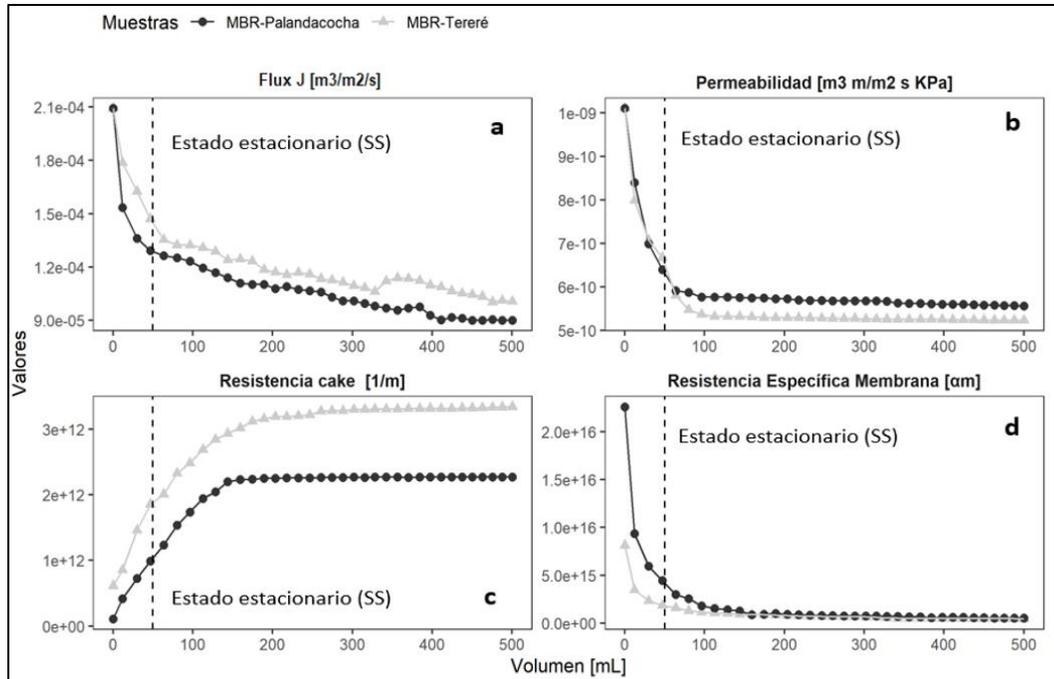


Figura 6. Propiedades microestructurales de la capa torta membrana PES (10 kDa) efluentes de PTAR-MBR Tereré y Paladacochoa.

Realizado por: Miño, 2022

La (Tabla 3) muestra los diferentes valores de algunos criterios relevantes encontrados bajo la técnica numérica detallada anteriormente para el análisis de las propiedades microestructurales de la torta formada a partir del efluente de un biorreactor con membrana operativo. Se detalla condiciones de flujo umbral que marca una zona de bajo ensuciamiento (Etapa inicial UF) y una zona de alto ensuciamiento (Estado estacionario de UF), así como la resistencia específica de la torta en estado estacionario (ss). En la (Tabla 4) se presentan los valores que se registraron al escalar la presión (45, 50, 55 PSI) para los modelos de tortas compresibles, los cuales se abordarán con más detalle en las secciones siguientes.

Tabla 3. Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa) PTAR-MBR Tereré y Palandacocha.

Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF						
Relación [LWC/BSA]+CaCO ₃	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistencia de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistencia específica másica [α _M] ^c	Porosidad [ε _{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ _F] ^e
MBR_Tereré	1.03E-04	1.02E-04	1.48E+12	1.99E+15	69.46	2.629
MBR_Palandacocha	1.01E-04	2.17E-04	7.13E+12	1.83E+15	48.15	2.799

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

Tabla 4. Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10kDa) PTAR-MBR Tereré y Palandacocha escalando presión transmembrana.

Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF							
Relación [LWC/BSA]+CaCO ₃	ΔP (P SI)	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistencia de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistencia específica másica [α _M] ^c	Porosidad [ε _{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ _F] ^e
MBR_Tereré	45	2.35E-04	2.01E-04	2.42E+11	5.24E+14	16.75	3.095
MBR_Palandacocha		2.82E-04	2.31E-04	3.32E+11	3.54E+14	13.09	2.997
MBR_Tereré	50	2.61E-04	1.86E-04	3.95E+12	8.35E+15	20.09	3.052
MBR_Palandacocha		3.13E-04	2.45E-04	5.29E+12	6.41E+15	13.12	2.989
MBR_Tereré	55	2.43E-04	2.26E-04	3.80E+11	8.96E+14	16.75	3.093
MBR_Palandacocha		5.21E-04	4.32E-04	1.35E+12	1.12E+15	15.03	3.009

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

3.3 Mecanismos de pérdida de flux y bloqueo de poro.

En la (Tabla 5) se presenta la tasa de pérdida de flujo durante el proceso de UF, que se describe como la pendiente negativa del flujo de permeado volumétrico en función del volumen de permeado. Para etapas tempranas de filtración los valores demuestran una mayor tasa de pérdida que va disminuyendo a medida que la filtración evoluciona. Así mismo en la (Tabla 6) se detalla la evolución del mecanismo de bloqueo de poro expresado en el ajuste lineal del flujo de permeado inverso en función del volumen de permeado (t/V - V). Los datos corresponden a modelos de bloqueo estándar y filtración

de torta descritos en la ley general de bloqueo de poro (Anexo 1). En algunos casos el valor R^2 se ajusta para ambos modelos (BE y FT), sin embargo, se puede notar que para la etapa temprana de la filtración mayoritariamente (BE) fue el mecanismo de bloqueo de poro dominante, y a medida que avanza el tiempo los valores se ajustan mejor al modelo de filtración de torta (FT).

Tabla 5. Evolución de la tasa de pérdida de flujo en función del volumen de permeado en pruebas de UF membrana PES (10 kDa).

Muestra	Tasa de pérdida de Flujo						
	Volumen de permeado (mL)						
	[0 - 50]	[51 - 100]*	[101 - 150]	[151 - 200]	[201 - 250]	[251 - 300]	[301 +]
MBR_Tereré	1.08	0.78	0.55	0.42	0.39	0.13	0.15
MBR_Palandacocha	1.20	0.87	0.61	0.47	0.37	0.33	0.29

* Inicio del estado estacionario

- Unidades s^{-1} por cada unidad de área (m^2) de la membrana. Los valores corresponden a las pendientes negativas de flujo de permeado volumétrico.

Realizado por: Miño, 2022

Tabla 6. R^2 obtenidos en la evolución del bloqueo de poro por volumen de permeado en pruebas de UF membrana PES (10 kDa).

Muestra	Volumen de permeado (mL)							
	[0 - 50]	[51 - 100]	[101 - 150]	[151 - 200]	[201 - 250]	[251 - 300]	[301 +]	
	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2
MBR_Tereré	□ 0.946	* 0.999	■ 0.996	■ 0.992	□ 0.979	■ 0.998	■ 0.997	
MBR_Palandacocha	□ 0.941	□ 0.961	* 0.997	■ 0.997	■ 0.996	* 0.994	■ 0.998	

□ mejor ajuste según la ley de bloqueo de poro por Bloqueo Estándar (BE)

■ mejor ajuste según la ley de bloqueo de poro por Filtración de torta (FT)

* ambos ajustes

Realizado por: Miño, 2022

3.4 Termodinámica de las mezclas carbohidrato/proteína-mineral.

Se determinaron cantidades termodinámicas ΔG_{mix} y ΔS_{mix} que se muestran en la (Tabla 6) determinadas a partir de las condiciones en la parte experimental. La reacción demostró ser espontánea para todo el set diseñado. En un sistema isotérmico multicomponente la

formación de las soluciones está gobernado por los principios termodinámicos, en este sentido la interacción entre biopolímero- CaCO_3 ha sido descrita por diversos autores en cuanto a la capacidad del mineral (es decir: CaCO_3) para formar enlaces con la materia orgánica, lo que hace predecir una reacción instantánea que fue comprobado bajo cálculos. Se registraron diferentes condiciones para estudiar el efecto del pH, los resultados muestran un comportamiento dependiente del tiempo donde se consigue un valor estable a pH bajo para aquellas soluciones de alta salinidad. Sin duda el registro del pH es de los parámetros más importantes para ayudar a describir el efecto de los componentes estructurales sobre la capa torta, permitiendo entender el comportamiento de las reacciones a microescala que se producen en la superficie de la membrana.

Tabla 7. Cantidades termodinámicas de mezcla de soluciones (C/P ratio – CaCO_3).

Relación [LWC/BSA]+ CaCO_3	Energía libre de Gibbs de solución de aguas sintéticas (ΔG_{mix})	Entropía de la mezcla (ΔS_{mix})
0.25	-1.09E-04	1.09E-04
0.25 + 0.5mM CaCO_3	-1.49E-03	1.49E-03
0.25 + 3 mM CaCO_3	-2.07E-03	2.07E-03
0.25 + 6 mM CaCO_3	-2.29E-03	2.29E-03
0.42	-1.10E-04	1.10E-04
0.42 + 0.5mM CaCO_3	-1.97E-03	1.97E-03
0.42 + 3 mM CaCO_3	-2.79E-03	2.79E-03
0.42 + 6 mM CaCO_3	-3.11E-03	3.11E-03
0.75	-1.03E-04	1.03E-04
0.75 + 0.5mM CaCO_3	-2.55E-03	2.55E-03
0.75 + 3 mM CaCO_3	-3.69E-03	3.69E-03
0.75 + 6 mM CaCO_3	-4.13E-03	4.13E-03
1.49	-8.38E-05	8.38E-05
1.49 + 0.5mM CaCO_3	-3.23E-03	3.23E-03
1.49 + 3 mM CaCO_3	-4.78E-03	4.78E-03
1.49 + 6 mM CaCO_3	-5.39E-03	5.39E-03
1.85	-7.61E-05	7.61E-05
1.85 + 0.5mM CaCO_3	-3.40E-03	3.40E-03
1.85 + 3 mM CaCO_3	-5.07E-03	5.07E-03
1.85 + 6 mM CaCO_3	-1.72E-02	1.72E-02

Realizado por: Miño, 2022

3.5 Propiedades microestructurales del biofouling con LWC/BSA + CaCO_3 .

Se evaluaron propiedades clave de la capa torta, para las condiciones de análisis del set de aguas sintéticas estimando la masa depositada en la membrana a partir del volumen de permeado bajo dos supuestos: ausencia de transporte de partículas fuera de la membrana

y retención total de partículas por parte de la membrana, en filtración de modo sin salida y sin agitación. En la (Tabla 8) se describe el desarrollo del biofouling a partir de la evolución de las propiedades específicas de la torta y de filtrabilidad que se alcanzaron en cada una de las pruebas de UF para el set de aguas sintéticas detallando los valores de las propiedades que alcanzaron en etapa temprana y durante el estado estacionario de filtración a presión transmembrana constante (40 PSI).

Tabla 8. Propiedades microestructurales de aguas sintéticas en las pruebas de UF membrana (10 kDa).

Relación [LWC/BSA]+CaCO ₃	Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF					
	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistencia de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistencia específica másica [α_M] ^c	Porosidad [ϵ_{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ_F] ^e
0.25	3.31E-04	1.29E-04	1.20E+12	1.25E+15	22.01	2.748
0.25 + 0.5mM CaCO ₃	2.09E-05	2.12E-05	1.36E+13	1.26E+16	36.70	2.881
0.25 + 3 mM CaCO ₃	4.22E-05	1.38E-05	4.14E+13	9.24E+16	29.55	2.735
0.25 + 6 mM CaCO ₃	5.79E-05	1.23E-05	2.32E+13	4.65E+16	32.11	2.663
0.42	3.32E-05	2.18E-05	1.22E+13	6.60E+16	33.41	2.642
0.42 + 0.5mM CaCO ₃	2.71E-05	8.13E-06	3.57E+13	6.50E+16	38.50	2.796
0.42 + 3 mM CaCO ₃	2.87E-04	8.08E-06	3.75E+13	5.54E+16	39.37	2.891
0.42 + 6 mM CaCO ₃	2.66E-05	2.91E-05	1.05E+13	1.55E+17	41.02	2.899
0.75	3.16E-05	1.85E-05	1.46E+13	8.65E+16	31.87	2.843
0.75 + 0.5mM CaCO ₃	4.13E-05	1.86E-05	1.52E+13	7.62E+16	38.19	2.737
0.75 + 3 mM CaCO ₃	4.11E-06	4.05E-06	8.77E+13	3.31E+19	34.11	2.793
0.75 + 6 mM CaCO ₃	2.82E-05	2.54E-05	1.91E+13	1.23E+17	37.48	2.636
1.49	3.91E-05	1.67E-05	2.12E+13	6.58E+16	22.41	2.579
1.49 + 0.5mM CaCO ₃	5.98E-05	3.46E-05	9.10E+12	5.59E+16	23.62	2.661
1.49 + 3 mM CaCO ₃	2.06E-05	1.30E-05	2.12E+13	1.35E+17	26.53	2.697
1.49 + 6 mM CaCO ₃	3.00E-05	1.89E-05	1.39E+13	9.42E+16	24.24	2.836
1.85	4.09E-05	7.78E-06	2.61E+13	4.53E+15	18.19	2.795
1.85 + 0.5mM CaCO ₃	2.66E-05	2.31E-05	1.12E+13	6.41E+16	54.03	2.708
1.85 + 3 mM CaCO ₃	4.90E-05	2.94E-05	8.73E+12	5.55E+16	40.19	2.724
1.85 + 6 mM CaCO ₃	2.31E-05	1.61E-05	1.69E+13	1.24E+17	40.96	2.616
MBR_Terere	1.03E-04	1.02E-04	1.48E+12	1.99E+15	69.46	2.629
MBR_Palandacocha	1.01E-04	2.17E-04	7.13E+12	1.83E+15	48.15	2.799

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

Por otro lado, en la (Fig. 7) se puede observar la evolución de las propiedades de microestructura (Flux, permeabilidad, resistencia específica y resistencia másica de la torta), los datos que se presentan corresponden a las relaciones (0.25 C/P + 0.5 mM CaCO₃, 0.42 C/P + 6 mM CaCO₃ Y 1.85 C/P + 0.5 mM CaCO₃) las mismas que presentaron condiciones similares de filtrabilidad, permeabilidad y porosidad con respecto a los ensayos

de UF que se llevaron a cabo para los efluentes MBR. Bajo estos escenarios es comparable predecir el desarrollo del biofouling en función a la evolución de las propiedades de la capa torta que se forma bajo estas condiciones. De esta manera el análisis que se presenta aquí podría arrojar el mejor escenario de filtración efectiva con el fin de garantizar un proceso óptimo en un escenario a escala real.

