



CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DE UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE MEMBRANAS QUE DEPURA AGUAS RESIDUALES CON DISTINTOS NIVELES DE ACEITES Y GRASAS

HYDRODYNAMIC CHARACTERIZATION OF AN ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR TREATING WASTEWATER WITH SEVERAL OIL AND GREASE LEVELS

C. Ramos, A. García y V. Díez*

Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos. Área de Ingeniería Química. Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias. Pz. Misael Bañuelos s/n, 09001, Burgos, España.

Recibido 27 de octubre de 2014; Aceptado 6 de mayo de 2015

Resumen

La unidad de filtración de una planta piloto AnMBR fue aislada y operada con distintas proporciones de aceites y grasas, entre 0.25 y 1 g DQO_{sustrato}/g SV_{fango}. El proceso biológico fue monitorizado y el perfil de filtración de la membrana fue evaluado mediante un método de determinación de flujo crítico con una etapa de pre-compresión (PCCF), estudiando el ensuciamiento irreversible interno y externo y la eficacia de limpiezas tanto físicas como químicas de la membrana. No se observó efecto de inhibición en el proceso biológico pero para la relación más alta, se observó una limitación en la digestión debido a la formación de precipitados de ácidos grasos de cadena larga. La resistencia debida al ensuciamiento externo irreversible representó hasta un 52% del total para la adición de grasa más alta, mostrándose en todo caso compresible. Para el ensuciamiento irreversible interno, PCCF permitió detectar un ensuciamiento del efluente y de las conducciones de filtración por crecimiento biológico, al verse un descenso considerable de la resistencia al contralavado, de 1.57 a 0.81×10¹² m⁻¹, tras la limpieza de la línea de filtración. La limpieza química sumergida permitía recuperar prácticamente el 100% de la permeabilidad.

Palabras clave: reactores anaerobios de membrana (AnMBR), flujo crítico, aceites y grasas, ensuciamiento de membranas, ácidos grasos de cadena larga.

Abstract

The filtration unit of an AnMBR pilot plant was isolated and feed with different oil and grease concentrations, between 0.25 y 1 g DQO_{substrate}/g SV_{sludge}. The biological process was monitored and the membrane filtration profile was assessed by means of a critical flux method with pre-compression step (PCCF), studying internal and external irreversible fouling, also physical and chemical cleaning efficiencies. No inhibitory effects was found except for the highest S/X ratio, observing a digestion limitation due to long chain fatty acids precipitates. External irreversible fouling resistance was up to 52% of the total for the highest grease addition, in every case compressible. Regards to internal irreversible fouling, PCCF allowed detecting effluent and filtration tubing fouling by biological growth, from 1.57 to 0.81×10¹² m⁻¹, after rinsing the filtration line. Submerged chemical cleaning nearly recovered 100% permeability.

Keywords: anaerobic membrane bioreactors (AnMBR), critical flux, oil and grease, membrane fouling, long chain fatty acids.

*Autor para la correspondencia. E-mail: vdiezb@ubu.es

1 Introducción

Los biorreactores de membrana, conocidos por sus siglas en inglés MBR (Membrane Bioreactor) combinan un tratamiento biológico y separación directa sólido-líquido por medio de filtración por membranas. La retención completa de la biomasa se logra utilizando tecnología de filtración de microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF). Aunque por lo general estos sistemas son aerobios, los procesos anaerobios se han logrado implantar con buenos resultados en algunas aplicaciones comerciales (Dereli y col., 2012).

El problema más serio para MBR aerobio y MBR anaerobio (AnMBR) es el ensuciamiento de las membranas, afectando a su correcto funcionamiento y viabilidad económica. La densidad de flujo (J), la presión transmembrana (TMP), la agitación por biogás y la duración de la filtración, contralavado y relajación, determinan la resistencia a la filtración y la velocidad de ensuciamiento y, por tanto, la frecuencia de las limpiezas químicas (Judd, 2011; Zsirai y col., 2012).

Un protocolo de mantenimiento adecuado ayudaría a optimizar la capacidad de filtración y minimizar periodos de parada en la planta. Sin embargo, la aplicación de una estrategia de operación apropiada requiere un completo conocimiento de la capacidad de filtración real y un entendimiento del desarrollo de la torta y del ensuciamiento, así como su comportamiento. Por ello, se deberían establecer métodos y parámetros cuantitativos para su determinación.

Para controlar el ensuciamiento, junto con la filtración se suelen introducir periodos de relajación y/o de contralavado, permitiendo alargar la vida útil de la membrana, y que constituyen los métodos físicos de limpieza junto con la agitación por burbujeo de la membrana, recirculando biogás a la misma en el caso de AnMBR sumergidos. La relajación consiste en un cese temporal de la filtración permitiendo que la agitación por burbujeo recupere parte de la densidad de flujo. En el contralavado, una parte del permeado extraído por la membrana durante la filtración es devuelto a la misma en contracorriente (Zsirai y col., 2012).

Con frecuencia se recomienda mantener el flujo de filtración por debajo del llamado “flujo crítico” para reducir el ensuciamiento (Field y col., 1995, Bacchin y col., 2006, Gugliemi y col., 2007). Los test de flujo crítico más ampliamente aceptados son los basados en el método de “flujo escalonado”. En este método, el flujo crítico se determina subiendo el flujo de forma

escalonada durante un determinado espacio de tiempo, observando como TMP es constante a flujos bajos en condiciones subcríticas. Pero cuando el flujo supera el valor crítico, TMP aumenta a lo largo de la filtración, siendo la pendiente de TMP mayor a medida que aumenta el flujo (Le-Clech y col., 2003).

Un parámetro que permite definir el grado de ensuciamiento es la resistencia hidráulica, definida por la Ley de Darcy. Esta resistencia es analizada utilizando el modelo de la resistencia en serie con el objetivo de describir la contribución de cada mecanismo de ensuciamiento (Figura 1): deposición de torta, formación de la capa de gel y bloqueo de poros. Las resistencias individuales pueden ser consideradas reversibles si pueden ser eliminadas por limpieza física (ensuciamiento reversible), o irreversibles si sólo pueden ser eliminadas por limpieza química (ensuciamiento irreversible). Las diferentes resistencias individuales no son independientes. La torta puede actuar como pre-filtro convirtiéndose los bioflóculos en una membrana secundaria con el efecto beneficioso de retener material que de otra manera tendría un alto efecto de ensuciamiento en la superficie de la membrana en forma de resistencia por materia coloidal (Wu y col., 2012). Como la materia coloidal es más difícil de eliminar, algunos autores (Field y col., 2011) sugieren operar por encima del flujo crítico, de modo que las partículas que actúan como pre-filtro hagan más sencilla la eliminación de materia coloidal.

