

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y GEOGRAFÍA
ESCUELA DE CIENCIAS DEL MAR

Determinación del porcentaje de remoción de amonio a través de un sistema de nanofiltración en agua dulce.

Proyecto para optar al título de Ingeniero Acuicultor

por

Ximena Paola Palacios Tapia

Valparaíso

2017

Comité de Titulación:

Profesor Guía : Dr. Felipe Hurtado Ferreira.

Profesora : Dra. María Isabel Toledo Donoso.

Profesor : Sr. Guillermo Martínez Gonzalez.

AUTORIZACIÓN DE USO

Al presentar este Proyecto como último requisito para la obtención del título de Ingeniero Acuicultor, autorizo a la biblioteca de la Escuela de Ciencias del Mar de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, para que disponga libremente de ella. Autorizo además reproducciones parciales o totales de este Proyecto sólo con fines académicos.

Ximena Paola Palacios Tapia

DEDICATORIA

A mis padres Luisa y Héctor, por enseñarme que lo más importante en la vida es la dedicación, cariño y el empeño que uno dedique a los proyectos de vida.

A mi hermana Paz, por su ayuda incondicional y de quien me siento orgullosa por la lucha tenaz que ha tenido para lograr sus metas

AGRADECIMIENTOS

El amor recibido, la dedicación y la paciencia con la que cada día se preocupaban mis padres, por mi avance y desarrollo de esta tesis, es simplemente único y se refleja en la vida de un hijo.

Gracias a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas, por siempre desear y anhelar lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante mi vida.

Gracias a mi hermana, aunque la mayoría de las veces parece que estuviéramos en una batalla, hay momentos en los que la guerra cesa y nos unimos para lograr nuestros objetivos. Gracias por no solo ayudarme a concluir esta tesis, sino por todos los momentos lindos que pasamos en el proceso.

A los profesores de la comisión, María Isabel Toledo y Guillermo Martínez, por el tiempo dedicado para revisar esta tesis, y en especial a mi profesor guía Felipe Hurtado, que sin su ayuda y conocimientos no hubiese sido posible realizar este proyecto.

Gracias a mis amigos, por su motivación y apoyo incondicional para terminar este proceso. En especial a Daniela, Marcelo, Sergio, Christopher y Felipe.

Gracias a la vida por este nuevo triunfo, gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDOS

INDICE DE FIGURAS.....	VIII
INDICE DE TABLAS	X
GLOSARIO DE TÉRMINOS	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo general	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. ANTECEDENTES.....	4
3.1. Sistemas de recirculación en la acuicultura	4
3.2. Remoción de compuestos nitrogenados en SRA	5
3.3. Parámetros de calidad de agua en SRA	5
3.4. Principios en los procesos de membrana	8
3.5. Procesos de membrana de nanofiltración (NF)	13
3.6. Factores que influyen en el rechazo de solutos en procesos de nanofiltración	14
3.7. Tecnología de membranas aplicadas en la acuicultura	20
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
4.1. Elaboración de agua dulce	23
4.2. Módulo de filtración	24
4.3. Procedimiento experimental	25
4.4. Equipos utilizados en la experiencia	30
4.5. Análisis estadístico	35
4.6. Membrana NF99HF	35
5. RESULTADOS.....	36
5.1. Etapa I: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Soft	36
5.2. Etapa II: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Hard	39
5.3. Otros parámetros de exclusión	43
6. DISCUSIÓN	46
7. CONCLUSIONES	49
8. REFERENCIAS.....	51
9. ANEXOS	57

9.1.	Etapa I: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Soft	57
9.2.	Etapa II: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Hard	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Componentes de un sistema de recirculación	4
Figura 2: Representación esquemática de un proceso de separación por membrana.	9
Figura 3: Potencial zeta (mV) en función del pH para la membrana NF99HF	15
Figura 4: Representación del modelo ADS-AMF. Interfaz capa activa/alimentación con la sal NaCl y pH ácido. Sitios hidrofóbicos (RH) y los hidrofílicos (R1H): no protonado (R1-), protonado (R1H2+) y no cargados (R1H).....	16
Figura 5. Representación del efecto Donnan en membrana cargada negativamente	17
Fig. 6. Representación ideal de la exclusión Dieléctrica en un poro, se puede observar: anión repelido (A), catión repelido (B), iones solvatados con orientación aleatoria (C) y ion solvatado orientado según polarización (D)	18
Figura 7: Esquema módulo de filtración.	25
Figura 8: Fotómetro multiparamétrico HACH DR 3900.	30
Figura 9: Medidor portátil SPER SCIENTIFIC.	32
Figura 10: Multiparamétrico HQ440d multi.	33
Figura 11: KIT HACH dureza total y calcio.	34
Figura 12: Flux de permeado en concentración baja (A) y alta (B) de TAN, para aguas Soft.	36
Figura 13: Porcentaje de remoción de TAN en concentraciones bajas y altas en aguas Soft.	37
Figura 14: Comparación del porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Soft, en concentración baja (A) y alta (B) de TAN.	39
Figura 15: Flux de permeado en concentración baja (A) y alta (B) de TAN, para aguas Hard	40
Figura 16: Porcentaje de remoción de TAN en concentraciones bajas y altas en aguas Hard	41
Figura 17: Comparación del porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Hard, en concentración baja (A) y alta (B) de TAN.	43
Figura 18: Porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en función del peso molecular (A y C) y radio Stokes (B y D) en concentración baja (A y B) y alta (C y D). Etapa I.....	44

Figura 19: Porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en función del peso molecular (A y C) y radio Stokes (B y D) en concentración baja (A y B) y alta (C y D). Etapa II.	45
Figura 20: Test de Tukey para la comparación del R-TAN entre concentración CB y CA. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	57
Figura 21: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A y B) y CA (C y D), en función de la PTM.	59
Figura 22: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A, B y C) y CA (D, F y G), en función de la PTM.	61
Figura 23: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CB, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	62
Figura 24: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CA, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	63
Figura 25: Test de Tukey para la comparación del R-TAN entre concentración CB y CA. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	64
Figura 26: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A y B) y CA (C y D), en función de la PTM.	66
Figura 27: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A, B y C) y CA (D, F y G), en función de la PTM.	68
Figura 28: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CB, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	69
Figura 29: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CA, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).	70