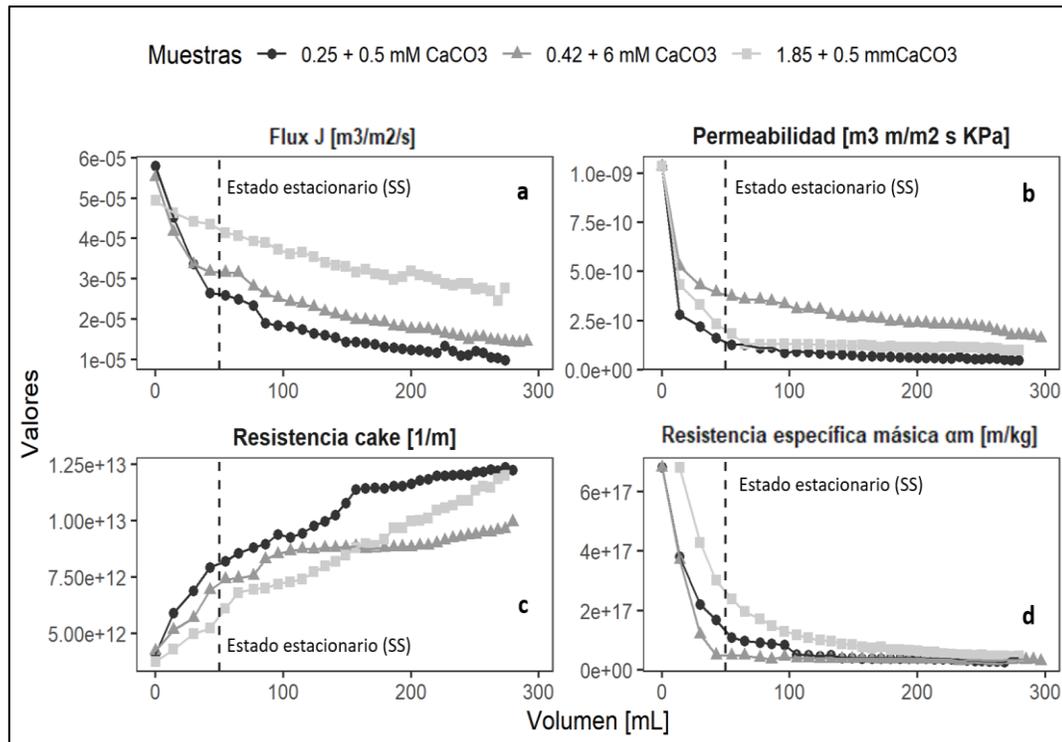


Figura 7. Propiedades microestructurales de la torta en pruebas de UF membrana (PES 10 kDa) para soluciones (C/P ratio-CaCO₃).

Realizado por: Miño, 2022

3.6 Evolución de la porosidad en ensayos de UF.

En la (Fig. 8) se presentan datos de porosidad de la capa torta al filtrar los sustratos (C/P *ratio*-CaCO₃) y efluentes de las plantas MBR analizados. Esto permite evaluar las diferencias que existe entre la porosidad a concentraciones controladas de los componentes del agua de alimentación en el proceso de UF. Para el caso de las mezclas diseñadas se presentaron tortas menos porosas en comparación con las que obtuvieron al filtrar el efluente. Esto puede deberse a que agregados híbridos polímeros-mineral de gran volumen entre 2000-4500 μm (Anexo 4) se depositan continuamente en la membrana. Mientras que para el efluente MBR el agua de alimentación no contiene sólidos suspendidos

que potencialmente puedan bloquear los poros a etapas tempranas de filtración. En estas condiciones se pudo notar que el estado estacionario de filtración para el efluente se alcanza a mayores volúmenes de permeado en comparación de las mezclas diseñadas de aguas sintéticas.

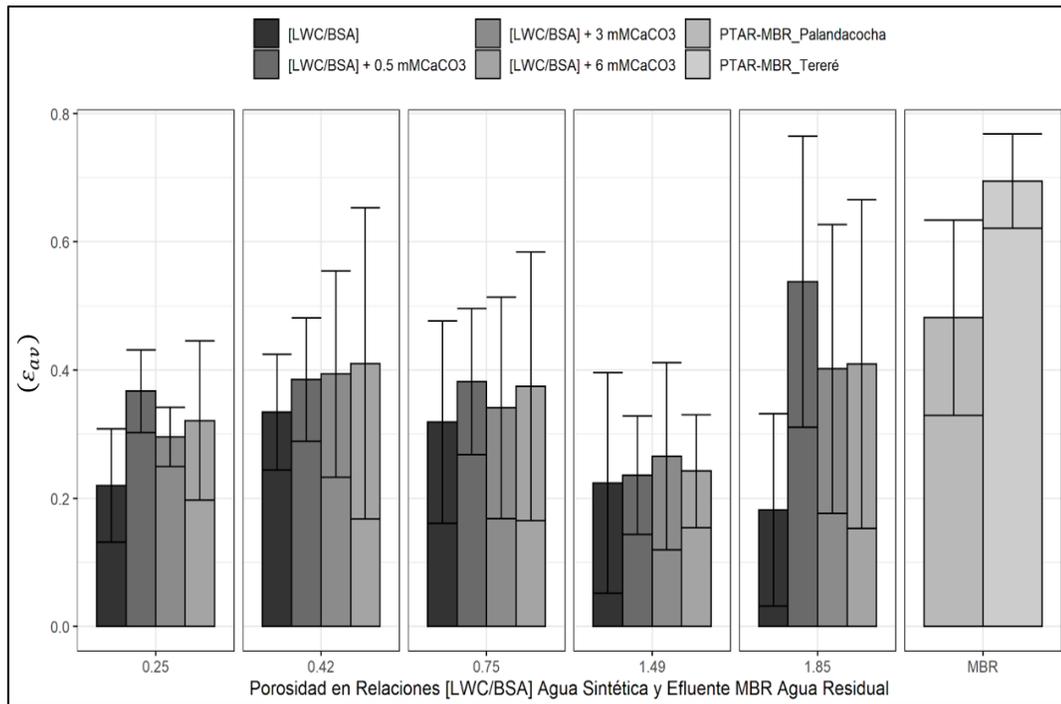


Figura 8. Porosidad (%) del biofilm en pruebas de UF para efluentes y soluciones de agua sintética diseñadas.

Realizado por: Miño, 2022

Es evidente que, dependiendo del tamaño de los sólidos presentes en el agua de alimentación dependerá también la arquitectura y estructura del biofilm, de tal manera que la deposición continua de partículas sobre la capa torta va condicionando la porosidad. La porosidad es influenciada por las características de los componentes estructurales tales como los biopolímeros especialmente las proteínas que suelen tener una complejidad estructural más tridimensional (p. Ej., Dimensión Fractal, Rugosidad) y una mayor superficie media que la de los carbohidratos típicos por lo tanto la concentración relativa de estos componentes afecta la formación de la capa torta.

Se puede notar que para los valores bajos del índice en la relación C/P (más proteínas), para el efluente MBR generaron bioincrustaciones con arquitecturas más complejas (mayor

porosidad), las cuales estarían más bien ligadas a la actividad microbiana. En la (Fig. 9) se muestra la evolución de la porosidad, para las aguas sintéticas se puede observar que a diferentes condiciones (*C/P ratio*)-CaCO₃ se alcanzan distintos niveles de porosidad esto puede ocurrir debido a la formación de una glucocálix en aguas residuales mucho más porosas que podría representar una mezcla heterogénea (orgánico-inorgánico) con diferente distribución de tamaño de partículas.

En las mezclas que contienen únicamente (carbohidrato y proteína) la porosidad resultó menor en todos los casos, lo que implica que la proporción de poros de la membrana bloqueados por la capa de torta formada en estas condiciones pudo haber sido resultado de agregados de menor tamaño entre 200-600 μm (Anexo 4) que los identificados para la relación (*C/P ratio* - CaCO₃).

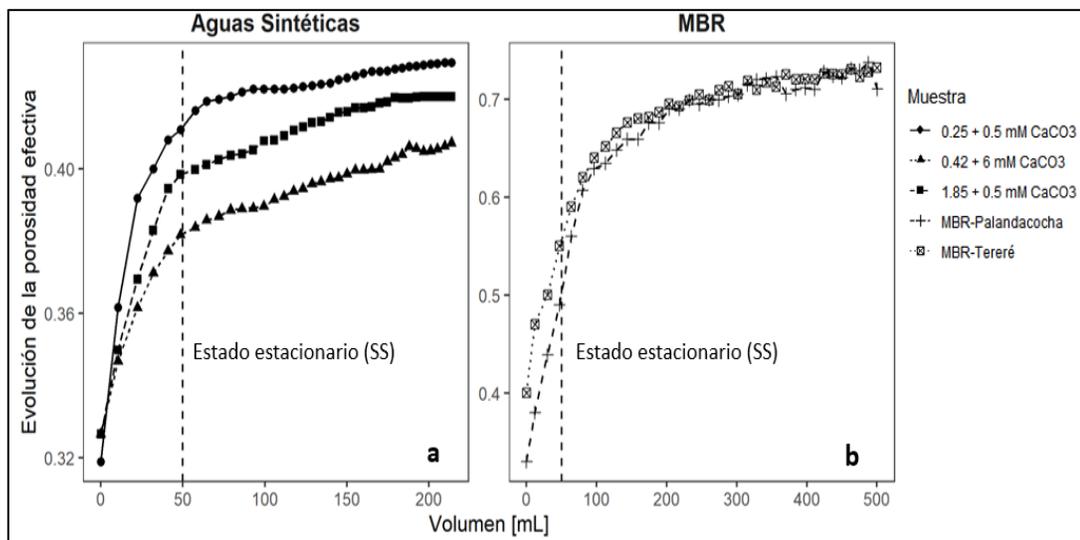


Figura 9. Evolución de la porosidad (%) en pruebas de UF para efluentes y soluciones de agua sintética diseñadas.

Realizado por: Miño, 2022

3.7 Secuencia de mecanismos de bloqueo de poro.

Se estimó la evolución del mecanismo de bloqueo de poro durante cada ensayo, siguiendo las cuatro leyes clásicas de la filtración propuesta por (Hermia, 1982), adaptado para polímeros y coloides (Ye *et al.*, 2005); (Wang & Tararara, 2008), y expuesto en anteriores trabajos de (Díaz-Gamboa *et al.*, 2022) los modelos básicamente analizan la relación entre

la disminución del flujo con el tamaño de partículas depositadas. En la (Fig. 10) se muestra un ajuste de los datos para los modelos propuestos, que permite determinar el mecanismo de ensuciamiento en función del volumen de permeado que experimentan las membranas durante las pruebas de UF que se analizaron en este trabajo.

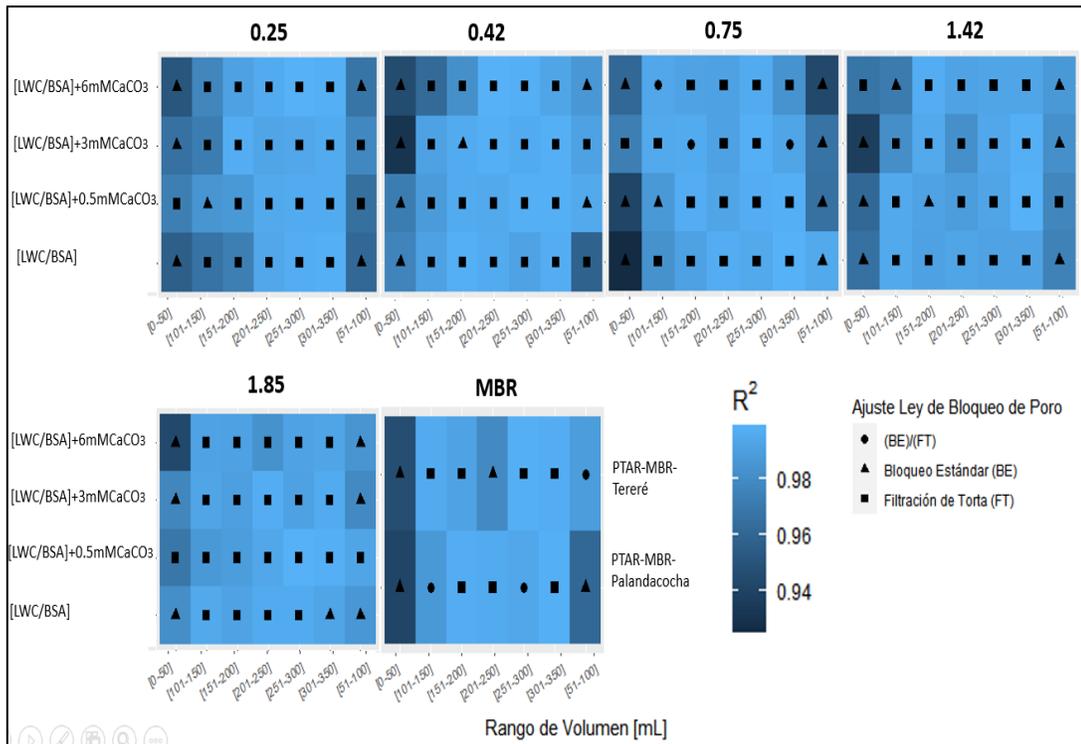


Figura 10. Progresión del bloqueo de poro R^2 en pruebas de UF. (Hermia, 1982). Adaptada para EPS (Ye et al., 2005) y Wang y Tarabara (2008) para polímeros y coloides.
Realizado por: Miño, 2022

La filtración de torta (FT) se convirtió en el principal mecanismo de ensuciamiento a medida que la UF evoluciona. Aunque para el proceso temprano de las pruebas de UF, se refleja una combinación de procesos taponamiento, sin embargo, el bloqueo estándar (BE) se ajusta mejor a los datos en estas condiciones. En la (Tabla 9) se muestran los valores de R^2 determinados para diferentes rangos de volumen de permeado. Los resultados muestran que la filtración de torta se alcanza cerca de los 50 mL de volumen filtrado (R^2 0.991) y esta tendencia crece a medida que aumenta el volumen, tanto para el efluente MBR como para el set de aguas sintéticas. También se encontró que en ciertos casos ambos mecanismos de bloqueo (BE/FT) ocurren simultáneamente, con FT como mecanismo dominante con valores (R^2 0.993). En este caso el ensuciamiento resulta de la deposición continua de

agregados híbridos resultado de interacciones supramoleculares C/P-mineral en la superficie de la membrana que termina formando una capa torta que ejerce resistencia hidráulica adicional al flujo de permeado (Ozofor et al., 2021).