Con el objeto de entender completamente los cambios que se producen en la filtración durante la operación de MBRs, se debería tener en cuenta la compresibilidad de la torta y de la capa de gel. Robles y col. (2013), con el fin de modelar los procesos de filtración en un AnMBR, han puesto de manifiesto la necesidad de incluir no sólo el desarrollo de la torta sino también la compresión como una función dependiente del tiempo.

Los tests convencionales de flujo crítico son aceptables para membranas limpias o casi limpias, pero la presencia de ensuciamiento dificulta su determinación, ya que un aumento de TMP no necesariamente se debe a la deposición de material, sino que puede producirse también como compresión de la torta (Jeison y Van Lier, 2007). El ensuciamiento de la membrana y la compresión de la torta, que ocurren durante la determinación del flujo crítico, progresivamente modifican la resistencia.

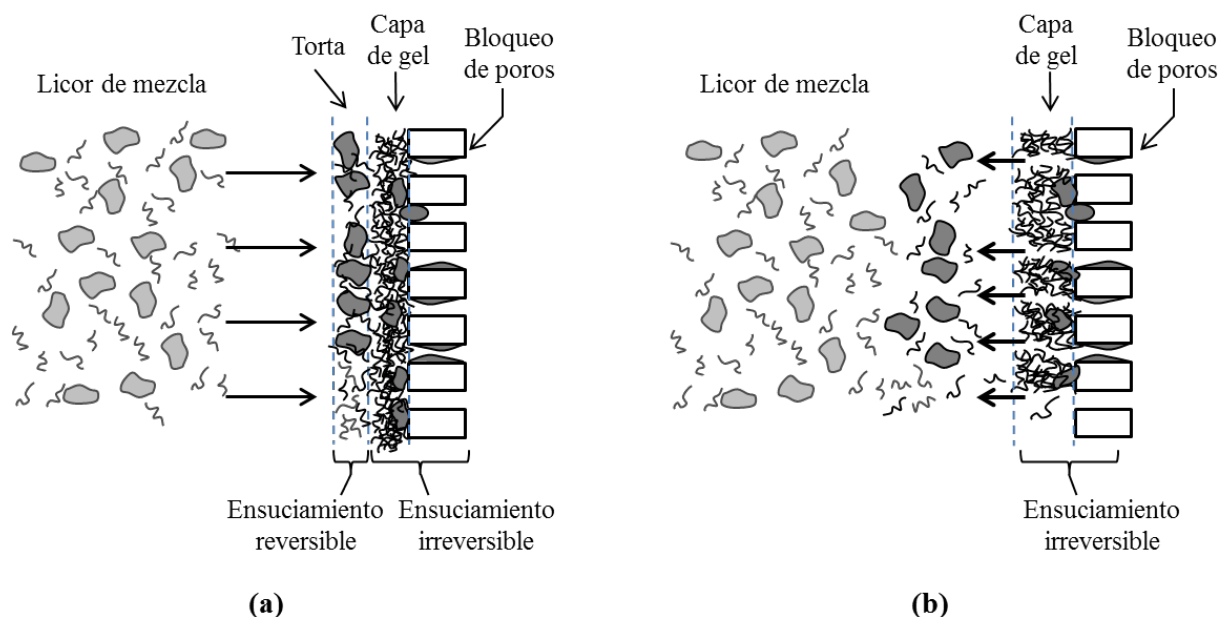


Fig. 1. Fenómenos de ensuciamiento producidos durante la filtración con membranas (a) y desprendimiento de la fracción reversible en el contralavado (b).

El aumento de TMP puede causar más compresión del ensuciamiento aumentando la resistencia y así sucesivamente. La pendiente de TMP no es constante en estas condiciones, incluso a flujo subcríticos, así, en los métodos convencionales es común descartar los datos de TMP iniciales considerados inestables. Más allá del flujo crítico está la dificultad de discernir entre la deposición y la compresión que ocurre simultáneamente.

Los aceites y las grasas son contaminantes a tener en cuenta en las aguas residuales industriales debido a las características de las mismas y al efecto que pueden tener sobre el medio ambiente (Mohmmadi y col., 2003). Se han propuesto distintos métodos para separarlas de las aguas, como por ejemplo tratamiento por calor, formación química de emulsiones o centrifugación, entre otras (Cui y col., 2008).

La tecnología de membranas permite una alta eficacia en la separación de aceites y grasas evitando la adición de compuestos químicos al agua. La separación por membranas ha sufrido un gran desarrollo en los últimos 30 años. Se han aplicado en el tratamiento de aguas residuales procedentes de distintos procesos industriales. En la separación de

aceites y grasas se han aplicado con éxito membranas de MF, UF y ósmosis inversa (Mohmmadi y col., 2003; Hua y col., 2007; Ebrahimi y col., 2010; Salahi y col., 2010). Si bien, los aceites y las grasas pueden afectar al funcionamiento correcto de la membrana, también lo suelen hacer los productos microbianos solubles (PMS) que afectan también al metabolismo microbiano (Ventura-Cruz y col., 2013).

El objetivo de este artículo es caracterizar la resistencia a la filtración y el flujo crítico empleando un método por etapas que incluye un periodo de pre-compresión (según sus siglas en inglés PCCF, *Pre-Compression Critical Flux method*). El método se pondrá a punto en una planta piloto AnMBR instalada en una fábrica de snacks trabajando sólo con la unidad de filtración y con distintas proporciones fango-grasa para determinar la resistencia a la filtración de las distintas condiciones ensayadas. El método también se aplicará a procesos de limpiezas químicas *in situ* para evaluar la eficacia de las mismas. Se destacan las mejoras en el método que se desarrolló en paralelo en el laboratorio con un reactor de nitrificación y desnitrificación y en una planta piloto de AnMBR que trata aguas residuales con aceites y grasas.