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Promedio anual (\pm SD) de concentración de compuestos nitrogenados y oxígeno, temperatura y pH en tres pisciculturas de Chile.	7
Tabla 2. Composición recomendada para elaboración de agua dulce estándar.....	7
Tabla 3: Características principales de los procesos de membrana clásicos en la industria	12
Tabla 4. Características físicas de algunos iones en solución acuosa.	22
Tabla 5. Clasificación de agua de acuerdo al nivel de dureza	23
Tabla 6. Composición recomendada para la elaboración de agua dulce estándar	24
Tabla 8: Presiones de trabajo utilizadas durante la experiencia.	28
Tabla 7. Composición recomendada para la elaboración de agua dulce estándar.....	35
Tabla 9: Resumen porcentaje de remoción en agua Soft, en concentración baja (CB) y alta (CA).	38
Tabla 10: Resumen porcentaje de remoción en agua Hard, en concentración baja (CB) y alta (CA).	42
Tabla 11: Valor P (ANOVA) entre concentraciones CB y CA, para la remoción de TAN en cada PTM.....	57
Tabla 12: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración CB y CA, en función de la PTM.	57
Tabla 13: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración CB y CA en cada PTM.	58
Tabla 14: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM.	59
Tabla 15: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM.	59
Tabla 16: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración CB y CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	61
Tabla 17: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CB, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	61
Tabla 18: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	62
Tabla 19: Valor P (ANOVA) entre concentraciones CB y CA, para la remoción de TAN en cada PTM.....	64

Tabla 20: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración CB y CA, en función de la PTM.	64
Tabla 21: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración CB y CA en cada PTM.	65
Tabla 22: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM.	66
Tabla 23: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM.	66
Tabla 24: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración CB y CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	68
Tabla 25: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CB, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	68
Tabla 26: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.	69

GLOSARIO DE TÉRMINOS

μS	Micro siemens, unidad de conductividad.
μm	Micrómetro, unidad de longitud.
%R	Porcentaje de remoción.
°C	Grados Celsius, unidad de temperatura.
ANOVA	Analysis of variance, análisis de varianza.
Bar	Unidad de presión.
Ca	Concentración alta.
Cb	Concentración baja.
CD	Constante dieléctrica.
Concentrado	Agua resultante que acumula los iones rechazados por una membrana en nanofiltración.
Da	Dalton, unidad de masa que se define como la doceava parte de la masa de un átomo, neutro y no enlazado de carbono.
g/mol	Gramos partido mol, masa molar de una sustancia.
HP	Horsepower, unidad de potencia.
J	Flux, cantidad de flujo que pasa por unidad de área.
kWH	Kilovatio hora, unidad de energía.
mV	Mili volts, unidad de potencia.
mg/L	Mili gramo por litro, unidad de concentración.
MF	Microfiltración.
mL	Mililitro, unidad de volumen.
MW	Molecular weight, peso molecular.
MWCO	Molecular weight cut-off, corte de peso molecular.
NF	Nanofiltración.
NF99HF	Membrana de nanofiltración utilizada en el presente estudio.
nm	Nanómetro, unidad de longitud.
OI	Osmosis inversa.
p/p	% peso-peso.
Pa	Pascal, unidad de presión.

PA	Poliamida.
Permeado	Agua resultante luego de ser filtrada por una membrana en nanofiltración.
PIE	Punto isoeléctrico.
PM	Peso molecular.
ppm	Partes por millón, unidad para medir concentración.
PSA	Polietersulfona.
PSF	Polisulfona.
PTM	Presión transmembrana, comprende la presión que se genera en un sistema de proceso de membrana, y se calcula como el promedio entre la presión de entrada al sistema y la presión de salida de este.
RAS	Recirculating aquaculture systems, sistema de recirculación para la acuicultura.
Rm	Resistencia mecánica de una membrana.
Rs	Radio Stokes.
RTAN	Remoción de TAN.
SD	Estándar deviation, desviación estándar.
SRA	Sistema de recirculación para la acuicultura.
TAN	Total ammonia nitrogen, nitrógeno amoniacal total.
UF	Ultrafiltración.

1. INTRODUCCIÓN

La acuicultura, es una actividad joven e innovadora con altas tasas de crecimiento y perspectivas de producción seguras. Sin embargo la falta de espacio, nuevos sitios y limitada disponibilidad de agua dulce, son considerados como los principales obstáculos para una mayor expansión de los sistemas de acuicultura (Badiola *et al.*, 2012).

El futuro de la producción de especies hidrobiológicas, requiere el uso de agua tan económico como sea posible, rehusándola y eliminando a su vez, residuos que puedan afectar el crecimiento y desarrollo de los peces, para de esta manera satisfacer la alta demanda proteica de productos marinos (Timmons *et al.*, 2002).

Una de estas alternativas son los sistemas de recirculación para la acuicultura (SRA), tecnología que permite el cultivo de especies a mayor intensidad, el ambiente es totalmente controlado, las especies se crían en diferentes unidades de cultivo dando las condiciones más seguras posibles. El agua circula a través del sistema, y solamente un pequeño porcentaje del agua es reemplazado diariamente (Timmons, 2007).

Sin embargo, para que un SRA logre una operación con éxito, debe contar con un sistema de tratamiento de agua que sea capaz de eliminar de forma continua y eficiente los productos de desecho producidos por el proceso de cultivo, antes de que éstos puedan tener un efecto perjudicial sobre los parámetros de calidad de agua que se requieren y en consecuencia afectar a los organismos en cultivo (Dolan *et al.*, 2013). Dentro de estos parámetros se encuentran los compuestos nitrogenados, como el amoniaco o amonio no ionizado, el cual es producido por el metabolismo en el animal, por la ingesta de alimento y debido a su alta toxicidad, es una de las principales moléculas a remover (Wheaton *et al.*; 1991)

En el tratamiento de aguas en general, los compuestos nitrogenados pueden ser tratados a través de procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación, de aireación, de intercambio iónico y de procesos de membranas. Sin embargo, hoy en día, sólo se emplean los primeros, es decir, tratamientos biológicos (Hurtado, 2010).

La biofiltración, puede ser en gran medida efectiva para controlar el amoníaco, este proceso depende exclusivamente de dos grupos de bacterias autótrofas que colectivamente participan y ejecutan la nitrificación (Chen *et al.*, 2006). En los biofiltros, las bacterias nitrificantes normalmente coexisten con microorganismos heterótrofos como bacterias heterótrofas, protozoos y micrometazoos que metabolizan biológicamente compuestos orgánicos degradables (Davidson *et al.*, 2008). Las bacterias heterótrofas, crecen significativamente más rápido que las bacterias nitrificante y prevalecen por sobre las bacterias nitrificantes, compitiendo por espacio y oxígeno en los biofiltros. Por este motivo, es imperativo que la fuente de agua para los biofiltros sea mantenida tan limpia como sea posible con la mínima concentración de sólidos totales (Wheaton, 1985). En este sentido, la capacidad de remoción de amoníaco de los biofiltros es ampliamente dependiente de la superficie total disponible para el desarrollo de las bacterias nitrificantes. Por lo que, para mantener una máxima eficiencia, el medio de soporte usado debe balancear una alta superficie específica con una fracción de hueco (depende de cada tipo de biofiltro), suficiente para un adecuado comportamiento hidráulico. Por tal motivo, estos biofiltros deben ser cuidadosamente diseñados para evitar la limitación por oxígeno o la carga excesiva de sólidos, la alta demanda bioquímica de oxígeno o amoníaco (Rusten *et al.*, 1998).