Tabla 9. R² obtenidos por volumen de permeado para los ensayos de UF membrana (10 kDa).

Relación [LWC/BSA]+ CaCO ₃	Volumen de permeado (mL)						
	[0 - 50]	[51 - 100]	[101 - 150]	[151 - 200]	[201 - 250]	[251 - 300]	[301 +]
	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²
0.25	□ 0.956	□ 0.961	■ 0.967	■ 0.973	■ 0.994	■ 0.997	■ 0.998
0.25 + 0.5mM CaCO ₃	■ 0.973	■ 0.965	□ 0.985	■ 0.987	■ 0.995	■ 0.996	■ 0.996
0.25 + 3 mM CaCO ₃	□ 0.966	■ 0.978	■ 0.972	■ 0.997	■ 0.993	■ 0.994	■ 0.996
0.25 + 6 mM CaCO ₃	□ 0.951	□ 0.968	■ 0.977	■ 0.991	■ 0.996	■ 0.999	■ 0.998
0.42	□ 0.976	■ 0.958	■ 0.991	■ 0.998	■ 0.996	■ 0.992	■ 0.997
0.42 + 0.5mM CaCO ₃	□ 0.972	□ 0.995	■ 0.988	■ 0.996	■ 0.995	■ 0.998	■ 0.998
0.42 + 3 mM CaCO ₃	□ 0.931	■ 0.991	■ 0.991	□ 0.996	■ 0.998	■ 0.996	■ 0.998
0.42 + 6 mM CaCO ₃	□ 0.945	□ 0.986	■ 0.962	■ 0.982	■ 0.999	■ 0.998	■ 0.993
0.75	□ 0.925	□ 0.995	■ 0.983	■ 0.991	■ 0.997	■ 0.995	■ 0.999
0.75 + 0.5mM CaCO ₃	□ 0.941	□ 0.966	□ 0.987	■ 0.997	■ 0.993	■ 0.997	■ 0.998
0.75 + 3 mM CaCO ₃	■ 0.973	□ 0.967	■ 0.995	* 0.996	■ 0.991	■ 0.998	* 0.993
0.75 + 6 mM CaCO ₃	□ 0.961	□ 0.943	* 0.994	■ 0.992	■ 0.991	■ 0.996	■ 0.984
1.49	□ 0.966	□ 0.975	■ 0.995	■ 0.991	■ 0.993	■ 0.992	■ 0.992
1.49 + 0.5mM CaCO ₃	□ 0.961	■ 0.977	■ 0.995	□ 0.992	■ 0.989	■ 0.993	■ 0.999
1.49 + 3 mM CaCO ₃	□ 0.937	□ 0.982	■ 0.981	■ 0.995	■ 0.982	■ 0.994	■ 0.998
1.49 + 6 mM CaCO ₃	■ 0.968	□ 0.987	□ 0.971	■ 0.997	■ 0.992	■ 0.993	■ 0.993
1.85	□ 0.981	□ 0.986	■ 0.995	■ 0.992	■ 0.996	■ 0.996	□ 0.993
1.85 + 0.5mM CaCO ₃	■ 0.969	■ 0.993	■ 0.987	■ 0.989	■ 0.994	■ 0.999	■ 0.998
1.85 + 3 mM CaCO ₃	□ 0.977	□ 0.979	■ 0.993	■ 0.990	■ 0.997	■ 0.991	■ 0.996
1.85 + 6 mM CaCO ₃	□ 0.943	□ 0.985	■ 0.992	■ 0.991	■ 0.983	■ 0.992	■ 0.993
MBR_Tereré	□ 0.946	* 0.999	■ 0.996	■ 0.992	□ 0.979	■ 0.998	■ 0.997
MBR_Palandacocha	□ 0.941	□ 0.961	* 0.997	■ 0.997	■ 0.996	* 0.994	■ 0.998

□ mejor ajuste según la ley de bloqueo de poro por Bloqueo Estándar (BE)
 ■ mejor ajuste según la ley de bloqueo de poro por Filtración de torta (FT)
 * ambos ajustes

Realizado por: Miño, 2022

3.8 Dimensión fractal escalando la presión (índices de compresibilidad).

Se detalla la evolución de la dimensión fractal Δ_F en función de un escalamiento de contaminantes. Se hallaron capas torta con alta porosidad en agregados híbridos orgánico-mineral comparado con los formados a partir de solo orgánico (C/P); así mismo la permeabilidad se ve afectada por la masa depositada en la torta generando resistencia hidráulica más elevada. Estas características de filtrabilidad condicionan la estructura física de la torta, algo que puede ser medible bajo términos de dimensión fractal. En la (Fig. 11) se muestra la relación entre el grosor de la capa torta y la masa depositada que representa la dimensión fractal (Δ_F), una métrica de la microestructura de la torta. Dicho valor de Δ_F ayuda a predecir el número de partículas depositadas considerando que tienen una distribución homogénea de forma esférica.

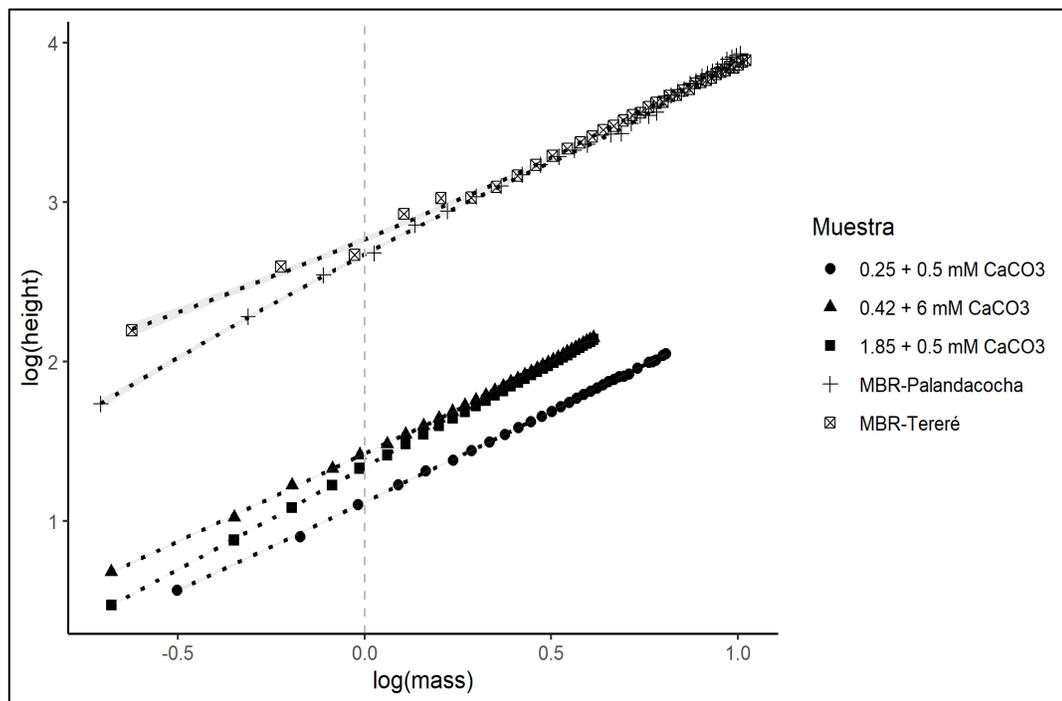


Figura 11. Dimensión fractal (Δ_F) para las pruebas de UF para aguas residuales y set de aguas diseñado.

Realizado por: Miño, 2022

Al determinar la porosidad efectiva de la torta (ε_{av}), se puede calcular el grosor medio de la torta o altura (L), esto se consigue utilizando la técnica numérica de Amjad resumida en

(Anexo 1). La relación de altura con la masa retenida en la membrana nos ayuda a determinar la dimensión fractal como medida indirecta del grosor y estructura de fractales que se compone la capa torta.

Se puede inferir que a mayor volumen de permeado se depositan mayores cantidades de partículas en las membranas, por esta razón se puede notar que para la UF de efluentes la relación masa-altura resultaron mayores. En la (Fig. 12) se muestra que, para todas las condiciones de análisis, se encontraron altas dimensiones fractales de las tortas, según Ozofor *et al.* sugiere que a una alta densidad de materia en la torta genera agregados de partículas estables que se depositan en la membrana. Sin embargo, al escalar la presión, se obtuvo un cambio abrupto en la dimensión fractal, lo que indicó un colapso de la torta inicial a posterior reestructuración de la misma. La dimensión fractal media durante las pruebas de ultrafiltración alcanzó ($\Delta_F = 2.8$) a presión transmembrana constante de (40 PSI).

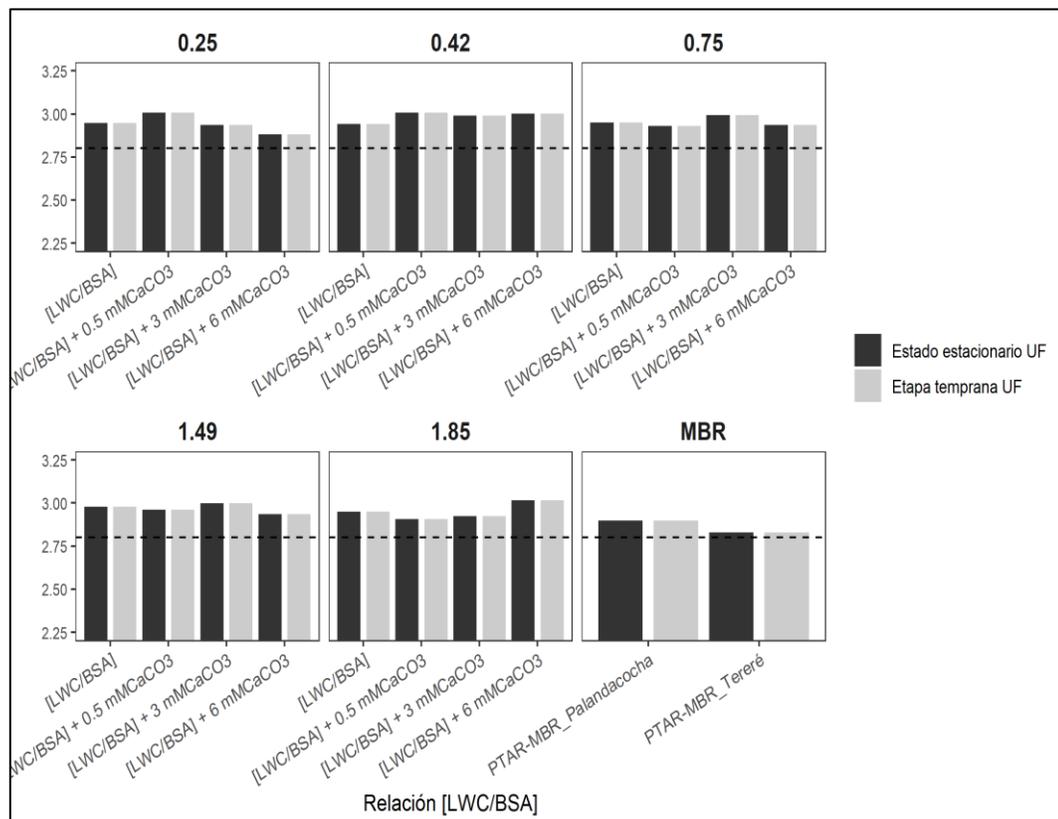


Figura 12. Dimensiones fractales (Δ_F) en pruebas de UF.
Realizado por: Miño, 2022

La diferencia entre la dimensión fractal antes del colapso de la torta y posterior reestructuración de la misma, resultó ser estadísticamente significativa mediante un análisis de varianza ANOVA (Anexos 2 y 3) de las medias de cada grupo. De hecho, Ozofor *et al.*, y bibliografía citada sugieren que los mecanismos que causan el colapso de la torta pueden conducir a una reducción neta de la permeabilidad resultante de la pre agregación de las partículas en la membrana.