2 Materiales y métodos

2.1 Unidad de filtración de la planta piloto AnMBR

La unidad de filtración de la planta piloto AnMBR situada en una fábrica de snacks fue separada del reactor biológico (Figura 2). La unidad de filtración tenía un volumen de 180 litros, se encontraba termostataada gracias a una resistencia eléctrica con control de temperatura que la mantenía entre 27 y 35 °C, amortiguando las fluctuaciones de temperatura a lo largo del año, y permitiendo la realización de los ensayos de PCCF con un margen de ± 1 °C. La unidad de filtración estaba equipada con un módulo de membrana de ultrafiltración de fibra hueca de PVDF con un tamaño nominal de poro de $0.035 \mu\text{m}$, con una altura útil de 1.15 m y un área específica de 3.5 m^2 . El biogás generado en la unidad de filtración era recirculado por un compresor Secoh SV50 hacia la parte inferior de la membrana permitiendo una agitación por biogás del módulo. El flujo de biogás por área de membrana fue $0.45 \text{ metros cúbicos normales por metro cuadrado y hora (Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h)}$. La agitación completa de la unidad de filtración se logró con la recirculación de biogás a la membrana y la recirculación de fango/grasa de la parte superior hacia la parte inferior de la unidad de filtración mediante una bomba peristáltica. Un bomba peristáltica Watson Marlow 520U fue utilizada en las fases de filtración y contralavado. El flujo fue el mismo tanto para filtración como para contralavado y fue mantenido en $7.8 \pm 0.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$. El ciclo de filtración consistió en 11 min de filtración, 10 s de relajación previa al contralavado, 30 s de contralavado y 50 s de relajación tras el contralavado. El ciclo de filtración se basó en los ensayos previos realizados con un módulo de MF con la planta piloto, que en esta etapa del trabajo fueron ligeramente ajustados para facilitar el seguimiento y tratamiento de datos (Diez y col., 2012). Un módulo lógico ZEN 20C (OMRON) fue utilizado para controlar los ciclos de filtración. El efluente extraído en la filtración de la biomasa/grasa por la membrana era recirculado a la unidad de filtración con el objetivo de mantener el nivel dentro de la misma. Un sistema de adquisición de datos recogía información del flujo y presión a los que trabajaba la membrana, y el pH y la temperatura de la unidad de filtración, permitiendo monitorizar el proceso de filtración y biológico en línea y diariamente. La resistencia hidráulica fue determinada en línea a partir de la densidad de flujo, J , viscosidad, μ , y presión

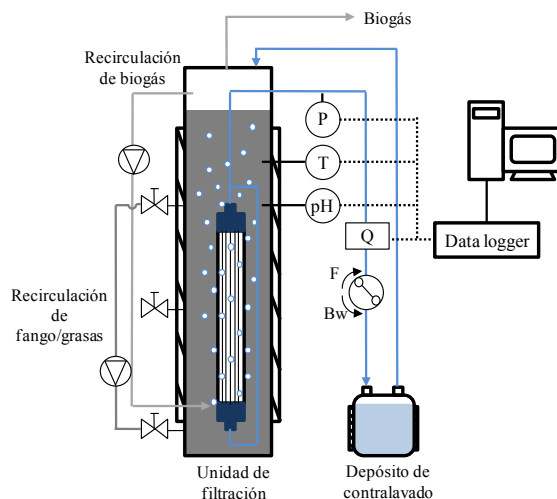


Fig. 2. Esquema de la unidad de filtración.

transmembrana, TMP, por medio de la ley de Darcy (ec. 1):

$$R = \frac{TMP}{\mu \cdot J} \left[\text{m}^{-1} \right] \quad (1)$$

Con el fin de determinar la compresibilidad de la torta y del ensuciamiento interno, se empleó la siguiente expresión (ec. 2):

$$R = R_0 \times TMP^n \quad (2)$$

siendo n el índice de compresibilidad.

2.2 Desarrollo experimental

La unidad de filtración trabajó en discontinuo, estudiando distintas proporciones fango/grasa con una relación S/X 0.25, 0.5, 0.65 y 1 expresada como $\text{g DQO}_{\text{grasa}}/\text{g SV}_{\text{fango}}$. Cada relación era estudiada durante 15 días, periodo fijado en base a los ensayos de biodegradabilidad llevados a cabo en el laboratorio de una mezcla fango/grasa con una relación S/X de 1, que indicaban que el sustrato sería consumido en ese periodo de tiempo para la relación más alta. Las velocidades de carga orgánica (conocidas por sus siglas en inglés OLR, Organic Loading Rate,) equivalentes para cada relación S/X desde la más pequeña hasta la más alta fueron: 1.6; 3.2; 4.7; y $6.3 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$. El proceso se iniciaba con la membrana de UF limpia, midiéndose la resistencia por el método del flujo crítico por pre-compresión (PCCF) antes de la adición de grasa y justo después, dejando tiempo suficiente para la completa mezcla fango/grasa. Cada dos días se aplicaba el PCCF para evaluar el ensuciamiento.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de la grasa y del fango con el que se realizaron los ensayos.

	ST (g/L)	SV (g/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)	DQOt (g/L)	DQOs (g/L)	AyG (g/L)	NKT (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	pH
Grasa			131.3	130	2036		310	129	86	6.4
Fango	10.8	6.3	7.7	6.2	7.6	1.1	0.5			

Llegado el último día de ensayo, la membrana era extraída, realizándose sobre ella una limpieza física intensa pasando agua a presión sobre su superficie. La eficacia de la limpieza se determinaba midiendo la resistencia mediante el PCCF y filtrando agua limpia. Tras ello, se realizaba una limpieza química sumergida (Submerged Chemical Cleaning, SCC) estática, sin ciclos de filtración, con una concentración de 1000 mg/L de hipoclorito sódico durante 24 horas (Ramos y col., 2014). Después se comprobaba la eficacia de la limpieza de la misma manera que para la limpieza física. De esta manera, se aseguraba que cada ensayo comenzara con la membrana en las mismas condiciones de limpieza, que fueron fijadas en resistencias a la filtración y contralavado de $0.6 \pm 0.01 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, resistencia de la membrana nueva en agua limpia.

Para las limpiezas físicas y químicas *ex situ* y la filtración en agua limpia, se empleó un montaje de laboratorio consistente en un tubo de metacrilato con un volumen útil de 25 L. Se utilizó una bomba peristáltica Watson Marlow 520 equipada con tubo de diámetro 6.4 mm para llevar a cabo los ciclos de contralavado y la filtración. El efluente se recogía en un depósito de 5 L y era retornado al tubo de metacrilato por recirculación, manteniendo el nivel en el mismo. Para los contralavados, el nivel se mantenía gracias a un rebosadero. Tanto el tubo de metacrilato como el depósito de efluente estaban termostatados a 35 °C. El caudal de la bomba, la temperatura y la presión de la membrana eran monitorizados por un registro de datos que permitía controlar los parámetros de proceso. Un módulo lógico ZEN 20 C (Omron) controlaba el proceso de PCCF (Ramos y col., 2014).