Por lo anterior, es que la tecnologías de membranas de filtración, se convierte en una opción para la remoción de compuestos nitrogenados. Sin embargo, los estudios de filtración mediante membranas en el área de la acuicultura son escasos. El presente estudio pretender contribuir a la falta de información en el área de la acuicultura, mediante la utilización de la membrana NF99HF, a través de procesos de nanofiltración para la remoción de TAN bajo distintas condiciones de operación, debido a que los resultados obtenidos por esta membrana mostraron mayores flux de permeado bajo las condiciones de operación, esto comparado con estudios realizados con otras membranas comerciales de nanofiltración.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Evaluar la factibilidad de remoción de TAN de la membrana NF99HF, a través de un proceso de nanofiltración, bajo diferentes condiciones de operación en agua dulce.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar el porcentaje de remoción de TAN, en aguas Soft y Hard, en concentraciones bajas y altas, a distintas presiones de trabajo.
- Determinar el porcentaje de remoción de cationes y aniones presentes en aguas Soft y Hard, a distintas concentraciones de TAN y presiones de trabajo.

3. ANTECEDENTES

3.1. Sistemas de recirculación en la acuicultura

La falta de espacio, nuevos sitios, limitada disponibilidad de agua dulce y la preocupación por la contaminación, son considerados como los principales obstáculos para una mayor expansión de los sistemas de acuicultura (Badiola *et al.*, 2012).

Los principales países productores: Reino Unido, Irlanda, Italia (Badiola *et al.*, 2012; Eurostat, 2010) y Noruega (Badiola *et al.*, 2012; Eurostat, 2011; Bellona- AquaWeb, 2009) han promovido los sistemas acuícolas de recirculación (SRA) como una de las posibles soluciones para aumentar el desarrollo de la acuicultura (Badiola *et al.*, 2012), ya que por medio de la reutilización del agua previamente tratada, se utiliza menos del 10% del agua requerida que en una producción convencional (Jiménez, 2012).

Los SRA son un conjunto de procesos y componentes que se utilizan para el cultivo de organismos acuáticos, donde el agua es continuamente limpiada y re-utilizada (Jiménez, 2012; Libey, 1993). Estos sistemas presentan como ventajas: el uso racional del agua y el monitoreo y control de los parámetros fisicoquímicos (Jiménez, 2012).

Para que un SRA sea eficiente y provea un ambiente adecuado debe poseer cinco características (Fig.1): filtración mecánica, filtración biológica, aireación u oxigenación, desgasificación y desinfección (Jiménez, 2012; Losordo *et al.*, 1992)

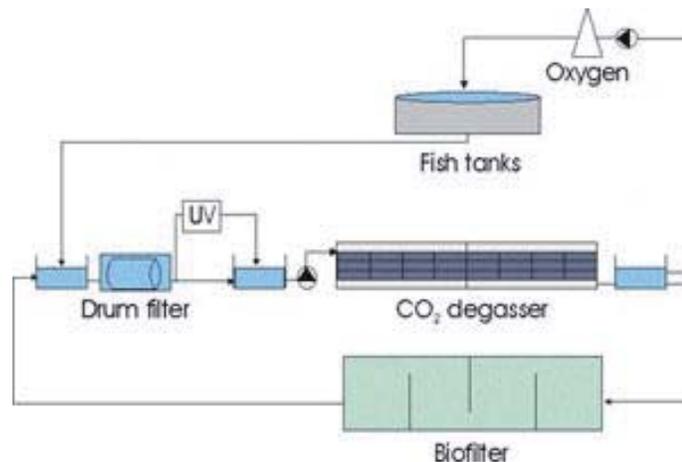


Figura 1: Componentes de un sistema de recirculación (AQUACULTUREDEVELOPMENTS, 2008).

3.2. Remoción de compuestos nitrogenados en SRA

Dentro del entorno de la acuicultura el nitrógeno se encuentra presente en todos los residuos generados a partir de la crianza de organismos acuáticos. Las cuatro fuentes principales de desechos nitrogenados son: 1) amoníaco, úrea, ácido úrico y aminoácidos excretados por los peces, 2) materia orgánica de organismos muertos, 3) restos de alimento no consumido y heces, 4) el gas nitrógeno de la atmósfera (Mendiola, 2015; Galli, 2007; Lee *et al.*, 2000).

El amoníaco es el producto principal para llevar a cabo los procesos de nitrificación, este compuesto resulta del catabolismo de las proteínas y es excretado por los peces por difusión e intercambio iónico a través de las branquias, orina y heces (Mendiola, 2015; Ingle *et al.*, 2003)

Los SRA buscan particularmente la descomposición del amoníaco, nitrito y nitrato, ya que estos compuestos en cierta concentración, resultan tóxicos en el cultivo de organismos acuáticos. El proceso de eliminación de amoníaco se conoce como nitrificación y es llevado a cabo por un filtro biológico, y consiste en la transformación del amoníaco a nitrito y este a su vez en nitrato, proceso llevado a cabo por dos tipos de bacterias nitrificantes: nitrosomonas y nitrobacter (Mendiola, 2015).

3.3. Parámetros de calidad de agua en SRA

Una gran ventaja de los SRA es la capacidad de controlar los parámetros de calidad de agua, lo que permite proteger la salud de los organismos y optimizar sus tasas de crecimiento (Timmons *et al.*, 2002). Una buena calidad de agua es capaz de mantener y asegurar los estándares sanitarios necesarios para cumplir con los requerimientos de cultivo de la especie objetivo (Wheaton, 1977).

Timmons & Ebeling (2010) sostienen que de los parámetros de calidad de agua, la concentración de oxígeno disuelto es el más importante y crítico. Requiere de constante monitoreo en sistemas de producción intensiva. En segundo lugar de importancia se encuentra la temperatura, la que afecta directamente en los procesos fisiológicos, como la

tasa de respiración, eficiencia de alimentación y asimilación, crecimiento, comportamiento y reproducción. (Timmons & Ebeling, 2010).