Sin embargo, bajo el mismo análisis estadístico al escalar la presión (45, 50, 55 PSI) las medias no resultaron ser significativas entre estos grupos. Por lo tanto, el aumento de presión tiene efecto de colapso y reestructuración de la torta, sin embargo, el crecimiento en la dimensión fractal a per se, ocurre por la acumulación constante de partículas que se depositan sobre la membrana de UF.

Los valores que se alcanzan al escalar la presión (45, 50, 55 PSI) y que describe el comportamiento de las propiedades de microestructura se muestran en las Tablas. (10, 11 y 12) respectivamente. Se evaluaron las condiciones para cada ensayo diseñado, a partir de datos de masa recolectados cada (10 s), luego fue necesaria una minería de datos que permita corregir errores debido a la capacidad límite (500g) del sistema de adquisición de datos lo que dificultaron la toma continua de los valores. Por lo que fue necesaria una evaluación por intervalos de filtración de cada par de datos obtenidos (masa y tiempo), a partir de los cuales se calcularon las propiedades descritas en las Tablas mencionadas.

Tabla 10. Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =45 PSI).

Relación [LWC/BSA]+ CaCO ₃	Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF					
	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistencia de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistencia específica máscica [α _M] ^c	Porosidad [ε _{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ _F] ^f
0.25	2.82E-04	2.01E-04	2.42E+11	5.24E+14	16.75	3.095
0.25 + 0.5mM CaCO ₃	3.32E-06	3.52E-05	1.14E+14	9.36E+18	8.30	2.973
0.25 + 3 mM CaCO ₃	2.37E-06	4.02E-06	8.28E+13	9.44E+18	17.96	3.000
0.25 + 6 mM CaCO ₃	2.35E-06	4.56E-06	1.77E+14	5.52E+18	13.65	2.991
0.42	8.53E-06	8.36E-06	4.17E+13	1.12E+18	11.74	3.008
0.42 + 0.5mM CaCO ₃	3.71E-06	4.21E-06	4.37E+14	3.14E+18	9.09	2.998
0.42 + 3 mM CaCO ₃	4.59E-06	4.12E-06	2.75E+14	2.47E+18	9.87	2.997
0.42 + 6 mM CaCO ₃	3.16E-06	2.49E-06	1.37E+14	1.32E+19	10.75	2.998
0.75	3.16E-05	1.85E-05	8.62E+13	5.11E+16	7.31	2.968
0.75 + 0.5mM CaCO ₃	3.37E-06	3.15E-06	1.01E+14	4.30E+18	15.02	3.061
0.75 + 3 mM CaCO ₃	4.22E-06	4.11E-06	7.73E+13	3.27E+18	16.61	3.057
0.75 + 6 mM CaCO ₃	3.16E-06	3.10E-06	1.12E+14	6.48E+18	11.55	3.082
1.49	2.19E-05	2.23E-05	3.14E+13	5.87E+16	12.19	3.013
1.49 + 0.5mM CaCO ₃	4.01E-06	3.80E-06	8.37E+13	5.37E+18	11.47	3.076
1.49 + 3 mM CaCO ₃	3.37E-06	3.30E-06	9.68E+13	6.57E+18	6.69	3.004
1.49 + 6 mM CaCO ₃	1.33E-05	1.64E-05	1.83E+13	4.63E+17	10.77	2.997
1.85	1.07E-05	5.73E-06	5.86E+13	6.12E+15	9.31	2.999
1.85 + 0.5mM CaCO ₃	4.43E-06	4.37E-06	7.74E+13	1.73E+19	9.25	3.026
1.85 + 3 mM CaCO ₃	4.85E-06	4.37E-06	7.74E+13	1.73E+19	6.15	3.004
1.85 + 6 mM CaCO ₃	6.32E-06	6.06E-06	5.20E+13	3.73E+18	7.46	3.013
MBR_Tereré	2.35E-04	2.01E-04	2.42E+11	5.24E+14	16.75	3.095
MBR_Palandacocha	2.82E-04	2.31E-04	3.32E+11	3.54E+14	13.09	2.997

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

Tabla 11. Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =50 PSI).

Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF						
Relación [LWC/BSA]+ CaCO ₃	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistenci a de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistenci a específica másica [α _M] ^c	Porosida d [ε _{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ _F] ^f
0.25	2.13E-04	1.86E-04	3.95E+12	8.35E+15	20.09	3.052
0.25 + 0.5mM CaCO₃	3.00E-06	2.91E-06	1.10E+14	9.88E+18	11.76	2.941
0.25 + 3 mM CaCO₃	3.79E-06	4.16E-06	8.52E+13	6.62E+18	13.71	2.968
0.25 + 6 mM CaCO₃	6.69E-06	7.11E-06	7.81E+13	7.39E+18	9.45	2.973
0.42	8.54E-06	8.36E-06	4.65E+13	1.24E+18	9.85	2.997
0.42 + 0.5mM CaCO₃	3.17E-05	3.72E-06	2.41E+13	3.30E+16	7.26	2.996
0.42 + 3 mM CaCO₃	5.48E-06	4.09E-06	1.15E+14	5.02E+18	15.53	2.980
0.42 + 6 mM CaCO₃	3.16E-06	2.48E-06	1.52E+14	1.56E+19	7.87	3.031
0.75	4.58E-05	1.05E-06	8.24E+13	3.24E+18	6.95	2.968
0.75 + 0.5mM CaCO₃	3.16E-06	3.19E-06	1.11E+14	4.78E+18	6.12	3.013
0.75 + 3 mM CaCO₃	4.22E-06	4.09E-06	8.65E+13	4.96E+18	19.34	3.030
0.75 + 6 mM CaCO₃	3.16E-06	3.25E-06	1.09E+14	1.94E+19	14.90	3.032
1.49	2.33E-05	1.67E-05	2.12E+13	6.58E+16	22.41	3.003
1.49 + 0.5mM CaCO₃	4.01E-06	3.90E-06	9.09E+13	5.20E+18	11.22	2.948
1.49 + 3 mM CaCO₃	3.37E-06	3.34E-06	1.06E+14	7.63E+18	5.99	3.007
1.49 + 6 mM CaCO₃	1.69E-05	1.59E-05	2.14E+13	4.59E+17	8.20	2.999
1.85	7.11E-05	5.48E-06	4.63E+13	3.45E+15	11.73	2.995
1.85 + 0.5mM CaCO₃	4.64E-06	4.50E-06	8.19E+13	4.41E+18	5.87	3.005
1.85 + 3 mM CaCO₃	4.85E-06	4.37E-06	8.61E+13	5.21E+18	7.59	3.011
1.85 + 6 mM CaCO₃	4.43E-06	5.69E-06	6.26E+13	3.80E+18	8.17	3.021
MBR_Tereré	2.61E-04	1.86E-04	3.95E+12	8.35E+15	20.09	3.052
MBR_ Palandacochoa	3.13E-04	2.45E-04	5.29E+12	6.41E+15	13.12	2.989

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

Tabla 12. Propiedades microestructurales en las pruebas de UF membrana (10 kDa). Aumento de presión (TMP =55 PSI).

Relación [LWC/BSA]+ CaCO ₃	Propiedades microestructurales de la Capa torta en pruebas de UF					
	Flujo Inicial [J ₀] ^a	Flujo de estado estacionario [J _{ss}] ^a	Resistencia de la Capa Torta [R _{ss}] ^b	Resistencia específica másica [α _M] ^c	Porosida d [ε _{av}] ^d	Dimensión Fractal [Δ _F] ^f
0.25	2.43E-04	2.26E-04	3.80E+11	8.96E+14	16.75	3.093
0.25 + 0.5mM CaCO ₃	3.00E-06	2.91E-06	1.22E+14	1.07E+19	11.70	3.135
0.25 + 3 mM CaCO ₃	4.37E-06	4.41E-06	8.81E+13	5.85E+18	20.52	2.947
0.25 + 6 mM CaCO ₃	4.93E-06	5.42E-06	7.44E+13	5.53E+18	13.02	2.993
0.42	6.54E-06	6.52E-06	6.13E+13	1.01E+18	6.69	3.002
0.42 + 0.5mM CaCO ₃	4.45E-06	3.57E-06	8.65E+14	7.21E+18	9.17	3.027
0.42 + 3 mM CaCO ₃	4.64E-06	4.03E-06	1.08E+14	5.92E+18	17.54	2.981
0.42 + 6 mM CaCO ₃	1.58E-06	2.32E-06	1.80E+14	1.87E+19	10.07	3.019
0.75	6.33E-05	4.19E-05	2.83E+13	6.18E+16	5.98	2.967
0.75 + 0.5mM CaCO ₃	3.37E-06	3.18E-06	1.23E+14	7.77E+18	9.83	2.996
0.75 + 3 mM CaCO ₃	4.22E-06	4.19E-06	1.49E+14	4.27E+18	15.82	3.060
0.75 + 6 mM CaCO ₃	3.16E-06	3.26E-06	1.20E+14	6.95E+18	15.02	3.065
1.49	4.72E-06	3.78E-06	3.18E+14	6.13E+17	14.11	3.019
1.49 + 0.5mM CaCO ₃	3.79E-06	3.82E-06	1.02E+14	6.02E+18	8.33	2.993
1.49 + 3 mM CaCO ₃	3.58E-06	3.36E-06	1.17E+14	7.96E+18	9.71	3.056
1.49 + 6 mM CaCO ₃	1.77E-05	1.72E-05	2.19E+13	2.69E+17	7.15	2.988
1.85	1.02E-05	4.81E-05	1.17E+13	1.62E+16	7.92	2.899
1.85 + 0.5mM CaCO ₃	4.43E-06	4.37E-06	7.74E+13	1.73E+19	9.25	3.026
1.85 + 3 mM CaCO ₃	4.43E-06	4.38E-06	9.49E+13	2.12E+19	12.06	3.059
1.85 + 6 mM CaCO ₃	4.69E-06	5.17E-06	8.08E+13	4.88E+18	6.29	3.025
MBR_Tereré	2.43E-04	2.26E-04	3.80E+11	8.96E+14	16.75	3.093
MBR_ Palandacocho	5.21E-04	4.32E-04	1.35E+12	1.12E+15	15.03	3.009

Unidades: ^a(m³/m²/s), ^b (m⁻¹), ^c (m/kg), ^d (%), ^e adimensional

Realizado por: Miño, 2022

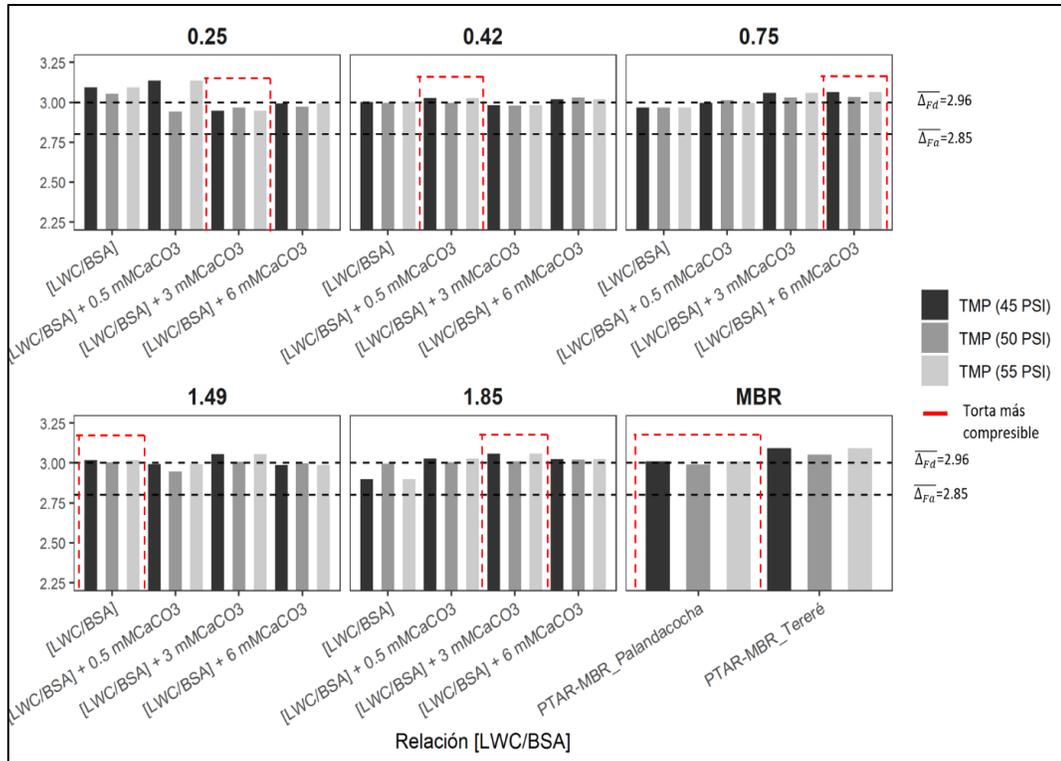


Figura 13. Dimensión fractal (Δ_F) al escalar la presión transmembrana (45, 50, 55 PSI). El índice de compresibilidad está dado a por la Tabla 13. Realizado por: Miño, 2022

En la (Fig. 13) se exponen los valores de dimensión fractal Δ_F que se alcanzan al escalar la presión. Se conoce poco sobre el efecto de las variaciones de las propiedades de la capa torta cuando se aumenta la presión nominal aplicada. Este conocimiento es de importancia práctica ya que ayuda a tomar decisiones informadas de las condiciones de operación (es decir: flux bioestabilizado) y protocolos de limpieza a escala real.

Una desventaja notable de la técnica numérica aplicada para determinar la compresibilidad, es que el valor de (γ) se ve muy afectado por el ruido en los datos de filtración a los intervalos de tiempo analizados. Esta limitación implica que el intervalo de tiempo puede afectar al valor de (γ), en consecuencia, influyen en la interpretación de los resultados.