La grasa utilizada para los ensayos procedía de la parte superior de un tanque de almacenamiento del agua residual procedente de la línea de producción de snacks, donde se producía una flotación espontánea de la grasa. El fango de la unidad de filtración procedía de una etapa en la que la planta piloto AnMBR había estado trabajando de forma continuada. Para evitar cualquier interferencia de los sustratos remanentes en el fango, el fango de la unidad de filtración se dejó en descomposición endógena durante 15 días. La Tabla 1

recoge los parámetros físico-químicos de la fuente de grasa y del fango tras la descomposición endógena.

Para mantener un efecto tampón y evitar la acidificación del medio, en cada ensayo se añadía bicarbonato en proporción 5g/L *fango*. Para mantener una relación 100/0.5/0.1 en el agua residual, se añadieron a la misma ácido fosfórico como fuente de fósforo y urea como fuente de nitrógeno (Gerardi, 2003).

2.3 Método modificado de flujo crítico para la determinación de la resistencia

El método PCCF está basado en el método de flujo escalonado, aplicando flujos crecientes en cada etapa, junto con contralavados y etapas de relajación. Incorpora un periodo de precompresión, consistente en 1.75 veces el flujo correspondiente a cada etapa, se realiza al inicio de la misma, observando que los mejores resultados se obtienen para una duración de la misma de 60 s. Más información puede ser consultada en la referencia Diez y col, (2014).

La resistencia total a la filtración (R_T) determinada por este método permite separar la resistencia total en sus componentes como indica la ec. (3):

$$R_T = R_m + R_{pb} + R_{ef} + R_{rf} \quad (3)$$

Donde R_m es la resistencia debida a la membrana, R_{pb} , la resistencia irreversible interna debida al bloqueo de poros, R_{ef} , la resistencia debida al ensuciamiento externo irreversible, y R_{rf} , la resistencia al ensuciamiento reversible. R_{pb} y R_{ef} forman el ensuciamiento irreversible y son debidos a la formación de una capa de gel y a la obstrucción de los poros de la membrana (Diez y col., 2014). R_{rf} se debe a la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana que pueden ser retiradas por procesos físicos de limpieza como el contralavado, relajación y agitación por biogás. La TMP en el contralavado (TMP_{bw}) permite determinar la resistencia en el contralavado (R_{bw}) que puede definirse como indica la ec. (4):

$$R_{bw} = R_m + R_{pb} \quad (4)$$

Para los ensayos realizados en la unidad de filtración se emplearon 9 ciclos de filtración formados por 4 etapas cada uno: 50 s de relajación previa al contralavado (t_{ri}); 60 s de contralavado (t_{bw}); 50 s de relajación tras el contralavado (t_{rf}); 60 s de precompresión (t_{pc}); 4 min 50 s de filtración (t_f). Los flujos de filtración empleados en cada ciclo fueron: 3, 4.5, 6, 7, 8.5, 10, 12.5, 14.5, 15.5 L/m²·h. Para el contralavado, el flujo fue el doble del flujo de filtración utilizado en la etapa correspondiente.

Para comprobar la eficacia de las limpiezas físicas y químicas, se midió la resistencia mediante el método PCCF pero con sólo 5 ciclos, al trabajar con agua en vez de fango obteniendo resultados muy parecidos para cada flujo. Los flujos de contralavado coincidían con los de filtración y fueron: 4.5, 6.5, 8, 9.5, 10.5 L/m²·h. Los tiempos fueron iguales que para el método PCCF aplicado a la unidad de filtración.

Debido a la compresión de la torta se utilizó como resistencia de referencia la correspondiente al flujo de trabajo de la membrana en la unidad de filtración, 7.8 ± 0.2 L/m²·h.

2.4 Análisis físico-químicos de fango y efluente

Se tomaron muestras de fango y muestras de efluente 3 veces por semana. Los análisis realizados sobre las mismas fueron los siguientes de acuerdo con los protocolos indicados en *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2001):

- Fango: Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), Demanda química de oxígeno Total (DQO_t), Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO_s), Aceites y Grasas (AyG), Carbono Orgánico Total (COT).
- Efluente: DQO_t, AyG, Nitrógeno Total Kjeldahl (NKT), Nitrógeno Amoniacal (NH₄⁺), Fósforo Ortofosfato (PO₄³⁻), relación de alcalinidad, Alcalinidad Total (AT), TOC.

Durante el ensayo de S/X 1, se formaron unos sólidos blanquecinos de los que se determinaron ST, SV y AyG de la misma manera que para el fango. Con el objetivo de saber si se trataba de precipitados de ácidos grasos de cadena larga (LCFA), se analizaron según el método oficial AOAC 991.39 y fueron comparados con los ácidos grasos de la grasa usada como sustrato.

3 Resultados y discusión

3.1 Proceso biológico

El AnMBR mostró una buena calidad de efluente con una eficacia de eliminación de DQO de entre 95-98%, mostrando un comportamiento similar para cada una de las relaciones S/X estudiadas, salvo para S/X 1 donde se pudo observar una limitación en la actividad biológica debido a la formación de precipitados de LCFA (Figura 3). Gan y col. (2013) lograron una eliminación aproximada a la obtenida en este trabajo empleando un filtro anaerobio que trataba lixiviados con cargas orgánicas de hasta 8.7 g DQO/L·d.

La adición de distintas concentraciones de aceites y grasas no supuso el mismo incremento en la concentración de aceites y grasas del fango. Sólo para S/X 0.25 se logró alcanzar una concentración similar a la añadida, 234 frente 250 mg/L. La diferencia más importante entre la grasa añadida y la concentración de aceites y grasas alcanzada en el fango estuvo en el último caso estudiado, S/X 1. En este caso sólo se llega a alcanzar un 50% de la concentración añadida. El segundo día después de la entrada de grasa se observó que la muestra de fango contenía precipitados amarillos. Estos precipitados fueron analizados comprobándose que cerca del 90% era materia orgánica. El análisis de carbono inorgánico dio negativo a la presencia de carbonatos y bicarbonatos. La concentración de grasa en los precipitados tuvo un valor de 800 g/kg. El análisis de LCFA reveló que la composición era la misma que para la grasa usada como sustrato, encontrándose los mismos ácidos grasos y en similares concentraciones (Tabla 2).