Los peces excretan distintos compuestos nitrogenados, como el nitrógeno amoniacal total (TAN), el nitrito (NO_2^-) y el nitrato (NO_3^-), realizándolo principalmente por sus branquias, orina y heces. Además, estos desechos se pueden producir por la degradación de organismos muertos y/o alimento no consumido (Timmons & Ebeling, 2010).

El TAN se compone de dos formas en equilibrio, la ionizada NH_4^+ (amonio ionizado) y no ionizada NH_3 (amonio no ionizado o amoniaco). La presencia de ambas formas en el agua depende del pH, la temperatura y la salinidad. El TAN, en forma de amoniaco ($\text{NH}_3\text{-N}$), es la forma más tóxica por su habilidad de atravesar las membranas celulares, por lo que la toxicidad del TAN depende del porcentaje de la forma no ionizada presente en el medio (Timmons & Ebeling, 2010).

El NO_2^- es un compuesto nitrogenado de bajo peso molecular y corresponde a la forma intermedia en el proceso de nitrificación. Este compuesto se considera tóxico, porque afecta la habilidad de la hemoglobina para transportar oxígeno a través de la sangre y produce desbalance de electrolitos (Timmons & Ebeling, 2010; Jiang *et al.*, 2013).

El NO_3^- es el producto final del proceso de nitrificación y el menos tóxico de los compuestos nitrogenados. Al igual que el NO_2^- , también se considera una especie de bajo peso molecular. Los niveles de nitrato son usualmente controlados con el recambio diario de agua. (Timmons & Ebeling, 2010).

Los pH óptimos para el crecimiento y salud de los animales acuáticos de agua dulce, están en el rango de 6,5 a 9. La exposición a pH extremos puede ser estresante o letal para los organismos, pero los efectos más importantes son los que tienen que ver con la interacción con otras variables del cultivo. El pH controla el equilibrio de algunas reacciones, la más importante corresponde al equilibrio entre la forma ionizada y no ionizada del amonio (Timmons & Ebeling, 2010).

La situación en Chile, con respecto a la calidad de agua en SRA, se puede apreciar en el trabajo de Emparanza (2009), donde se entregan valores promedio de algunos

parámetros (Tabla 1) para el cultivo de Salmón del Atlántico en tres pisciculturas (A, B y C) de Chile que operan con SRA.

Tabla 1. Promedio anual (\pm SD) de concentración de compuestos nitrogenados y oxígeno, temperatura y pH en tres pisciculturas de Chile. Modificado de Emparanza (2009).

Sitio	Temperatura (°C)	Oxígeno (mg/L)	TAN (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	pH
A	15,7 \pm 0,5	9,2 \pm 2,6	0,46 \pm 0,7	1,61 \pm 1,4	82,84 \pm 35,2	7,06 \pm 0,1
B	15,2 \pm 0,7	9,6 \pm 3	0,41 \pm 0,6	1,41 \pm 1,5	55,2 \pm 23,3	7,1 \pm 0,1
C	15,81 \pm 1,35	9,9 \pm 2,1	0,39 \pm 0,5	0,91 \pm 1,4	61,1 \pm 37,4	7,2 \pm 0,2

En términos químicos, la dureza se define como la concentración total de calcio (Ca²⁺) y magnesio (Mg²⁺) principalmente, además de hierro y manganeso en términos de mg/L de carbonato de calcio (CaCO₃). Los rangos de dureza total en aguas naturales van desde 5 a sobre 10.000 mg CaCO₃/L y son tradicionalmente clasificadas en agua Soft (0-75 mg/L), Moderately Hard (75-150 mg/L), Hard (150-300 mg/L) o Very Hard (>300 mg/L). (Timmons & Ebeling, 2010). Gutiérrez & Pessot (2012) describen la calidad de agua (Tabla 2), en términos de dureza (mgCaCO₃/L), para pisciculturas que operan con agua dulce en Chile y las clasifica como: Very Soft, Soft, Moderately, Hard y Very Hard.

Tabla 2. Composición recomendada para elaboración de agua dulce estándar. Modificado de Gutiérrez & Pessot (2012).

Tipo de Agua	Requerimientos de sal (mg/L)				Calidad de agua		
	NaHCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	MgSO ₄	KCl	pH	Dureza (mgCaCO ₃ /L)	Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)
Very Soft	12,0	7,5	7,5	0,5	6,4-6,8	10-13	10-13
Soft	48,0	30,0	30,0	2,0	7,2-7,6	40-48	30-35
Moderately	96,0	60,0	60,0	4,0	7,4-7,8	80-100	60-70
Hard	192,0	120,0	120,0	8,0	7,6-8,0	160-180	110-120
Very Hard	384,0	240,0	240,0	16,0	8,0-8,4	280-320	225-245

La alcalinidad es una medida de la concentración total de sustancias alcalinas disuelta en el agua o la medida de su capacidad neutralizante del pH (Timmons & Ebeling, 2010). Por lo anterior, la alcalinidad es muy importante para el proceso de nitrificación, en

su forma como carbonato (CO_3^-) y bicarbonato (HCO_3^-) sirve como nutrientes para el cultivo de las bacterias (Chen *et al.*, 2006).

3.4.Principios en los procesos de membrana

3.4.1. Tecnología de membranas

Una membrana es una barrera o película permeoselectiva entre dos medios fluidos, que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro a través de ella y evita o restringe el paso de otros componentes. El transporte de componentes a través de la membrana se realiza siempre aplicando una fuerza impulsora, que puede ser entregada por una bomba y corresponde a una presión en el fluido que es impulsado por la bomba. Entre las diferentes fuerzas motrices posibles destacan los gradientes de presión (ΔP), concentración (ΔC), temperatura (ΔT), y potencial eléctrico (ΔV) (Sotto, 2008). La diferencia de presión entre la alimentación y el permeado se denomina presión transmembrana (PTM) (Raventós & Duarte, 2013; Cheryan, 1998).

En todo proceso de membrana existen tres corrientes: alimentación, que corresponde a la disolución que se quiere tratar; permeado, la cual es capaz de pasar a través de la membrana y que está constituido por el solvente y algunos solutos; y el concentrado, que es la corriente que no ha pasado a través de la membrana y que ha perdido parte de la disolución del alimento y, por tanto, aumenta la concentración de sustancias que no pueden atravesar la membrana (Raventós & Duarte, 2013).

En la Fig.2 se representa el proceso general de separación por membranas, en el que se distinguen las tres corrientes. El alimento es separado en una corriente más concentrada o retenido y en una corriente menos concentrada o permeado.