Así, un ajuste de alta calidad de los datos experimentales con la expresión del modelo ayudaría a diferenciar analíticamente el proceso de compresibilidad para una aplicación del método de análisis. Los valores para el índice de compresibilidad se presentan en la (Tabla

13) la gráfica del logaritmo natural de la resistencia específica másica versus logaritmo natural de la presión nominal establece la ecuación de una recta, donde la pendiente representa la compresibilidad (γ).

Tabla 13. Índice de compresibilidad en pruebas de UF escalando de la presión (45, 50, 55 PSI).

Relación [LWC/BSA]+CaCO ₃	Índice de compresibilidad de la torta al aumentar la presión						Compresibilidad (γ)*
	TMP (45 PSI)		TMP (50 PSI)		TMP (55 PSI)		
	$Ln \alpha_{av}$	$Ln \Delta P$	$Ln \alpha_{av}$	$Ln \Delta P$	$Ln \alpha_{av}$	$Ln \Delta P$	
0.25	42.06		42.56		42.63		0.29
0.25 + 0.5mM CaCO ₃	43.68		43.76		43.89		0.93
0.25 + 3 mM CaCO ₃	42.58		43.33		43.42		0.21
0.25 + 6 mM CaCO ₃	42.39		44.31		43.68		0.06
0.42	41.55		41.67		42.14		0.30
0.42 + 0.5mM CaCO ₃	42.05		43.63		42.59		0.04
0.42 + 3 mM CaCO ₃	42.35		43.06		43.22		0.20
0.42 + 6 mM CaCO ₃	44.16		44.19		44.37		0.81
0.75	42.09		43.19		44.11		0.09
0.75 + 0.5mM CaCO ₃	42.91		43.01		43.49		0.29
0.75 + 3 mM CaCO ₃	42.63		43.05		42.89		0.30
0.75 + 6 mM CaCO ₃	42.31		44.41		42.97		0.03
1.49	43.32		42.62		43.66		0.05
1.49 + 0.5mM CaCO ₃	43.13		43.09		43.24		0.88
1.49 + 3 mM CaCO ₃	43.33		43.48		43.52		0.95
1.49 + 6 mM CaCO ₃	40.67		40.76		41.13		0.38
1.85	42.69		42.57		42.81		0.39
1.85 + 0.5mM CaCO ₃	43.89		43.84		44.08		0.57
1.85 + 3 mM CaCO ₃	44.31		43.09		44.5		0.02
1.85 + 6 mM CaCO ₃	42.76		42.78		43.03		0.59
MBR_Tereré	33.89		36.51		34.42		0.02
MBR_Palandacocha	33.07		33.35		34.09		0.18

* (γ) pendiente de cada tratamiento entre la resistencia específica másica en función del escalamiento en la presión.

Realizado por: Miño, 2022

3.9 Extracción de ADN para estimar la biomasa y el biovolumen.

Después del aislamiento se realizó una estimación indirecta de la masa celular considerando la relación ADN/biomasa celular, propuesta por Fleming et al., (biomasa celular 16.6X masa de ADN) para biofilm de *Pseudomonas putida* (Fleming et., 2000; Díaz-Gamboa et al., 2022). A partir de la estimación de la masa celular y teniendo en cuenta la superficie cubierta por el biofilm, se calculó el número de células por cm² de biofilm, basándose en el que el peso seco medio de una célula procarionta es de 2xE-13 g Paul, E.

(2015). Así mismo, el volumen total de masa bacteriana asociada al número de células presente se estimó considerando que el volumen medio de una célula procariota en la superficie es de $1.07 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$ (Balkwill *et al.*, 1988). Los datos que se obtuvieron para 4 ensayos de extracción se presentan en la (Tabla 14).

Tabla 14. Estimación de biomasa a partir de ADN_e retenido en la membrana (10 kDa) en las pruebas de UF del efluente PTAR-MBR.

ng DNA / μL	Biomasa (ng)	Biomasa (g)	# número de células	# células / superficie de biofouling (cm ²)	Volumen de células (cm ³)	Volumen de células /superficie de biofouling (cm ³ / cm ²)	Volumen de células /volumen total del biofilm (cm ³ / cm ³)
58.6 ± 26.6	972.190	9.72E-07	9.72E+06	1.22E+06	1.04E-05	1.31E-06	3.33E-02

Realizado por: Miño, 2022

CAPÍTULO IV: INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis de componentes de las aguas de alimentación para UF.

Por definición un sistema MBR produce agua tratada de alta calidad libre de sólidos en suspensión detectables. Por lo tanto, se consideró el análisis *in situ* de parámetros físicos y químicos relevantes para el método matemático y de manera secundaria conocer preliminarmente el estado del efluente de las aguas residuales (Fig. 5). Aunque las restricciones debido a la pandemia limitaron el estudio, sobre todo al uso de laboratorios, se contó con la ayuda de la sonda portátil (Professional Plus, TSI, Xylem, OH, USA) y el uso kits transportables que incluye el espectrofotómetro (HI3817BP, Hanna Instruments, RI, USA), que analiza parámetros *in situ* como: (color, turbidez, temperatura, STD, nitratos, nitritos, OD, conductividad, pH, sal, ORP). Estos datos permiten inferir el nivel de nutrientes, la cantidad de partículas presentes, energía química para reacciones redox, cantidad de oxígeno entre otros parámetros.

De igual manera la variación de la temperatura puede afectar considerablemente parámetros hidráulicos en los procesos de UF debido a la variación de la viscosidad del agua, además las condiciones de pH en las soluciones pueden afectar, por ejemplo, a la solvatación de carbonato de calcio en soluciones con biopolímeros. En la (Tabla 1) podemos observar datos antes y después de UF que indican una tasa de acumulación de nutrientes en la membrana, se puede notar que algunos sólidos (iones disueltos) logran pasar el prefiltro (capa torta) y la membrana, mientras que para otros parámetros como el color y turbidez se mostró altos porcentajes de remoción. También hubo tasas relativamente altas de asimilación/retención de especies solubles (como nitritos y nitratos), y parecía que este *biofouling* era semipermeable, permitiendo el paso de moléculas de agua, pero eliminando los nutrientes solubles y metales de un entorno acuático.

Se sabe poco sobre el efecto del pH sobre las propiedades microestructurales de la capa torta durante la UF, diferentes estudios muestran claramente que el *fouling* de las membranas puede variar según el pH y la fuerza iónica del agua de alimentación. Aunque comprobar el efecto del pH para las condiciones de filtración propuestas rebasan los

objetivos de la investigación y por limitaciones de disponibilidad del equipo para medición no se pudo tener un control minucioso de este parámetro, bibliografía como Ozofor et al., (2021) muestran diferencias significativas para diferentes condiciones de pH comparadas y este efecto se le atribuye a una mayor repulsión electrostática que se presentan por disponibilidad de protones que pueden interactuar con las diferentes moléculas presentes en el agua en el proceso de UF. También cabe mencionar que las condiciones de pH pueden condicionar las interacciones de las partículas con la superficie de la membrana debido a que el material del que están fabricadas (polietersulfona PES) generan una pequeña carga positiva por debajo de su isoelectricidad y una carga negativa a condiciones básicas.

4.2 Evolución mecanismos de bloqueo y propiedades de filtrabilidad.

Aunque el proceso de ensuciamiento de las membranas depende especialmente de las características de las mismas (como material de fabricación, carácter hidrofílico/hidrofóbico, superficie físico-química), de la naturaleza de los contaminantes (fuente de alimentación) y de los parámetros de operación (tiempo de retención, presión constante, flujo constante, flujo cruzado), en este trabajo se presenta una técnica numérica que describe las propiedades locales de la torta en función de variables que permiten describir la microestructura del *biofouling* y estudiar el paso del flujo a través de la capa torta porosa con datos fácilmente medibles en el laboratorio. No obstante, los parámetros son específicos para cada caso y no existe un modelo generalizado que permita predecir el comportamiento de la filtración en condiciones distintas a las que se determinaron. Así mismo, para el modelo matemático aplicado fue necesario una minería de datos, de la cual se seleccionaron los pares (masa, tiempo) correspondientes a los valores iniciales a etapas tempranas de ultrafiltración y los datos que se alcanzaron por encima del “Flux Umbral” (flux que divide una región de bajo ensuciamiento en una región de alto ensuciamiento) que normalmente se conseguía a los 10 minutos de iniciar el proceso de UF para aguas sintéticas, y 30 minutos para aguas residuales. De esta manera se asegura la formación de la capa torta y se consigue un flux bioestabilizado por una capa torta.

Para los ensayos de UF se aplicó un pretratamiento, que consistió en filtrar agua ultrapura milli Q con membranas de un material de (PES) de característica hidrofóbica. Cuando se

aplica el pretratamiento provoca las primeras interacciones en la membrana generando una bicapa electrostática (nube de cargas) producto de la autoionización del agua, reduciendo el área de filtración y disminuyendo el flujo. Lo que supone una resistencia inicial de la membrana cuyo valor reportado para este trabajo fue de (R_m $1.37 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).

Para los ensayos de UF tanto para aguas residuales como de las aguas sintéticas, se observó un desarrollo temprano de bloqueo de poro según la ley propuesta por Hermia *et al.*, y adaptado de Ye *et al.*, para polímeros. El mecanismo de ensuciamiento o *fouling* de la membrana, se determinó tomando los primeros pares de datos. Los datos analizados fueron suficientes para determinar la secuencia de ensuciamiento, la filtración de la torta fue precedida por un mecanismo de bloqueo de poros o fase de transición. Se observó que ocurre una acumulación temprana de partículas en el interior del poro (bloqueo estándar) y en la superficie de membrana (bloqueo intermedio), este proceso ocurre antes de la formación de la capa torta de acuerdo a los resultados del ajuste matemático, algo observado también en investigaciones previas de (Díaz-Gamboa *et al.*, 2022). En cuanto a la secuencia de mecanismos de ensuciamiento, los resultados obtenidos también muestran que la concentración de partículas de alimentación puede afectar a la determinación de la evolución del mecanismo de ensuciamiento.

Se evaluaron propiedades como (dimensión fractal, permeabilidad, resistencia, porosidad y comprensibilidad de la membrana) para efluente MBR y de las diferentes condiciones (C / P *ratio*) más adición de CaCO_3 que se diseñaron. Al evaluar los valores de flux (J) que se alcanzan aproximadamente entre 30-50 mL de permeado corresponden al estado estacionario (Fig. 6a y 7a), y refleja la consolidación de una torta en la superficie de filtración. Este valor también permite identificar el flux crítico que marca una zona de bajo ensuciamiento a una transición hacia un alto ensuciamiento. Así mismo, los valores de resistencia de torta (Fig. 6c y 7c) muestran que crece a etapas tempranas de la filtración hasta alcanzar un estado estacionario llegando a una etapa metaestable.

Para la resistencia específica másica los resultados muestran que disminuyó con el tiempo de filtración, algo similar fue expuesto por (Amjad *et al.*, 2015; Ozofo *et al.*, 2021) en ambos casos concluyen que es el resultado del crecimiento de la estructura fractal de la torta. Por otro lado, un comportamiento opuesto fue observado por Lee, *et al.*, & Park *et al.*, y atribuido

a la compresión de la torta por encima de los valores críticos. Es posible que, para las condiciones experimentales diseñadas en este trabajo, los efectos de la compresión no reflejaron dicho comportamiento de aumentar la resistencia específica de la torta dado que la variación no fue lo suficientemente significativa por lo tanto no se muestra en los resultados. La permeabilidad intrínseca de la torta (6b y 7b) se expresa bajo los mismos criterios, se muestra un decremento inicial abrupto hasta llegar al periodo crítico donde se estabiliza. Es posible que este valor se modifique a diferentes condiciones de pH debido a una mayor repulsión electrostática entre partículas. Especialmente cerca del punto isoeléctrico de biomoléculas como las proteínas que se combinan con iones hidrógeno y otros iones presentes en la disolución. Provocando que ion híbrido de proteína (soluto) tenga carga neta nula disminuyendo la solubilidad de la molécula en solución (Herrera-Robledo et al.,2010; Ozofor et al., 2021).

La solubilidad de las proteínas se ve afectada por la elevación de la fuerza iónica, siendo una función compleja dependiente de la naturaleza química de las proteínas, el pH, la temperatura y la concentración de sales en solución. Se propone una hipótesis para explicar esta observación, que a medida que aumenta la salinidad de la alimentación, la distancia efectiva entre dos superficies vecinas (coloide-coloide o coloide-membrana) se reducen. Si esta hipótesis es cierta, se darían dos casos durante la deposición de los coloides (1) la compacidad de la capa de torta formada en la superficie de la membrana aumentaría con la salinidad de la alimentación, y (2) la capa de fluido entre la interfaz membrana-coloide disminuiría con el aumento de la salinidad de la alimentación. Los resultados experimentales obtenidos corroboran realmente la ocurrencia de estos casos. En concreto, la gravedad del ensuciamiento aumenta con la salinidad del agua de alimentación, lo que posiblemente se deba a una capa más densa obtenida para la alimentación de mayor salinidad. Esto es evidente a mayores concentraciones de la salinidad de la alimentación, y generó como resultado de una mayor tasa de disminución del flujo, lo que apoya aún más el aumento de la densidad de la torta con la salinidad mayor.