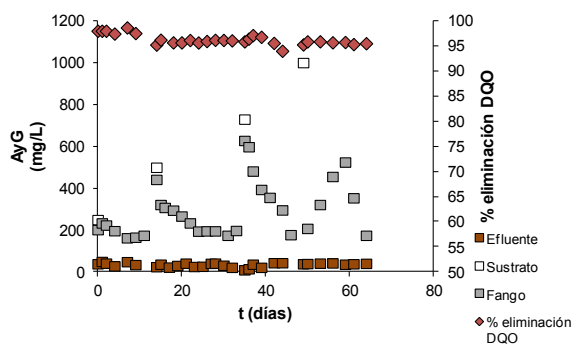


Fig. 3. Efecto de las distintas adiciones de grasa sobre los AyG del fango y efluente, así como la evolución en la eliminación de DQO.

Tabla 2. Relación LCFA encontrados en la grasa empleada como sustrato y los precipitados de grasa encontrados en la unidad de filtración.

LCFA	Concentración (mg/L)	
	Grasa sustrato	Grasa precipitada
Ác. mirístico (C14:0)	3	3.3
Ác. palmítico (C16:0)	157	177
Ác. esteárico (C18:0)	21	26.6
Ác. oleico (C18:1)	230	196
Ác. linoleico (C18:2)	159	141.6
Ác. araquídico (C20:0)	2.8	3.8

Dereli y col. (2014) observaron la formación de precipitados de LCFA con calcio y magnesio cuando se alimentaba un AnMBR con agua residual en la que al menos el 45% de la DQO se debía a lípidos. Pereira y col. (2005) detectaron el mismo efecto cuando se alimentaba un reactor EGSB con una corriente residual mezcla de oleato y palmitato, atribuyéndose el efecto del precipitado a la presencia de palmítico. En este sentido, Ferreira-Rolón y col. (2014) observaron pérdida de actividad metanogénica asociada a la presencia de calcio.

La formación de estos precipitados es la causa de que las concentraciones de AyG alcanzadas en el fango no coincidan con las concentraciones de AyG de la grasa añadida, reduciéndose su disponibilidad para ser degradadas por los microorganismos y también son la causa de que el comportamiento del fango sea distinto entre las 3 primeras concentraciones, donde se alcanza un máximo de AyG para luego descender hasta aproximadamente 175 mg/L, y la última, donde existía una limitación en la digestión de la grasa.

La Figura 4 muestra la evolución del pH en cada adición de grasa y la variación de la relación de alcalinidad de la misma. En este gráfico se recogen las adiciones de grasa como su equivalente en OLR. En cada adición, el pH descendió unas décimas como resultado del proceso de digestión de la grasa. El pH se mostró más sensible en la primera adición, pero se mantuvo en niveles adecuados para el proceso biológico, 7.3. En cada adición posterior el efecto sobre el pH fue menor, de tal manera que en la última adición se ve una recuperación del pH tras la adición de la grasa manteniéndose entre 7.7 y 7.9. La adición de alcalinidad en forma de bicarbonato en cada adición de grasa permitió que la alcalinidad del sistema no bajara de 3000 mg CaCO₃/L y subiera continuamente a lo largo del proceso hasta terminar

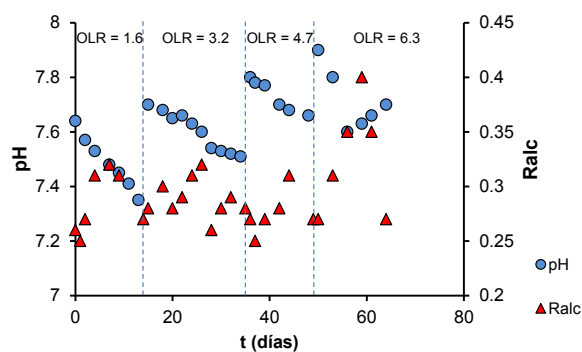


Fig. 4. Evolución del pH y la relación de alcalinidad frente los OLR estudiados.

en 4180 mg CaCO₃/L, reduciendo así el efecto de los ácidos de digestión sobre el pH del fango. La relación de alcalinidad se mantuvo en torno a 0.3 a lo largo de los ensayos, y sólo se vio afectado para OLR de 6.3, subiendo hasta 0.4 por la acumulación de ácidos grasos volátiles (Figura 4).

3.2 Proceso de filtración

3.2.1. Comparación de perfiles de presión sin y con pre-compresión

En la puesta a punto del método de medida de resistencia *ex situ* realizado para determinar la eficacia de las limpiezas químicas en el laboratorio se comprobó cómo, incluso empleando agua de grifo la TMP aumenta a lo largo de la filtración, de un modo progresivo durante los primeros minutos y de un modo uniforme a continuación. Los perfiles de presión tenían diferente tendencia cuando los flujos empleados iban en aumento o cuando los flujos eran decrecientes. La Figura 5 muestra perfiles de TMP cuando se aplican ciclos de filtración continuos empleando flujos de filtración crecientes al principio, 20.3 y 33.5 L/m²-h, y decrecientes después. Se puede ver como el gradiente de presión en el primer ciclo es de 2.4 mbar/min, mientras que en el segundo es de 3.6 mbar/min. En cambio, cuando el flujo disminuye de nuevo el perfil de TMP es plano. Así se pone de manifiesto el efecto que el aumento de flujo produce en la compresión de la torta adherida a la superficie de la membrana. Una compresión empleando un flujo superior al de medida, comprime todo el material estabilizando el perfil de presión, eliminando el efecto de la compresión del ensuciamiento irreversible sobre la velocidad de ensuciamiento. La TMP alcanzada por el primer ciclo de filtración fue de 89 mbar, coincidiendo con el valor constante de TMP correspondiente al último

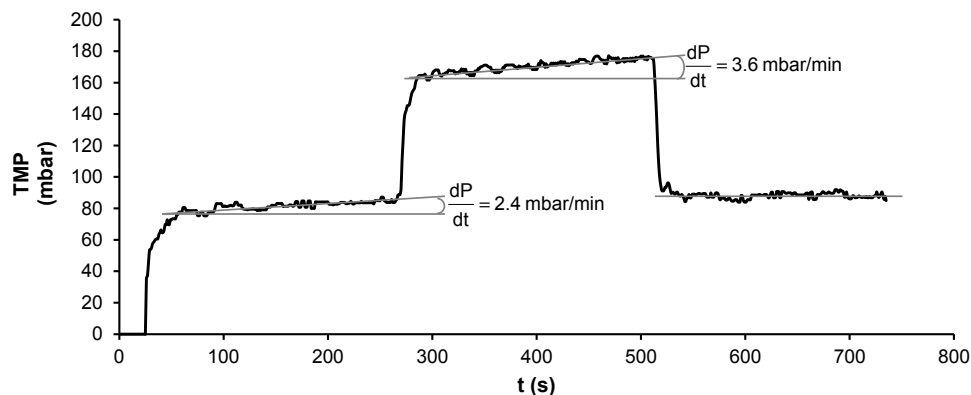


Fig. 5. Perfiles de TMP utilizando ciclos de filtración continuos empleando dos flujos en sentido creciente, 20.3 y 33.5 L/m²·h, repitiendo después el flujo inicial.

ciclo de filtración, ambos realizados al mismo flujo de filtración. El efecto de descompresión observado tras volver al flujo de trabajo después de trabajar a flujos superiores, ha sido descrito por diversos autores como McCarthy y col. (2002) que comprobaron como la compresión de la torta provocada por células de levadura desaparecía al reducir la presión de trabajo.