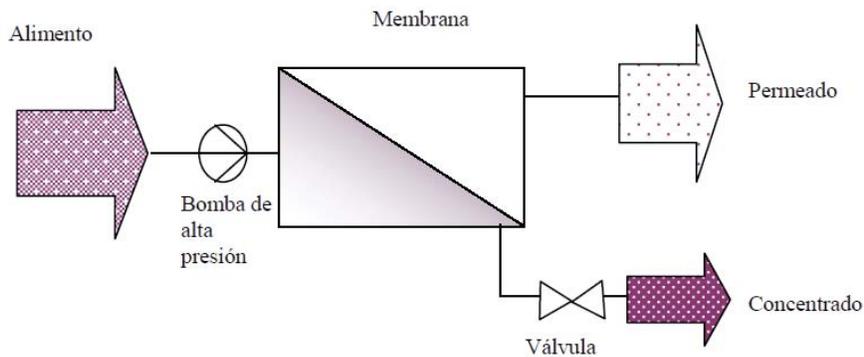


Figura 2: Representación esquemática de un proceso de separación por membrana (Raventós & Duarte, 2013).

Un proceso de membrana puede operar como un modelo continuo o discontinuo de trabajo y, generalmente, operan en modo de flujo cruzado o perpendicular al sentido del permeado, con el objetivo de disminuir el ensuciamiento. En un proceso de membrana, la presión entre la alimentación y el permeado se denomina presión transmembrana (PTM) (Mulder, 1996; Cheyran, 1998).

Otro factor importante en cualquier proceso de membrana corresponde a la resistencia mecánica de la membrana (R_M), la cual debe ofrecer valores que permitan flexibilidad operacional, como variación en un rango amplio de PTM (Cuartas, 2005; EPA, 2005). Además, la R_M es un parámetro importante debido a que influye en el consumo energético de la fuerza impulsora (Galama *et al.*, 2014). En el trabajo de Cancino-Madariaga *et al.*, (2011) se aprecian valores de R_M para algunas membranas de NF comerciales (NF90, NF200 y NF 270) con un rango de PTM de 3,5 a 16 bar. Se aprecia que la membrana NF270 presenta una $R_M=2,58 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, la menor resistencia en comparación a las otras membranas. Sin embargo, la membrana NF270 presentó el mayor flux de permeado (J), con 56,2 a 186,6 $\text{L/m}^2\text{h}$ en el rango de PTM que se aplicó. Lo anterior también coincide con experiencias realizadas por Hilal *et al.*, (2008), quien compara R_M y J de permeado entre la membrana NF90 y NF270. En este trabajo, la membrana NF270 resultó con la menor R_M ($1,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$) y mayor J de permeado (157,4 a 236,7 $\text{L/m}^2\text{h}$) en un rango de PTM de 6 a 9 bar. Los valores de J son considerados altos por Cancino-Madariaga *et al.* (2011). Por otra parte, Ali *et al.*, (2005) utiliza una membrana de

polietersulfona (PES) y baja presión, al igual que los autores mencionados anteriormente. En sus resultados se aprecia una $R_M=4,86 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ lo que también se considera una baja R_M .

3.4.2. Procesos de membrana, según el tamaño de poro

Los procesos de membrana clásicos en la industria de aguas se pueden describir desde un punto de vista de su selectividad y moviéndose en el espectro de membranas de mayor a menor tamaño de poro se tiene:

- ✚ **Microfiltración (MF):** Este tipo de filtración permite separar partículas de distinta naturaleza, como sólidos suspendidos, partículas finas y algunos coloides de un tamaño entre 10 y 0,1 μm , siendo capaz de separar protozoos y bacterias del agua con gran eficacia (Cheryan, 1998). En esta filtración todo el fluido pasa a través de la membrana quedando en la superficie las partículas que no pueden atravesar la membrana. Típicamente opera a baja presión para minimizar que los sólidos se aglomeren en la superficie. La presión aplicada está entre los 0,2 a 3,5 Bar (Guastalli, 2006).

- ✚ **Ultrafiltración (UF):** Es una separación a baja presión de componentes seleccionados por su tamaño molecular, es comúnmente utilizada para separar una solución que tiene una mezcla de componentes que se desean recuperar mezclados con componentes indeseables en el que la diferencia de tamaño molecular es significativa. Es capaz de eliminar virus, concentrar proteínas, algunos tintes y constituyentes que tengan un peso molecular mayor de 1.000 Dalton. Dependiendo del peso molecular de corte elegido, la membrana podrá concentrar especies de alto peso molecular permitiendo pasar a través de la membrana sales disueltas y materiales de bajo peso molecular. La presión aplicada está entre los 1,3 a 13 Bar (Guastalli, 2006).

- ✚ **Nanofiltración (NF):** Es una forma de filtración que usa membranas para separar preferentemente diferentes iones o moléculas neutras de bajo peso molecular. No es

una filtración tan fina como la osmosis inversa, pero no requiere la misma energía para efectuar la separación. Puede concentrar azúcares, sales divalentes, bacterias, aminoácidos, colorantes y cualquier otro constituyente de peso molecular mayor de 500 Dalton. Se ve afectada por la carga eléctrica y el tamaño molecular de las especies, de esta forma, partículas de mayor carga serán más rechazadas que otras, y no será tan efectiva en soluciones orgánicas de bajo peso molecular. La presión aplicada está entre los 5 a 35 Bar. La NF es una tecnología en auge debido a que es más efectiva que la osmosis inversa en ciertas aplicaciones (Guastalli, 2006).

✚ **Osmosis inversa (OI):** Es la filtración más fina, siendo una técnica de separación muy compleja que elimina partículas tan pequeñas como los iones monovalentes de una solución. Requiere altas presiones (de 15 a 70 bar) para superar la presión osmótica a través de la membrana. Esto permite al agua fluir desde la solución del concentrado hacia el permeado diluido. La OI es capaz de rechazar sales, azúcares, proteínas, colorantes y otros constituyentes de peso molecular mayor a 150 Dalton. La separación de iones es ayudada por la carga de las partículas, cuanto más carga eléctrica y tamaño molecular, mayor rechazo. El uso más común de la OI es la purificación del agua, ya que elimina sales y otras impurezas para mejorar las propiedades de una solución (Guastalli, 2006).

En la Tabla 3 se resumen las características de los procesos descritos anteriormente, señalando el tamaño de poro, presión a través de la membrana, los materiales que son retenidos y sus aplicaciones.

Tabla 3: Características principales de los procesos de membrana clásicos en la industria (Guastalli, 2006).