En cuanto a la porosidad efectiva estimada para efluentes MBR y aguas sintéticas diseñadas se puede notar una clara diferencia entre estos valores, la evolución de la porosidad para estos eventos se presenta en las figuras 8 y 9. Esta diferencia puede estar condicionada a la presencia en aguas residuales de diferentes proteínas compresibles

(proteínas intrínsecamente desordenadas) que mantienen su función incluso al no tener estructura bien definida y en algunos casos adquieren estructura tridimensional cuando se une a otras moléculas (ejemplo, CaCO_3) provocando arquitecturas en la capa torta mucho más complejas que las reportadas para aguas sintéticas. Otros autores como Wang *et al.*, (2011) reportan comportamiento similar en proceso de ultrafiltración utilizando soluciones acuosas de ácidos húmicos y carbonato de calcio. Así mismo Amjad *et al.*, (2015) aplicando la técnica numérica también citada en este trabajo, consiguen que se formen tortas más porosas y gruesas en agregados conformados de material orgánico-inorgánicos de alginato y calcio comparado con el alginato solo; y que su permeabilidad se compensa por la masa depositada en la torta, para dar una resistencia general más elevada. Siendo de los primeros trabajos en reportar la evolución de la porosidad en función de una ley de escalamiento de contaminantes. A grandes rasgos para las relaciones LWC/BSA bajas 0.25 y 0.42 (más proteínas), la porosidad aumenta, sin embargo, a medida que sube la concentración de CaCO_3 la porosidad disminuye.

La (Fig. 9) muestra la variación de la porosidad efectiva de la torta con el tiempo de filtración para corrientes de alimentación de diferentes condiciones (C/P *ratio* - CaCO_3) y efluente MBR. Para todo el set de aguas (sintéticas y efluente) la porosidad aumentó durante el inicio de la filtración hasta conseguir un periodo estable de porosidad efectiva constante correspondientes a los valores de flujo en estado estacionario. Este comportamiento también es expuesto por Ozofor *et al.*, que atribuye el aumento inicial de la porosidad de la torta debido al empaquetamiento aleatorio de partículas en la superficie de membrana durante un análisis de propiedades de tortas en pruebas de UF utilizando nanopartículas de silicio (SiO_2) como material coloidal de modelo.

También la interacción membrana-partícula condiciona la consolidación de la torta, ya que la membrana de material polietersulfona PES tiene una pequeña carga positiva por debajo de su isoelectricidad y una carga negativa a condiciones básicas. El pH de las mezclas estuvo en un valor ente (7.9 - 8.4) antes de UF pasando entre (8.1 - 8.4) mientras que para el efluente este valor osciló entre (4.9 - 5.6) antes de UF y (6.1 - 6.3), la diferencia radica en la naturaleza de la fuente de alimentación, sin embargo, para ambos casos las condiciones de pH condicionan la evolución de la estructura de la torta.

4.3 Propiedades de la torta a etapa temprana y estado estacionario.

Se conoce que el *fouling* (ensuciamiento de membrana) es un proceso dinámico y no lineal, resultado de la deposición estocástica de materiales sobre la superficie de la membrana. Aunque este proceso no es fácil de suponer, ni sigue una tendencia clara, las propiedades microestructurales de la torta cuando se alcanza una filtración estabilizada por el biofilm (estado estacionario) ayuda a entender la filtración bajo estas condiciones.

Aumentar la presión podría modificar la estructura de la capa torta este comportamiento se ve reflejado en la tendencia de las propiedades de la capa torta para cada presión. Las Tablas 10, 11 y 12 muestran los valores de las propiedades específicas y de filtrabilidad cuando se escaló la presión (45, 50, 55 PSI) respectivamente. A escala real este fenómeno ocurre cuando aumenta el caudal de tratamiento, por ejemplo, eventos de precipitación que entran por el alcantarillado pluvial al sistema de tratamiento. De igual manera aumenta la concentración de partículas al sistema, este efecto se muestra sobre la resistencia específica de la torta, la cual está directamente correlacionada con la concentración de partículas en el agua de alimentación. Así mismo, no hay una diferencia clara entre los índices de compresibilidad observados en la (Tabla 10) sin embargo, constituyen datos valiosos para la modelación del *biofouling*.

La dimensión fractal Δ_F es una medida de la rugosidad de la capa torta; un fractal más alto indica una superficie más irregular del espacio tridimensional que ocupa la capa torta en la superficie de la membrana durante el proceso de UF. Se formaron agregados más ásperos al aumentar la presión de $\overline{\Delta_{Fd}} = 2.85$ en periodo estacionario frente a $\overline{\Delta_{Fd}} = 2.96$ al final del escalamiento de presión.

Por lo tanto, será práctico Investigar cómo la microestructura de la capa de la torta se ve afectada por la composición, la estructura y el tamaño de los contaminantes en etapa temprana de filtración y evolución durante el proceso estacionario de filtración. También, durante la filtración a largo plazo, se espera que la microestructura de la torta se vea afectada por la compresibilidad de la misma. Por lo tanto, se recomienda realizar más estudios al respecto.

4.4 Impacto de la deposición continua de híbridos orgánico-mineral.

A medida que el proceso de filtración continua la retención de microorganismos y partículas orgánicas e inorgánicas sobre la superficie de la membrana aportan en la formación de la capa torta, dicha deposición se le atribuye a una característica de deposición continua de materia dominada por interacciones intermoleculares y la existencia de fuerzas repulsivas. En aguas residuales la formación temprana de la glucocálix mineralizada hasta cierta medida es causada por la atmósfera química que son capaces de crear las bacterias (Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020). Por otro lado, para aguas sintéticas de una disolución acuosa de las sustancias CaCl_2 y carbonato ácido de sodio fuente de iones (CO_3^{2-}) ocurre una reacción de precipitación generando CaCO_3 insoluble. Igualmente, en esta solución los iones disueltos interactúan con los polímeros existentes en solución resultando en la acumulación de LWC/BSA/ CaCO_3 en la membrana que se debe a la termodinámica espontánea de interacciones que favorece la formación de bloques de construcción extracelulares híbridos.

Al formarse una capa torta sobre la superficie de la membrana la difusión de partículas en la capa torta se producen por movimiento browniano, cada partícula dispersa en el agua está dotada de una energía browniana libre, que es independiente del tamaño de la partícula y de la distancia a otra partícula. La energía libre browniana se origina en las colisiones aleatorias con las partículas de las moléculas de agua circundante (Herrera-robledo et al., 2011; Wang et al., 2011; Yang et al., 2011). La UF de biopolímeros/ CaCO_3 generó un ensuciamiento masivo en la membrana a mayores concentraciones de proteínas.

4.5 Bloques de construcción mineralizados.

Las interacciones biopolímeros- CaCO_3 resultan espontáneas y son de naturaleza supramolecular electrostática de este tipo de partículas que como resultado pueden generar conglomerados orgánico-mineral denominados bloques de construcción mineralizados que podrían acoplarse bajo procesos de autoensamblaje controlado que dan origen a diferentes morfologías en el crecimiento de los cristales (Ver Fig. 1c). Los trabajos de Mann *et al.*, abrieron una vía de investigación que aún está en expansión, propusieron un modelo con monocapas de Langmuir de tensioactivos clásicos que imitan la interfaz orgánica/inorgánica

para la cristalización controlada de diferentes fases de carbonato de calcio. El concepto de dirigir la formación de cristales minerales en una superficie inorgánica recubierta por un ligando orgánico puede ser utilizado para conocer la relación en la interfaz líquida del bloque biopolímero- CaCO_3 y ajustar la dirección de la formación de carbonato de calcio, para la solvatación del carbonato de calcio precipitado que pueda reforzar la glucocálix. En este sentido, no sólo se pudo ajustar la forma de las nanoestructuras de carbonato de calcio, sino también la cinética de su formación, siendo el pH de la solución el parámetro más relevante (Cano & Giner-Casares, 2020).

El enfoque de monocapas de Langmuir define la idea de una superficie bien definida en términos de carga superficial y composición química en la solución. La posibilidad de ajustar el área molécula por molécula de surfactante proporciona además un control regulado sobre la presión superficial y la superficie orgánica que interactúa para la formación y el crecimiento de cristales. Así, la posibilidad de ajustar la rugosidad en la micro y macro escala de una superficie inorgánica podría darse mediante la biomineralización dirigida por una monocapa de Langmuir. Bajo este argumento (Cano & Giner-Casares, 2020) y bibliografía citada en este trabajo concluyen que la biomineralización impulsada por proteínas y fragmentos peptídicos especializados podría revelar el mecanismo biológico real para la formación dirigida de minerales biogénicos que darían origen a las incrustaciones o *biofouling* en las membranas en los procesos de UF.

Durante la UF de aguas residuales, el componente mineral para la biopelícula podría ser incorporado desde el propio ambiente químico de las aguas. También, la actividad metabólica bacteriana suele crear un entorno que favorece la precipitación y el crecimiento del mineral, así mismo, se sabe del rol fundamental de las macromoléculas biológicas para la precipitación de diferentes tipos de carbonato cálcico biogénico, algo claramente expuesta en investigaciones previas (Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020) y los autores que se citan. Además, los resultados apuntaron la existencia de macromoléculas especializadas que podrían clasificarse en dos conjuntos; con función de precipitación del carbonato de calcio amorfo y de ensamblaje de la morfología de los cristales.

4.6 Maquinaria molecular que dirige la arquitectura del biofilm.

Las interacciones entre las interfaces orgánicas que rodean las cavidades dentro del *biofouling* y el flujo imparabable de cationes retenidos en la glucocálix (principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+}) podría promover una especie de mineralización inducida por las monocapas de Langmuir dentro de las cavidades del *biofouling*. Estos hipotéticos biominerales podrían desarrollarse según las cuatro condiciones propuestas por Mann *et al.*: (i) localización espacial de las reacciones de precipitación; (ii) restricciones espaciales en el desarrollo de los minerales; (iii) entornos de reacción químicamente específicos, y; (iv) superficies estereoespecíficas para nucleación y crecimiento. Los conceptos de biomineralización en interfaces de fluidos ha sido recientemente revisada por Cano & Giner-Casares (2020). Se explora la idea de un “microbiota vivo capaz de diseñar su propio hábitat durante los procesos de UF” y su efecto en la relación con las características microestructurales de las bioincrustaciones en las membranas durante la UF.

Este prefiltros formado (*cake layer*) y que se distribuye irregularmente puede servir de nicho para la colonización de bacterias masivamente. Investigaciones como las que se informaron en los antecedentes avisan de que una secreción masiva de señales de detección de quórum (QS) liberadas por bacterias pioneras específicas pueden desencadenar el crecimiento de las bioincrustaciones en la membrana. Varios autores como (Lo. W, 2013; Oh & Lee, 2018) reportan que la mayoría de bacterias pioneras pertenecen a diferentes filos. Incluyendo los *Firmicutes*, *Proteobacterias*, *Bacteroidetes* y *Planctomyces*. Igualmente mencionan que (QS) por parte de varios tipos de células pueden promover una liberación de EPS actuando a nivel de genoma. Esta secreción de EPS genera un crecimiento exponencial de los colonizadores. Pues bien, según la (Tabla 2.), para la estimación indirecta de la cantidad de ADN aislado fue de 1,22 millones de células por cm^2 de la membrana, al final de las pruebas de UF. Dichos cálculos arrojan indicios de la presencia de un microbiota activo durante la acumulación del *biofouling*.

La retención física de microorganismos (bacterias, virus, arqueas) y de la mayoría de polímeros extracelulares (materia orgánica natural, sólidos en suspensión) se espera que contribuya a desarrollar filtros de torta, en los cuales los microorganismos pueden sobrevivir/crecer, teniendo en cuenta las tasas relativamente altas de asimilación o

retención de especies solubles como nitratos, metales, fosfatos y dureza que pueden ser fuentes de metabolismo para los microorganismos.

En este sentido, Piasecka *et al.*, (2012) (y referencias citadas en este trabajo) informan que especies del género *Planctomyces*, por ejemplo, puede convertir directamente el amoníaco y los nitratos en gas nitrógeno. Varias especies del género *Chryseobacterium*, como *C. urelyticum* y *C. gambrini*, son capaces de reducir tanto el nitrato como el nitrito. Según Herzog *et al.*, (2008); aunque su papel en la eliminación de fósforo aún es incierto. Se han aislado *Flavobacterium* y *Sphingobacteriaceae* de plantas de eliminación biológica de fósforo como lo informa Kong *et al.*, (2007). informaron de que *Bacillus subtilis* elimina los iones de manganeso del agua en el tratamiento con MBR. (Herrera-robledo *et al.*, 2011; Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020; Yang *et al.*, 2011) exponen claramente la idea de una glucocálix mineralizada, y supone un biofouling semipermeable que permite el paso del agua, pero eliminando nutrientes y metales solubles. Por otro lado, la deposición estocástica de partículas y polímeros sobre la glucocálix mineralizada, podría conducir a la formación de estructuras espacialmente delimitadas dentro del biofouling (cavidades). Dichos espacios vacíos pueden potencialmente ser colonizados por el microbiota, lo que seguramente influye en la microestructura del entorno.

La biomineralización del CaCO_3 asociado a la actividad bacteriana es un fenómeno extendido y bien estudiado, aunque hasta muy reciente este fenómeno se atribuía a que la adhesión del mineral provenía desde el medio. Por ejemplo, en entornos alcalinos como el agua de mar iones de Ca^+ y carbonatos se combinan formando cristales insolubles (nucleación), donde las comunidades bacterianas promueven este proceso creando un entorno que favorece la precipitación y el crecimiento del mineral, mediante la actividad metabólica que puede acumular CO_2 elevando la concentración de bicarbonatos y de igual manera pueden influenciar en el cambio de pH interno de la célula y del ambiente, donde el proceso clave descrito es la hidrólisis de la urea generada de la degradación de arginina y purinas que produce un aumento de pH y acumulación de CO_2 . Según lo expone la revisión de (Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020), fue hasta 2015 que surgieron pruebas concretas que demuestran que la creación de andamios minerales (es decir: CaCO_3) está estrechamente regulado por las células que constituyen la biopelícula. Al visualizar la biomineralización en tiempo real con espectroscopia de Raman cristales de minerales en

crecimiento dentro del biofilm, dominadas por el CaCO_3 . Mediante una comparación *in situ* de la biomineralización con la precipitación abiótica aportaron pruebas sólidas de la participación de la biopelícula en el proceso de biomineralización. Identificando diferentes patrones espaciales en el depósito y más acumulación de mineral de calcita en biopelículas vivas y metabólicamente activas que por la precipitación abiótica sola. Lo realmente novedoso de este estudio, es que expone la existencia de genes bacterianos y desencadenantes ambientales que contribuyen a este proceso de biomineralización. Los resultados indican que este componente mineral refuerza la arquitectura de la matriz extracelular que compone el biofilm y sirve de marco para sostener comunidades bacterianas más grandes.