Se consideró que el modo de obtener lecturas de TMP precisas en un corto periodo de tiempo es acelerar el proceso de compresión mediante una etapa de compresión, comprobando como la descompresión permite regresar a la presión correspondiente al flujo de un modo rápido, con independencia del flujo de precompresión y del tiempo.

Estas observaciones se trasladaron a las medidas de los perfiles de presión *in situ*, donde al fenómeno de compresión se suma otro más importante: el ensuciamiento reversible. Se consideró que las etapas de precompresión permitirían anular el efecto de la compresión progresiva con lo que el aumento posterior correspondería al ensuciamiento.

La posibilidad de realizar los experimentos *in situ* y el interés de determinar el flujo crítico, llevó a continuar la experimentación de la puesta a punto del método en un MBR escala piloto-laboratorio compuesto por un reactor de nitrificación y desnitrificación equipado con una membrana de MF de 2 m² (Diez y col., 2014). Los experimentos realizados en la unidad de filtración del AnMBR piloto fueron de aplicación del método.

3.2.2. Aplicación del método PCCF en la planta piloto AnMBR

3.2.2.1. Estudio del proceso de filtración durante los ensayos en discontinuo con aceites y grasas

Durante el ensayo en discontinuo, los flujos críticos efectuados *in situ* en la planta piloto no mostraron diferencias importantes para las distintas concentraciones de grasa estudiadas. En todos los casos se observó un aumento de R_T durante cada ensayo, mostrando un efecto de acumulación del ensuciamiento externo, siendo el ensuciamiento cada vez más compresible. Para R_{bw} se observó un comportamiento similar, llamando la atención la alta compresibilidad del ensuciamiento por bloqueo de poro desde el inicio de los ensayos, con una membrana limpia recién instalada en la planta, superior incluso que la compresibilidad del ensuciamiento externo al final de los ensayos. Tras una limpieza de las líneas de filtración realizada al final de los ensayos se comprobó cómo los valores de resistencia en el contralavado se encontraban afectados por el ensuciamiento de la línea, y por lo tanto los datos de R_{bw} determinados a lo largo de las experiencias no fueron considerados. En la Figura 6 se puede observar el efecto de la limpieza de las líneas sobre R_{bw} . Para el flujo de trabajo, R_{bw} bajó de 1.57 a $0.81 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, y la compresibilidad bajó de 0.36 a 0.02. Se aprecia también un efecto sobre R_T , valor que se reduce de 1.23 a $1.03 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, sin afectar a la compresibilidad, cuyo valor se mantiene en torno a 0.30.

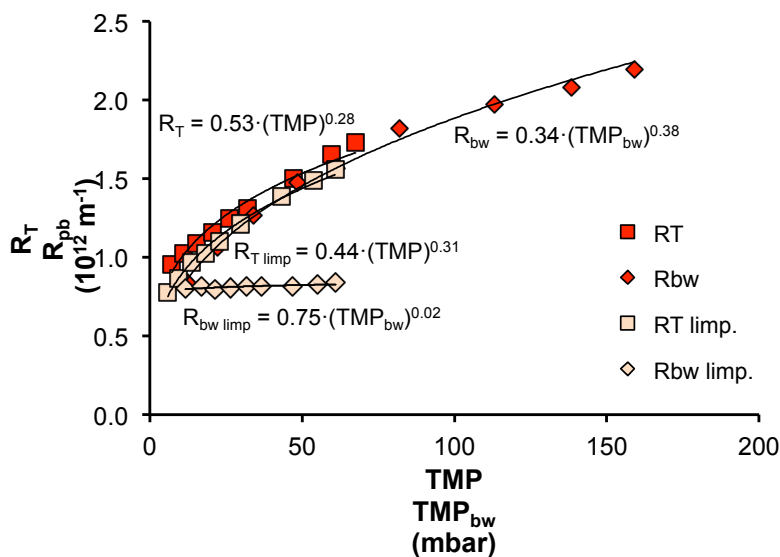


Fig. 6. Comparativa entre R_T y R_{bw} antes y después de la limpieza de las líneas de filtración, siendo $R_{Tlimp.}$ y $R_{bwlimp.}$ las resistencias tras la limpieza.

Tabla 3. Flujo crítico y R_T para el flujo de operación aplicando el método PCCF a las distintas relaciones S/X ensayadas, así como la compresibilidad final y la velocidad de ensuciamiento.

S/X ($\frac{gDQO}{gSV}$)	Flujo crítico (L/m ² ·h)		R_T ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)		Compresibilidad final	Velocidad de ensuciamiento (mbar/d)
	Inicial	Final	Inicial	Final		
0.25	11.2	9.63	1.35	1.98	0.33	0.79
0.5	11.4	9.69	1.23	2.00	0.34	0.82
0.65	10.7	9.65	1.15	2.05	0.34	0.81
1	10.5	9.35	1.20	2.48	0.35	1.26

La Tabla 3 recoge los flujos críticos, R_T , compresibilidades y velocidades de ensuciamiento para el módulo de UF para cada ensayo. Tras la adición de grasa y una vez homogenizado todo el contenido de la unidad de filtración, los valores de R_T determinados por PCCF *in situ* fueron de $1.25 \pm 0.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, con unos factores de compresibilidad de 0.27 ± 0.02 .