Proceso	Tamaño de poro	Presión a través de la membrana (bar)	Materiales retenidos	Aplicaciones
MF	0,025-1 μm	0,2-3,5	Partículas, bacterias, levaduras.	Eliminación de sólidos suspendidos
UF	2-25 nm	1,3-13	Macromoléculas, coloides, solutos de PM > 10.000.	Pre y postratamiento de intercambio iónico, concentración de materia orgánica, eliminación de bacterias, proteínas, polímeros y coloides.
NF	2 nm	5-35	Solutos de PM > 300, iones multivalentes.	Eliminación de dureza, de microorganismos, aminoácidos, oligosacáridos, de color.
OI	<1- 2	13,8-70	Todos los solutos disueltos y suspendidos.	Desalinización de agua marina, purificación de agua para calderas, pretratamiento para intercambio iónico, producción de agua ultra pura.

Las membranas utilizadas en procesos cuya fuerza impulsora corresponde a una diferencia de presión (ΔP) son construidas con materiales sintéticos y, generalmente, poseen una estructura asimétrica para disminuir las pérdidas de carga, aunque también pueden ser de tipo simétrica o compuesta. Estas membranas se componen de dos capas, principalmente: capa activa y soporte. La capa activa corresponde a la capa superficial de la membrana, la cual puede poseer carga eléctrica positiva o negativa, además, es la responsable de los valores de densidad de flujo y el índice de rechazo que presente la membrana. La capa de soporte es una estructura microporosa sobre la cual está depositada la capa activa, ofreciéndole estabilidad mecánica (Mulder, 1996; Cuartas, 2005).

Un parámetro de operación importante es la PTM, la que depende principalmente del material y estructura de la membrana a utilizar. En algunos casos las especificaciones técnicas son entregadas por el fabricante; sin embargo, es posible no encontrar toda la información necesaria. No obstante, existe trabajo de investigación científica que buscan caracterizar membranas bajo distintos criterios de evaluación (Lee *et al.*, 2009; Déon *et al.*, 2012).

Mulder (1996) indica que en estos procesos es común observar que cambie el desempeño del sistema en el tiempo, específicamente una disminución en el flux a través de la membrana. Una membrana puede retener solutos hasta un cierto punto, por lo que en el tiempo se genera una capa altamente concentrada de solutos debido a una excesiva acumulación gradual de estos cerca de la superficie de la membrana. El fenómeno descrito se define como polarización por concentración. Esta concentración puede ser tan alta que puede formar una capa “gel” muy próxima a la superficie de la membrana y es típica de procesos con soluciones que contienen proteínas y/o alta variedad de iones. Otra situación posible es el bloqueo de un poro por un soluto y/o la adsorción de estos por la superficie de la membrana o de un poro. Cualquiera de las circunstancias descritas pueden causar disminución en el flux debido a ensuciamiento de la membrana (Mulder, 1986; Cuartas, 2005).

3.5. Procesos de membrana de nanofiltración (NF)

La NF es un proceso de membrana impulsado por presión que posee un tamaño de poro entre la UF y la OI (~1 nm). Al igual que la UF, la NF ofrece un gran rechazo a iones multivalentes, pero la NF posee un menor tamaño de poro. Por su parte, al comparar la NF con la OI se aprecia una alta permeabilidad de agua (mayor flux), pero a presiones considerablemente más bajas. Estas situaciones hacen que la NF sea un proceso de ahorro energético (Ballet *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2014). A pesar de estimarse como un proceso de media-alta presión, en la literatura ya existen trabajos a ultra baja presión, como el de Thanuttamavong *et al.*, (2002) donde se opera con PTM=1,5 bar, para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos desde el agua para consumo humano. Un caso a menor presión es visto en el trabajo de Zhu *et al.*, (2014), donde se opera a PTM=1 bar, para la remoción de metales pesados desde agua residuales.

La NF es usada para la separación de solutos con un bajo peso molecular como sales inorgánicas o pequeñas moléculas orgánicas como la glucosa en solventes (Mulder 1996). Su corte de peso molecular (MWCO) se encuentra entre los 70 Da y 1000 Da. Además, posee una alta selectividad de iones (cargados y no cargados) en operación

continua, sin la necesidad de un monitoreo constante (Ballet *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009). En cuanto a la temperatura de operación, el sistema puede llegar a los 50-60°C y es en esos valores que la membrana obtiene su mejor desempeño (Nilsson *et al.*, 2008).

Un tipo de membrana muy usada por distintas industrias y en investigación científica son las membranas de película delgada (TF) de poliamida (PA). Varios autores utilizan este tipo de membrana para llevar a cabo sus trabajos (Mănitări *et al.*, 2004, 2006; Nilsson *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2005; Cancino-Madariaga *et al.*, 2011), principalmente por sus características de construcción. La membrana TF-PA posee 3 capas superpuestas, la capa superior, o capa activa, es una superficie semipermeable de PA. Luego, como capa intermedia, se encuentra el soporte microporoso, el cual descansa sobre la tercera capa, que suele ser de poliéster o polipropileno (Nilsson *et al.*, 2008).

La superficie de la membrana puede ser hidrofílica o hidrofóbica. Estos términos describen la facilidad con la que las membranas pueden humedecerse, así como también la condición de los materiales para resistir distintos niveles de fouling (Cheryan, 1998). Las membranas hidrofílicas se caracterizan por ser construidas de materiales altamente polares con alta afinidad por el agua (ésteres celulósicos, poliamidas alifáticas, etc.). En contraste, las membranas hidrofóbicas, se componen de materiales apolares con baja afinidad por el agua (polietileno, polipropileno). La polipiperacina contiene ácidos carboxílicos, cetonas y aminas terciarias, que contribuyen a una baja hidrofobicidad de la membrana (Hurtado, 2010).

3.6. Factores que influyen en el rechazo de solutos en procesos de nanofiltración

Una membrana tiene la habilidad de transportar un elemento con mayor facilidad que otros debido a diferencias en las propiedades físicas o químicas de la membrana y/o los componentes del permeado (Mulder, 1996), ya sea en agua dulce o agua de mar (Cancino-Madariaga *et al.*, 2011).

En un proceso de NF la exclusión de partículas, moléculas o iones se realiza a través de métodos de exclusión por carga o tamaño (Seidel *et al.*, 2001; Ballet *et al.*, 2007;

Nilsson *et al.*, 2008). Principalmente, la exclusión por carga de iones depende de la carga de la membrana (capa activa), la fuerza iónica y la valencia de los iones presentes en la solución de alimentación. Por su parte, la fuerza iónica y la valencia de los iones influyen en la densidad de la carga (signo y magnitud). Dependiendo del material de la membrana y el pH de operación, la capa activa se carga negativa o positivamente si opera por sobre o debajo del punto isoeléctrico (PIE) (Fig. 3). Por otro lado, la exclusión por tamaño depende de la estructura de la membrana y características de los iones en solución.