Pues bien, el ADN genómico extracelular (ADNe) es un componente estructural adicional de muchas comunidades bacterianas formadoras de biopelículas. Así pues, el ADNe es importante para la génesis de la estructura y el desarrollo mismo en la arquitectura del biofilm, pero su papel dentro de la glucocálix es reemplazado luego por otros exopolímeros celulares (EPS y SMP). Se cree que la naturaleza química de la larga cadena de ADN, con carga negativa, modula las propiedades de la superficie celular y promueve la adhesión célula-célula y de célula-superficie. El ADNe es liberado a la matriz extracelular a partir de células lisadas, o a través de mecanismos de secreción de ADNe. Se ha reportado tal comportamiento para comunidades bacterianas tanto gram negativas como gram positivas que forman biofilm.

En general se ha sugerido que la estructura tridimensional del biofilm alivia el estrés metabólico. Por ejemplo, los canales formados bajo las crestas y arrugas dentro de las colonias pueden facilitar la difusión de fluidos, nutrientes y oxígeno. Las células residentes en diferentes zonas de la colonia están expuestas a diferentes niveles de O_2 , nutrientes y moléculas de detección de quórum, lo que afecta a los diferentes programas genéticos que se expresan. Los estudios realizados hasta la fecha han demostrado que las bacterias pueden producir calcita y que este componente estructural puede proporcionar la rigidez y durabilidad necesarias para soportar la compleja arquitectura del biofilm de las comunidades bacterianas (Herrera-robledo *et al.*, 2011; Keren-Paz & Kolodkin-Gal, 2020; Yang *et al.*, 2011).

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En este trabajo se identificó que al variar los componentes estructurales (*C/P ratio* - CaCO_3) afecta las propiedades microestructurales de la capa de torta de la membrana durante ultrafiltración de una suspensión multicomponente (orgánico-mineral) y efluentes MBR. La comprensión de la evolución de la microestructura de la torta puede ayudar en el desarrollo de condiciones operativas y protocolos de limpieza de membranas eficaces para procesos de operación a escala real. La filtración de la torta fue el mecanismo de ensuciamiento dominante, por otro lado, las tortas de membrana se caracterizaron en términos de porosidad y la dimensión fractal. Para todas las condiciones (*C/P ratio*- CaCO_3) probadas, la porosidad de la capa de la torta aumentó durante la fase inicial de la filtración y se estabilizan después. Este periodo de porosidad efectividad estable corresponde a los valores de flujo en estado estacionario obtenidos durante la filtración prolongada. Los mecanismos de ensuciamiento evolucionan de forma diferente según las condiciones de concentración (carbohidrato/proteína C/P), pH y fuerza iónica del agua de alimentación. Se evidenció primero por el mecanismo de bloqueo de los poros y luego transiciones a la filtración de la torta. Se pudo notar que los componentes del agua de alimentación pueden influenciar en el desarrollo de la capa torta.

Así mismo, las altas dimensiones fractales (2,85 - 2,96) muestran que las condiciones (*C/P ratio*- CaCO_3) formaron una densa capa de torta en la superficie de las membranas de UF, independientemente del pH de la alimentación, contenido mineral o la concentración (C/P), sino más bien por la deposición estocástica continua de materiales. Desafortunadamente aun no existen reglas basadas en propiedades básicas sencillas que expliquen estos lineamientos teóricos expuestos y lo seguirán siendo hasta lograr evidencia robusta del mecanismo exacto que origina las bioincrustaciones en las membranas.

Sin duda la biomineralización supone una vía clara para dilucidar el fenómeno de biofouling en membranas durante procesos de UF, donde EPS y SMP juegan un rol clave, en especial el conocimiento de los péptidos involucrados que permiten alcanzar el nivel adecuado de

complejidad estructural de la capa torta en relación con la biomineralización, donde la existencia de genes bacterianos y desencadenantes ambientales contribuyen a este proceso. Entender la relación de la secuencia peptídica con la fase mineralizada del carbonato de calcio es una tarea relevante, así como un reto extraordinariamente complejo actualmente. El mecanismo y el crecimiento selectivo de una fase determinada del carbonato de calcio siguen siendo poco conocidos, hasta donde conocemos aquí abordamos los primeros lineamientos para sugerir una glicocálix mineralizada capaz de diseñar su propio hábitat para soportar principalmente a las colonias bacterianas presentes, las cuales se encuentran expuestas a diferentes niveles de O_2 , nutrientes y moléculas de detección de quórum estableciendo un mini sistema ecológico.

Las capas de incrustaciones (LWC/BSA) aparentemente se vieron favorecidas por el $CaCO_3$ de una forma no lineal. La hipótesis establecida de la generación de la capa torta necesita ser respaldada con mayores análisis fundamentalmente del mecanismo de biomineralización. Sin embargo, en este trabajo se proporciona evidencia que demuestra la relación del componente molecular con las propiedades de la estructura que forma la capa torta. Así mismo, la técnica numérica expuesta puede ayudar a migrar el conocimiento empírico del laboratorio a escala real para la planta de tratamiento de aguas residuales con biorreactores de membrana MBR, generando modelos que permitan el estudio del ensuciamiento con datos fácilmente medibles y que se pueden adquirir en tiempo real.

5.2 Recomendaciones

La principal dificultad se presentó con el sistema de adquisición de datos para los ensayos de UF, debido a que la balanza analítica adaptada tiene un límite máximo de registro (500g) lo que afecta luego a la continuidad de datos en consecuencia a los resultados mostrados. Sin embargo, los intervalos de discontinuidad fueron arreglados suprimiendo datos erróneos y eligiendo los mejores conjuntos de datos adquiridos. Se recomienda mejorar el sistema de adquisición y la modificación del software adjuntando las propiedades descritas aquí, lo que podría suponer una herramienta útil para modelar a tiempo real el proceso de filtración de la PTAR-MBR de la ciudad de Tena, Napo.

Además, la pandemia limitó los métodos analíticos establecidos al inicio de la planeación del trabajo de investigación sobre todo en el uso de equipos de laboratorio. La falta de recursos para cubrir los gastos durante el transcurso fue otro factor, por lo que debe establecer alianzas público privadas que apoyen y fomenten la investigación en el área de revalorización y reutilización de recursos hídricos en el país sobre todo en la amazonía una región estratégica en recurso hídrico. Hasta donde sabemos es el único trabajo que ha evaluado efluentes de una PTAR-MBR de la región amazónica y el primero en proponer métodos de recolección de datos *in situ* para evaluar la evolución de la porosidad de la capa torta durante tratamiento de aguas residuales con biorreactores de membrana MBR.

Por otro lado, el análisis de la glucocálix bio mineralizada es actualmente un campo de investigación en crecimiento, aunque lejos de ser comprendido por completo y constituye un gran reto. Se sugiere un análisis bioquímico complementario bien detallado que podría arrojar indicios de los péptidos involucrados para aguas residuales, ya que la idea de que microorganismos capaces de generar materiales biogénicos para incorporar a su estructura de una forma autorregulada es aún hipotético, la información que ayude a detallar la maquinaria molecular que regula estos procesos es un vibrante reto para nuevas investigaciones en el biofouling de membranas.

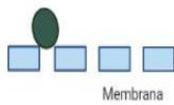
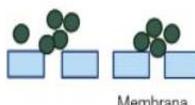
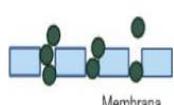
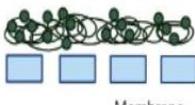
BIBLIOGRAFÍA

- Amjad, H., Khan, Z., & Tarabara, V. V. (2015). Fractal structure and permeability of membrane cake layers: Effect of coagulation-flocculation and settling as pretreatment steps. *Separation and Purification Technology*, 143, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.020>
- Balkwill, D. L. Leach, F. R. Wilson, J. T. Mc Naab, J. F. White, D. C. (1988). Equivalence of microbial biomass measures based on membrane lipid and cell wall components, adenosine triphosphate, and direct counts in subsurface aquifer sediments. *Microbiol. Ecol.* 16 (1): 73-84.
- Cano, M., & Giner-Casares, J. J. (2020). Biomineralization at fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102313>
- Carrera-González, A., Reyes-Ortega, G.C., Quilumbaquin, W., Ortega-Andrade, H.M. & Van der Heyden, C. 2021. *Protocolo de extracción de ADN metagenómico ambiental (eDNA) en campo*. Proyecto DNA-based monitoring for assessing the effect of invasive species on aquatic communities in the Amazon basin of Ecuador. Universidad Regional Amazónica, HoGent & ESPOL.
- Díaz-Gamboa, L., Urresta, G., Tello, S., Guerra, P., Salgado, A., & Rojas, Y. (2022). Microstructural transitions of biofouling during ultrafiltration of surface water. *Ikiam Repositorio, I*.
- Flemming, H-C. Szewzyk, U. Griebe, T. (2000). *Biofilms - Investigative Methods and Applications*. CRC Press, London (ISBN 978-0-36-739842-2).
- Herrera-Robledo, Morgan-Sagastume, J. M. Noyola, A. (2010). Biofouling and pollutant removal during long-term operation of an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Biofouling* 26 (1): 23-30.
- Herrera-robledo, M., Arenas, C., Morgan-sagastume, J. M., & Castaño, V. (2011). Chemosphere Chitosan / albumin / CaCO₃ as mimics for membrane bioreactor fouling: Genesis of structural mineralized-EPS-building blocks and cake layer compressibility. *Chemosphere*, 84(2), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.059>
- Hooks, M. R., Webster, P., Weber, J. M., Perl, S., & Barge, L. M. (2020). *Effects of Amino Acids on Iron-Silicate Chemical Garden Precipitation. Ii*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00502>
- Keren-Paz, A., & Kolodkin-Gal, I. (2020). A brick in the wall: Discovering a novel mineral component of the biofilm extracellular matrix. *New Biotechnology*, 56(November 2019), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.11.002>
- Kong, Y. Xia, Y. Nielsen, J. L. Nielsen, P. H. (2007). Structure and function of the microbial community in a full-scale enhanced biological phosphorus removal plant. *Microbiology* 153: 4061–4073.
- Kovalsky, P., Gedrat, M., Brushell, G., & Waite, T. D. (2007). Compressible Cake Characterization from Steady-State Filtration Analysis. *AIChE Journal*, 59(4), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic.11193>
- Maghsoodi, M., Jacquin, C., Teychené, B., Heran, M., Tarabara, V., Lesage, G., & Snow, S. (2019). Emerging investigator series: Photocatalysis for MBR Effluent Post-Treatment: Assessing the Effects of Effluent Organic Matter Characteristics. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ew/c8ew00734a/unauth#!divAbstract>
- Mann, S. (1986). On the nature of boundary-organized biomineralization (BOB). *Journal of Inorganic Biochemistry* 28: 363-371.

- Mann, S., Heywood, B. R., Rajam, S., & Birchall, J. D. (1988). Controlled crystallization of CaCO₃ under stearic acid monolayers. *Nature*, 334(6184), 692-695.
- ODS Territorio Ecuador. (2020, enero). Lecciones aprendidas para el seguimiento y el monitoreo de los ODS en Ecuador. Quito: ODS Territorio Ecuador. Álvaro Andrade y Carolina Peña.
- Oh, H-S. Lee, C-H. (2018). Origin and evolution of quorum quenching technology for biofouling control in MBRs for wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 554: 331-345.
- Ozofor, I. H., Tarabara, V. V., Da Costa, A. R., & Morse, A. N. (2021). Analysis of microstructural properties of ultrafiltration cake layer during its early-stage formation and growth. *Journal of Membrane Science*, 620, 118903.
- Park, H.-D., Chang, I.-S., & Lee, K.-J. (2015). Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. In *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. <https://doi.org/10.1201/b18368>
- Paul, E. A. (2015). *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*. Fourth Edition. Elsevier, Netherlands (ISBN: 978-0-12-415955-6).
- Piasecka, Anna, Souffreau, C. Vandepitte, K. Vanyacker, L. Bilad, R. M. De Bie, T. Hellemans, B. De Meester L. Yan. X. Declerck, P. Vankelecom, I. F. J. (2012). Analysis of the microbial community structure in a membrane bioreactor during initial stages of filtration. *Biofouling* 28 (2): 225-238.
- Pronk, W., Ding, A., Morgenroth, E., Derlon, N., Desmond, P., Burkhardt, M., Wu, B., & Fane, A. G. (2019). Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: A review. *Water Research*, 149, 553–565. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.062>
- Snow, S. D., Ph, D., Laroy, C. E. L., Tarabara, V. V, Ph, D., & Asce, M. (2019). *Photocatalysis in Membrane Bioreactor Effluent: Assessment of Inhibition by Dissolved Organics*. 145(3), 1–5. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001504](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001504)
- Tian, Y., Chen, L., & Jiang, T. (2011). *Simulation of a Membrane Bioreactor System for Wastewater Organic Removal: Biological Treatment and Cake Layer - Membrane Filtration*. 1127–1137.
- Wang, F. Tarabara, V. (2008). Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2): 464-469.
- Wang, X., Li, X., & Waite, T. D. (2011). Journal of Colloid and Interface Science Quantification of solid pressure in the concentration polarization (CP) layer of colloidal particles and its impact on ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(1), 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.058>
- Yang, N., Wen, X., Waite, T. D., Wang, X., & Huang, X. (2011). Natural organic matter fouling of microfiltration membranes: Prediction of constant flux behavior from constant pressure materials properties determination. *Journal of Membrane Science*, 366(1–2), 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.003>
- Ye, Y. Le Clech, P. Chen, V. Fane, A. G. Jefferson, B. (2005). Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances. *Desalination* 175 (1): 7-10.
- Zuriaga-Agustí, E., Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J. A., & Alonso-Molina, J. L. (2013). Influence of extraction methods on proteins and carbohydrates analysis from MBR activated sludge flocs in view of improving EPS determination. *Separation and Purification Technology*, 112, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.048>

ANEXOS

Anexo 1. Resumen técnica numérica y mecanismos de bloqueo de poro en las pruebas de UF para metodología utilizada para el presente trabajo.