Al final de los ensayos y previo a la limpieza de la membrana la R_T para las adiciones de S/X 0.25, 0.5 y 0.65 se mantuvo en torno a $2 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. El mayor valor de R_T fue alcanzado para S/X 1, con un valor de $2.48 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, lo que supuso un incremento en la resistencia del 52%, en comparación con las otras relaciones S/X, donde el incremento fue de un 40%. La velocidad de ensuciamiento se mantuvo en torno a

0.8 mbar/d salvo para S/X 1, donde su valor ascendió a 1.26 mbar/d. El factor de compresibilidad para todas las relaciones S/X fue de 0.34 ± 0.01 . Salahi y col. (2010) comprobaron que, en la filtración de agua residual con aceites y grasas con una concentración de hasta 78 mg/L, realizada con una membrana de UF en un proceso de filtración tangencial, la formación de torta era uno de los principales responsables del ensuciamiento. Zhang y col. (2007) mantuvieron un flujo constante entre 5 y 10 L/m²·h, similar al recogido en este trabajo, para un AnMBR equipado con membranas tubulares de UF, trabajando durante 135 días en el tratamiento de purines de cerdo sin realizar ninguna limpieza química, pero alcanzando un resistencia final de $60 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

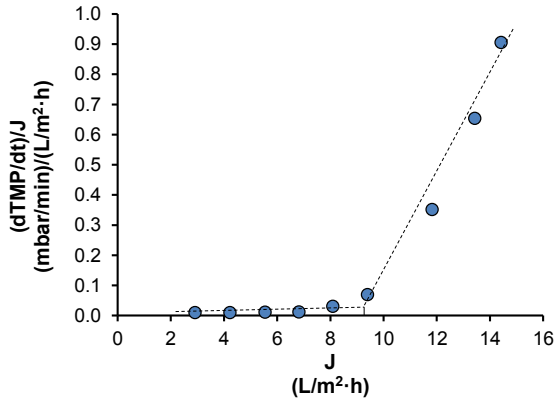


Fig. 7. Flujo crítico determinado por el método PCCF al final del ensayo correspondiente a la relación S/X 1. El flujo crítico fue de 9.35 L/m²·h.

El efecto de las distintas relaciones S/X ensayadas sobre el flujo crítico fue similar a lo largo de la experiencia. El valor de flujo crítico al inicio de cada ensayo se mantuvo entre 10.57 y 11.50 L/m²·h, y fue reducido en todos los casos hasta valores comprendidos entre 9.35 y 9.69 L/m²·h valores por encima del flujo de filtración al que la membrana trabajaba. La Figura 7 muestra un gráfico que recoge (dTMP/dt)/J frente a J determinado por el método PCCF al final del ensayo correspondiente para la relación S/X 1, obteniendo así el flujo crítico. Tran y col. (2013) comprobaron que para mantener un buen funcionamiento de membranas de UF de fibra hueca en un AnMBR compuesto por un reactor UASB tratando agua residual doméstica artificial, se debía trabajar a flujos bajos del orden de 5 L/m²·h con el fin de reducir el ensuciamiento.

Para las limpiezas físicas y químicas, el comportamiento fue muy similar en todos los casos. La Figura 8 refleja un proceso de limpieza representativo del periodo de estudio. La limpieza física logra reducir la resistencia total un 67-70% eliminando el efecto debido a la compresibilidad, cuyo valor se redujo por debajo de 0.04. La limpieza física externa mostró que la resistencia al contralavado fue de $0.9 \pm 0.03 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, sin mostrar compresibilidad, 0.02 ± 0.01 , lo que implica que apenas hay resistencia irreversible al contralavado. La limpieza química permitió recuperar la membrana hasta valores cercanos a $0.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, eliminando la práctica totalidad del ensuciamiento (cercano al 99%) y preparando la membrana para el siguiente ensayo. Mota y col. (2013) lograron eliminar hasta un 98% de la resistencia externa por lavado con agua a presión de membranas de MF de fibra hueca pertenecientes a un

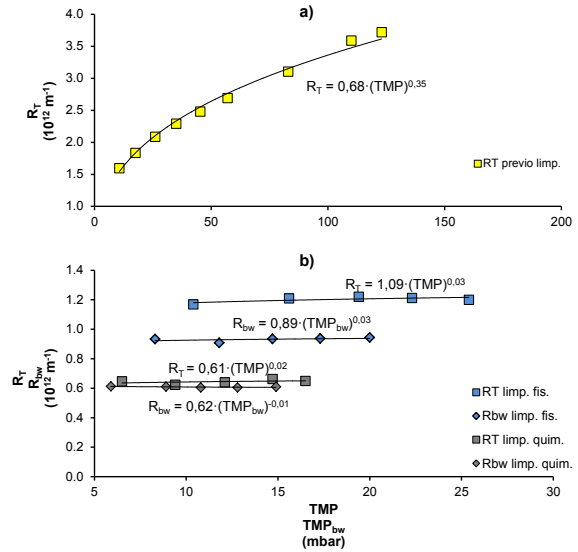


Fig. 8. Relación entre los estados de la membrana UF tras el ensayo S/X 1 a) antes de la limpieza física y b) después de una limpieza física y una limpieza química.

AnMBR de dos etapas, acidificación-metanogénesis, alimentado con melazas. Para recuperar el flujo en un AnMBR que trataba lixiviado de vertedero, Zayen y col. (2010) aplicaron cada dos ciclos de filtración una limpieza química sumergida que constaba de dos etapas de 1 hora cada una, la primera con NaOH y la segunda con bisulfito sódico.

Los valores de la resistencia total a la filtración indicados por el registro en línea de la unidad de filtración fueron un 15% superior a los indicados por el PCCF debido a que se incluyó el ensuciamiento reversible.

Conclusiones

El PCCF ha probado ser útil para determinar el flujo crítico y los distintos tipos de ensuciamiento de una membrana de UF instalada en una unidad de filtración con fango que recibe distintas concentraciones de grasa. Facilita el tratamiento de datos al eliminar la incertidumbre que existe en los primeros minutos de un perfil de TMP obtenido a un determinado flujo sin precompresión. El PCCF ha puesto de manifiesto que concentraciones de aceites y grasas por encima de 250 mg/L en la unidad de filtración incrementa la resistencia total de filtración en hasta un 40%, y para concentraciones de 1 g/L en hasta un 52%. Las eficacias de las limpiezas físicas y químicas han podido ser evaluadas con el método

PCCF y comparadas entre sí, permitiendo diferenciar entre ensuciamiento interno y ensuciamiento externo irreversible. También ha permitido detectar problemas como el estado de ensuciamiento de las líneas de filtración y el estado del efluente.

Existe una parte de la grasa añadida que precipita en forma de complejos de minerales y LCFA, reduciendo la disponibilidad del sustrato para la biomasa. Esto se hace más evidente trabajando con grandes concentraciones de aceites y grasas, como por ejemplo 1 g/L.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero suministrado por la Junta de Castilla y León (Ref. BU194A11-2) y la inestimable colaboración de Pepsico Iberia (Acuerdo específico 12.1.12) y la concesión del proyecto LIFE ENV/ES/000779 para la demostración de esta tecnología. C. Ramos agradece, además, a la Junta de Castilla y León y el Fondo Social Europeo (ORDEN EDU/1867/2009) por apoyar esta investigación.