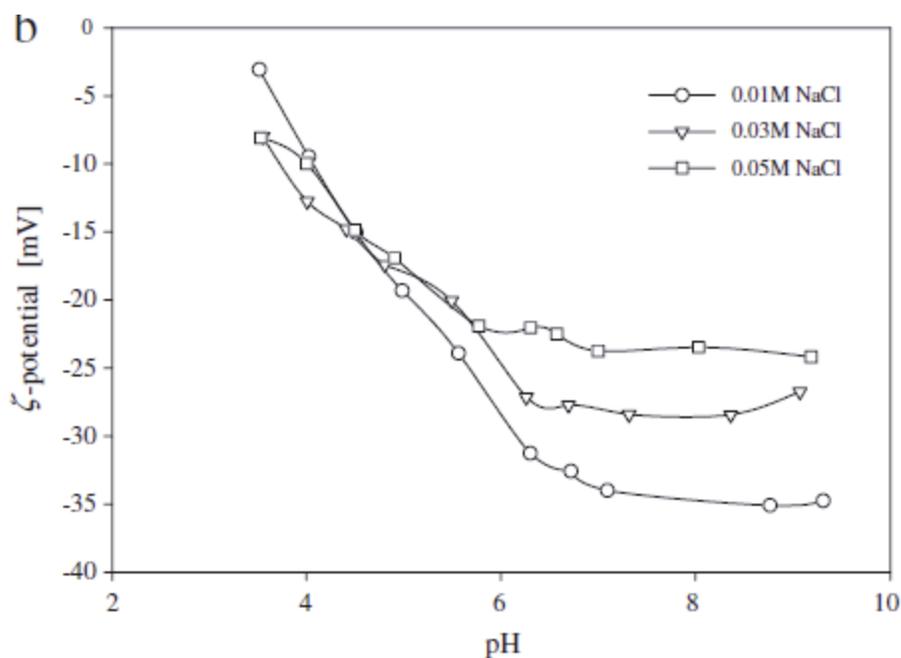


Figura 3: Potencial zeta (mV) en función del pH para la membrana NF99HF. (Oatley *et al.*, 2012).

En el proceso de formación de la carga de la membrana (Fig.3) influyen más de un parámetro, Bruni & Bandini (2007) explican este proceso a través del modelo ADS-AMF, en él se consideran tres fenómenos que tienen que ver con las características de la solución electrolítica en contacto con la membrana y por el tipo/concentración de las especies iónicas. El primer fenómeno es la disociación ácido/base de los grupos hidrofílicos (polares) de la capa activa de la membrana. El segundo es la adsorción competitiva de iones (aniones y cationes) en los grupos hidrofóbicos (apolares). En tercer lugar se encuentra el fenómeno de sitios de unión de contraiones en los grupos hidrofílicos. Los autores revisan cada modelo por separado y el caso real de superposición de efectos (Fig.4).

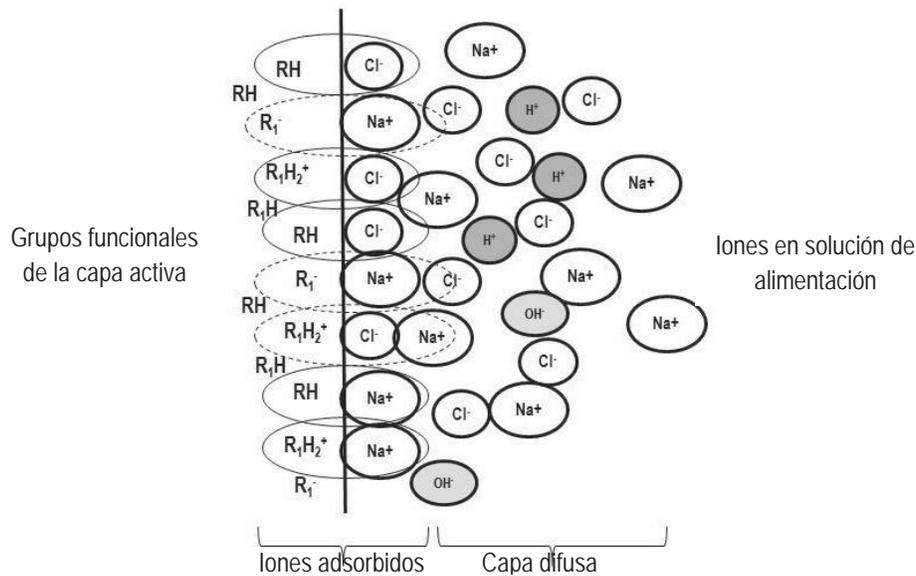


Figura 4: Representación del modelo ADS-AMF. Interfaz capa activa/alimentación con la sal NaCl y pH ácido. Sitios hidrofóbicos (RH) y los hidrofílicos (R1H): no protonado (R1-), protonado (R1H2+) y no cargados (R1H). Modificado de Bruni & Bandini (2007).

Van der Bruggen *et al.*, (1999) prueba la influencia del tamaño molecular, la polaridad y la carga eléctrica de los solutos, en la remoción de moléculas orgánicas a través de membranas de NF. Entre los parámetros relacionados al tamaño molecular se consideró el peso molecular (MW) y el radio de los solutos (Stokes, equivalente molar y calculado). La permeación a través de la membrana será más fácil para especies de bajo peso molecular, sobre todo si están bajo el MWCO. En cuando a los radios utilizados, el más relevante fue el de Stokes o hidratado, ya que este considera la “camisa” de agua que rodea al soluto (solvatación). Para las moléculas cargadas, los autores remarcan que al operar con soluciones que contengan más de un componente los resultados se pueden ver afectados por las diversas interacciones entre soluto, solvente y membrana (capa activa). Los efectos de carga poseen gran relevancia sobre todo cuando los solutos son menores al tamaño de poro de la membrana, mientras que los solutos cargados con parecido tamaño al del poro, el efecto de la carga sería menor comparado al efecto por tamaño. Al operar con una solución de alimentación en que el existen solutos cargados positiva y negativamente, se aprecia un alta remoción de la molécula (79-98%) para membranas con carga positiva o negativa, lo que se explica por efecto de Donnan (exclusión de co-iones).

El efecto Donnan se basa principalmente en la diferencias de cargas entre las especies en separación y la superficie de la membrana. Si la membrana posee una carga superficial determinada, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los solutos con la misma carga que la membrana (co-iones) son repelidos (Fig.5). En la superficie de la membrana se producirá una distribución de contra y co-iones, causando de este modo una separación adicional de los solutos cargados.