Deposición de partículas		Permeabilidad	
$\frac{d^2t}{dV} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^2$		$R_m = \frac{\Delta P}{J \mu}$	$R_m = \text{resistencia de membrana (1/m)}$ $J = \text{flux permeado (LHM)}$
k = constante		$J = \frac{L}{A}$	L = flux (m ³ /s) A = área de la membrana (m ²)
n = índice de bloqueo		$J_L = \frac{TMP}{\mu R_m}$	TMP = presión transmembrana (Pa) $\mu = \text{viscosidad del agua}$
2 = bloqueo completo		Resistencia	
1.5 = bloqueo estándar		La ecuación clásica de filtración deriva de la ley Darcy, que relaciona el flux de un medio poroso cubierto de una torta porosa con la presión aplicada y la resistencia siempre que T y P cte.	
1 = bloqueo intermedio		Resistencia	
Modelo ajustado para polímeros ej. EPS		Donde:	
Bloqueo completo	$-\log \left(\frac{J}{J_0} \right) = at + b$	$J = \frac{1}{A_c} \frac{dV}{dt}$	TMP = presión transmembrana (LHM)
Bloqueo estándar	$\frac{t}{V_p} = at + b$	$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T}$	$R_T = \text{resistencia Total (1/m)}$
Bloqueo intermedio	$\frac{1}{j} = at + b$	$J = \frac{TMP}{\mu (R_c + R_m)}$	$R_m = \text{resistencia de membrana (1/m)}$
Filtración de torta	$\frac{t}{V_p} = aV_p + b$	$R_c = \frac{TMP}{\mu J} - R_m$	
Modelo ajustado para Coloides			
Bloqueo completo (BC)	$J = J_0 - K_b V$	La resistencia específica de torta es proporcional a la masa depositada en el filtro definida como la resistencia hidráulica (Rc) de la torta por unidad de masa por unidad de área	
Bloqueo estándar (BE)	$\frac{K_s t}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{J_0}$	$R_c = \alpha \frac{M}{A_c}$	$\alpha_M = \text{Resistencia específica de membrana basada en su masa}$
Bloqueo intermedio (BI)	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i t$	$\alpha_M = R_c \frac{A_c}{M}$	A _c = área efectiva de filtración M = masa depositada en el filtro
Filtración de torta (FT)	$K_c V = \frac{2t}{V} - \frac{2}{J_0}$	$\alpha_M = \frac{A_m}{C_s V} \left(\frac{TMP}{J \mu} - R_m \right)$	M = C _s V ; A _c = A _m Entonces:
Variables		Porosidad de la capa torta basado en el modelo de Carman-Kozeny	
V = Volumen total de filtrado		La ecuación establece relación con resistencia hidráulica específica de la torta dada por	
t = tiempo de filtración		$R_c^{CK} = K_K \frac{S^2}{\varepsilon^3}$	S = área de filtración $\varepsilon = \text{porosidad de la torta}$ $K_K = \text{constante de Carman - Kozeny}$
$J_0 = \text{flux inicial}$		Reescribiendo con la dependencia del área efectiva de filtración, del tamaño y forma de la partícula y la porosidad de la torta, explícitamente representada como:	
J = flux		$R_c^{CK} = K_K \frac{1}{\varepsilon^3} \left[\frac{6(1-\varepsilon)}{\psi d_p} \right]^2$	Esféricidad $\psi \leq 1, \psi = 1$ para una esfera diámetro de la esfera equivalente (mismo volumen que la partícula) (d_p)
a y b = parámetros del modelo		Teniendo en cuenta que la densidad de la torta y la porosidad están relacionadas a través de la densidad de partículas; se puede expresar la resistencia específica de la torta basada en su masa, como una función de las propiedades microestructurales: $\rho = \rho_s (1 - \varepsilon)$	
K = constante que indica el mecanismo de bloqueo de poro			
BC	BE		
			
BI	FT		
			
		$\alpha_M^{CK} = K_K \frac{S^2}{\rho_s \varepsilon^3 (1 - \varepsilon)}$	(ψ) (d_p) 1 y 5 respectivamente $\rho_s = 2085 \text{ kg/m}^3$ si todas las partículas tienen el mismo diámetro
		$\alpha_M^{CK} = 180 \frac{1}{\rho_s d_p^2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}$	Resistencia específica en función de su masa de Carman-Kozeny

Anexo 2. Análisis de varianza para Δ_F en el primer aumento de presión 40-45 PSI.

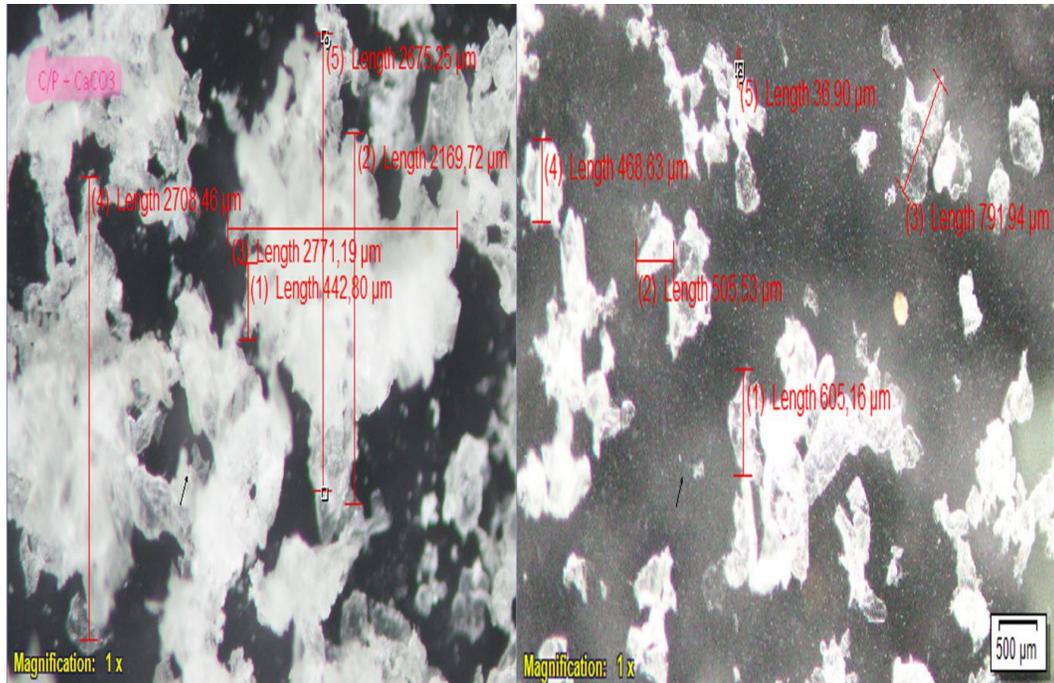
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
			2.903809	0.001609		
2.908	21	60.98	52	76		
		62.06	2.955285	0.003159		
2.948	21	1	71	11		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.027822	88	0.027822	11.66852	0.001471	4.084745
Dentro de los grupos	0.095377	52	0.002384	73	21	73
	0.123200	40	44			
Total	4	41				

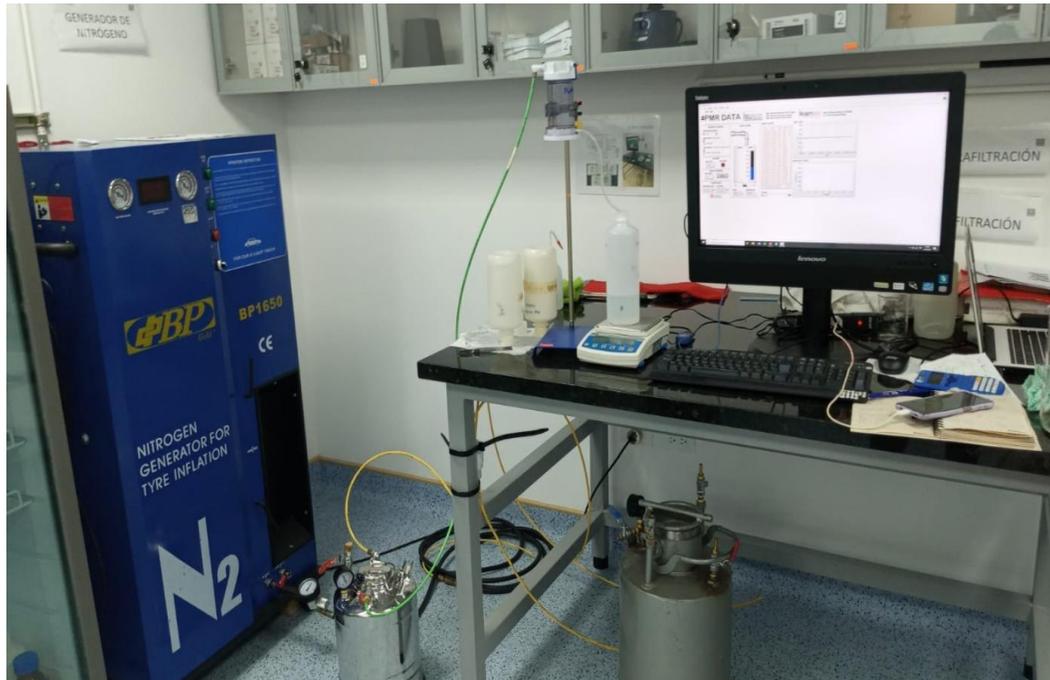
Anexo 3. Análisis de varianza para Δ_F en el grupo de escalamiento de presión (45, 50, 55 PSI).

RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
			3.02054	0.00148	
Columna 1	22	66.452	545	635	
				0.00088	
Columna 2	22	66.011	3.0005	74	
			3.02054	0.00277	
Columna 3	22	66.452	545	302	

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00589	336	0.00294	1.71758	0.187796	3.14280
Dentro de los grupos	0.10808	241	0.00171	713	65	852
	0.11397	63	559			
Total	577	65				



Anexo 4. Agregados orgánico-mineral en aguas sintéticas, a la derecha híbridos con mayor volumen de flóculos que los generados solo por biopolímeros.



Anexo 5. Sistema de ultrafiltración UF con sistema de adquisición de datos a escala laboratorio utilizado en este trabajo.



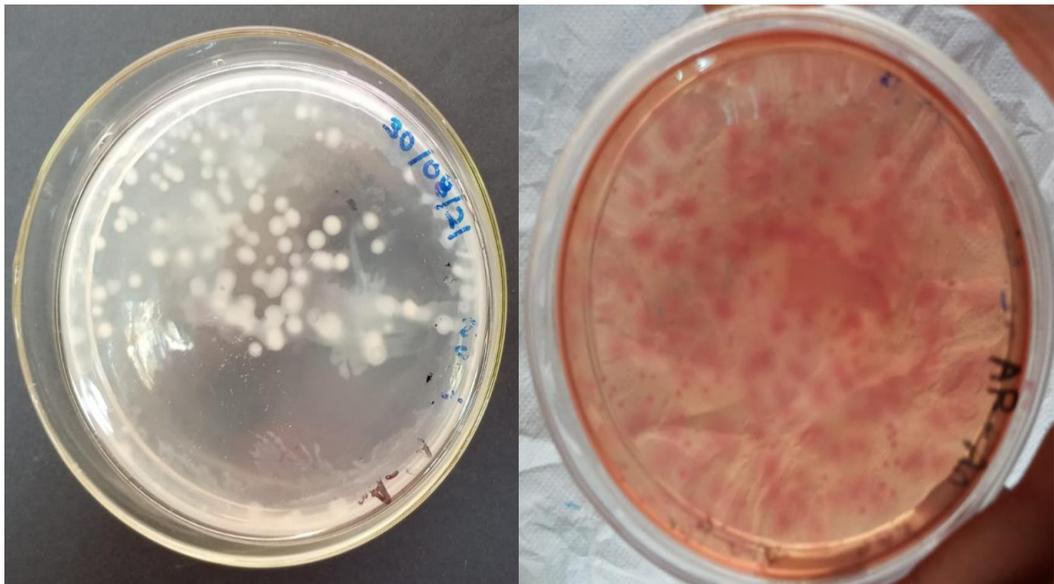
Anexo 6. Planta de tratamiento de aguas residuales que incorpora biorreactor con membranas MBR de la ciudad de Tena, Napo.



Anexo 7. Recolección de muestras efluente MBR-PTAR siguiendo la normativa INEC de recolección de muestras de aguas para análisis. Evaluación in situ.



Anexo 8. Membrana PES de PTAR-MBR en la ciudad de Tena. Luego de un cambio por mantenimiento, se observa las incrustaciones y ensuciamiento de membrana.



Anexo 9. Cultivos bacterianos realizados para el efluente de MBR.



Anexo 10. Capa torta creada por el efluente MBR sobre la membrana utilizada después de UF.