Nomenclatura

R	resistencia hidráulica, m^{-1}
TMP	presión transmembrana, bar
J	densidad de flujo, $L m^{-2} h^{-1}$
R_T	resistencia hidráulica total, m^{-1}
R_m	resistencia hidráulica debida a la membrana, m^{-1}
R_{pb}	resistencia irreversible interna debida al bloqueo de poros, m^{-1}
R_{ef}	resistencia debida al ensuciamiento externo irreversible, m^{-1}
R_{rf}	resistencia debida al ensuciamiento reversible, m^{-1}
R_{bw}	resistencia hidráulica en el contralavado, m^{-1}
<i>Símbolos griegos</i>	
μ	viscosidad dinámica, $kg m^{-1} s^{-1}$

References

AOAC Official Method 991.39 Fatty acids in Encapsulated Fish Oils and Fish Oil Methyl and Ethyl Esters, Gas chromatographic method.

APHA. (2001). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition, APHA, WEF, Washington D. C.

Bacchin, P., Aimar, P. y Field, R. (2006). Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science* 281, 42 - 69.

Cui, J., Zhang, X., Liu, H., Liu, S. y Yeung, K. (2008). Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. *Journal of Membrane Science* 325, 420-426.

Dereli, R., Van der Zee, F., Hefferman, B., Grelot, A. y Van Lier, J. (2014). Effect of sludge retention time on the biological performance of anaerobic membrane bioreactors treating corn-to-ethanol thin stillage with high lipid content. *Water Research* 49, 453-464.

Dereli, R., Garnier, C., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., van der Zee, F. y van Lier, J. (2012). Potential of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewater. *Bioresource Technology* 122, 160 - 170.

Diez, V., Ramos, C. y Cabezas, J. (2012). Treating wastewater with high oil and grease content using an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR). Filtration and cleaning assays. *Water Science and Technology* 65, 1847-1853.

Diez, V., Ezquerro, D., Cabezas, J., García, A. y Ramos, C. (2014). A modified method for evaluation of critical flux, fouling rate and *in situ* determination of resistance and compressibility in MBR under different fouling conditions. *Journal of Membrane Science* 453, 1-11.

Ebrahimi, M., Willershausen, D., Ashaghi, K., Engel, L., Placido, L., Mund, P., Bolduan, P. y Czemak, P. (2010). Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination* 250, 991-996.

Ferreira-Rolón, A., Ramírez.Romero, G. y Ramírez-Vives, F. (2014). Aumento de la actividad metanogénica en lodos granulares, precipitando calcio en el nejayote mediante el burbujeo de CO₂. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 517-525.

Field, R., Wu, D., Howell, J. y Gupta, B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* 100, 259 - 272.

- Field, R., Graeme, K. y Pearce, G. (2011). Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 164, 38-44.
- Gan, J., Montañó, G., Fajardo, C., Meraz, M. y Castilla, P. (2013). Anaerobic co-treatment of leachates produced in a biodegradable urban solid waste composting plant in Mexico city. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12, 541-551.
- Gerardi, M. (2003). *The microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons. Inc, Hoboken, New Jersey.
- Guglielmi, G., Saroj, D., Chiarani, D. y Andreottola, G. (2007). Sub-critical fouling in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: experimental investigation and mathematical modeling. *Water Research* 41, 3903 - 3914.
- Hua, F., Tsang, Y., Wang, Y., Chan, S., Chua, H. y Sin, S. (2007). Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 128, 169-175.
- Jeison, D. y van Lier, J. (2007). Cake formation and consolidation: main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) treating acidified wastewaters. *Separation and Purification Technology* 56, 71-78.
- Judd, S. (2011). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Treatment*. 2nd ed., Elsevier, Oxford.
- Le-Clech, P., Jefferson, B. y Judd, S. (2003). Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218, 117 - 129.
- McCarthy, A., Walsh, P. y Foley, G. (2002). Characterizing the packing and dead-end filter cake compressibility of the polymorphic yeast *Kluyveromyces marxianus* var. *marxianus* NRRLy2415. *Journal of Membrane Science* 198, 87-94.
- Mohmmadi, T., Kazemimoghadam, M. y Saadabadi, M. (2003). Modeling of membrane fouling and decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. *Desalination* 157, 369-375.
- Mota, V., Santos, F. y Amaral, M. (2013). Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: assessment on biological activity and filtration performance. *Bioresource Technology* 146, 494-503.
- Pereira, M., Pires, O., Mota, M. y Alves, M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering* 92, 15-23.
- Ramos, C., Zecchino, F., Ezquerro, D. y Diez, V. (2014). Chemical cleaning of membranes from an anaerobic membrane bioreactor treating food industry wastewater. *Journal of Membrane Science* 458, 179-188.
- Robles, A., Ruano, M., Ribes, J., Seco, A. y Ferrer, J. (2013). Mathematical modeling of filtration in submerged anaerobic MBRs (SANMBRs): long-term validation. *Journal of Membrane Science* 446, 303-309.
- Salahi, A., Abbasi, M. y Mohammadi, T. (2010). Permeate flux decline during UF of oily wastewater: experimental and modeling. *Desalination* 251, 153-160.
- Tran, T., Stuetz, R., Chen, V. y Le-Clech, P. (2013). Advanced characterization of fouling in membrane coupled with upflow anaerobic sludge blanket process. *Environmental Technology* 34, 2799-2807.
- Ventura-Cruz, S., Fall, C. y Esparza-Soto, M. (2013). Caracterización de la materia orgánica en el efluente de un reactor nitrificante utilizando espectroscopía de fluorescencia. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 279-289.
- Wu, B., Kitade, T., Chong, T., Uemura, T. y Fane, A. (2012). Role of initially formed cake layers on limiting membrane fouling in membrane bioreactors. *Bioresource Technology* 118, 589-593.
- Zayen, A., Mnif, S., Aloui, F., Fki, F., Loukil, S., Bouaziz, M. y Sayadi, S. (2010). Anaerobic membrane bioreactor for the treatment of

leachates from Jebel Chakir discharge in Tunisia. *Journal of Hazardous Materials* 117, 918-923.

Zhang, J., Padmasiri, S., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L. y Morgenroth, E. (2007). Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor.

Desalination 207, 153-166.

Zsirai, T., Buzatu, P., Aerts, P. y Judd, S. (2012). Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor. *Water Research* 46, 4499 - 4507.