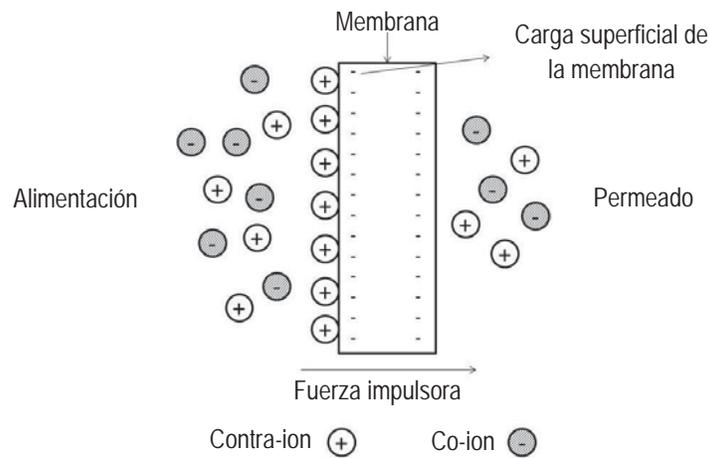


Figura 5. Representación del efecto Donnan en membrana cargada negativamente. Modificado de Cuartas (2005).

La exclusión a través de Donnan está marcada por una dependencia característica al tipo de valencia del electrolito, la exclusión aumenta cuando la carga del co-ion crece y disminuye cuando la carga del contra-ion aumenta (Yaroshchuk, 2001). En este mismo sentido, se sabe que los iones divalentes (o multivalentes) son mejor rechazados que los iones monovalentes. Incluso, si la diferencia de concentraciones entre co-iones y contra-iones es suficientemente alta, a favor de contra-iones, se pronuncia la permeabilidad de los co-iones y el rechazo de los contra-iones.

Yaroshchuk (2001) evalúa mecanismos no estéricos (tamaño/estructura) como el efecto de Donnan, pero además, considera otro efecto con gran connotación: el efecto Dieléctrico. Este último, tiene que ver con la interacción de los iones con interfaces polarizadas y entre medios con distinta constante dieléctrica (CD). Cuando los iones se

encuentran en un medio con mayor CD (como el agua, solvente polar) inducen una carga eléctrica (de su mismo signo) en la interface con menor CD (materiales poliméricos como membranas inorgánicas), por lo tanto resulta la repulsión y exclusión del ion. Vezzani & Bandini (2002) concuerdan con Yaroshchuk (2001) al estimar el efecto Dieléctrico como un muy importante mecanismo de exclusión independiente del signo del soluto y en que la carga de la polarización es proporcional a la carga del ion. También, coinciden en que los iones divalentes o multivalentes son mejor rechazados que los monovalentes, lo que se acentúa al aumentar la concentración de contraiones divalentes. No obstante, la literatura no entrega una postura estricta sobre los fenómenos que dominan estas interacciones, ya que se registran evidencias teóricas y prácticas que muestran disminuciones y aumentos en las CD de las fases en interacción. El efecto Dieléctrico contempla una reorganización de las moléculas en el poro de acuerdo a las cargas que se presenten, por lo que se estima que este es un efecto que mezcla exclusión por estructura/tamaño y por carga (Fig.6) (Tang *et al.*, 2009).

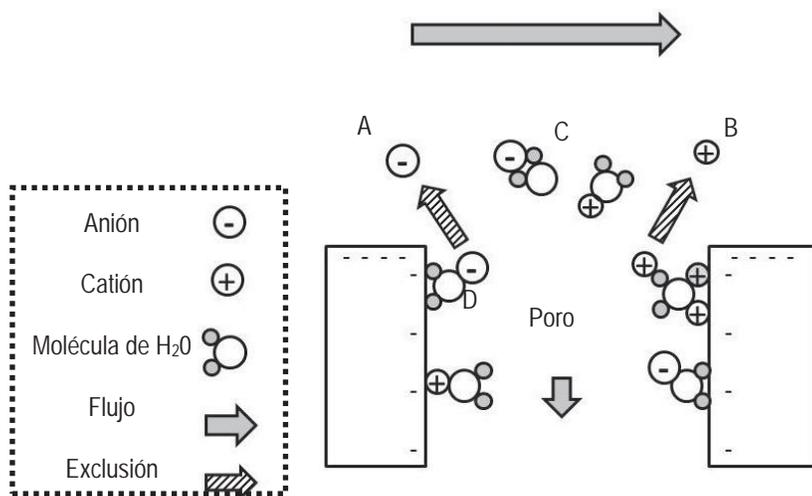


Fig. 6. Representación ideal de la exclusión Dieléctrica en un poro, se puede observar: anión repelido (A), catión repelido (B), iones solvatados con orientación aleatoria (C) y ion solvatado orientado según polarización (D). Modificado de Yaroshchuk (2001) y Vezzani & Bandini (2002).

En los estudios realizados por Bouranene *et al.*, (2009) se evalúa mecanismos de exclusión (estérico, Donnan y Dieléctrico) en soluciones multi-iónicas (3 y 4 iones) a través de una membrana de poliamida. Se estimó que la carga de la capa activa es igual en la

superficie como en los poros. En Cancino-Madariaga *et al.*, (2011) se aprecia una revisión de la literatura relacionada a procesos de membranas (NF y RO) en el ámbito de la acuicultura. Los autores, al igual que otros (Ali *et al.*, 2005; Bódalo *et al.*, 2005; Quin *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2007), se enfocaron en la remoción de amonio, obteniendo altos valores de remoción, hasta 97%. Sin embargo, no se encontró trabajos con soluciones multi-iónicas como la que considera el presente trabajo, mezclando aniones y cationes (mono y divalentes).

De acuerdo a las coincidencias entre los trabajos revisados durante esta sección se pueden resumir algunas consideraciones para tener en cuenta con respecto a las moléculas, partículas o iones presentes en la solución a separar:

- ✚ **Carga eléctrica y concentración:** los iones con mayor carga (divalentes, multivalentes) son mejor rechazados, lo que se acentúa al crecer la diferencia entre concentraciones.
- ✚ **Peso molecular (MW):** las especies con mayor MW son mejor rechazados en comparación a especies de menor MW.
- ✚ **Grado de disociación:** ácidos débiles son mejor rechazados.
- ✚ **Polaridad:** las especie menos polares son mejor rechazadas.
- ✚ **Grado de hidratación:** especies altamente hidratadas son mejor rechazadas que las menos hidratadas.
- ✚ **Ensuciamiento:** existe relación entre este punto y los fenómenos de carga y tamaño/estructura.

3.7. Tecnología de membranas aplicadas en la acuicultura

Qin *et al.*, (2005) desarrollaron un estudio para la eliminación de compuestos nitrogenados en el cultivo de la tilapia en la isla Coconut, Hawaii; mediante la utilización de una membrana de osmosis inversa impulsada por el viento. Los resultados obtenidos en las pruebas indicaron que el sistema puede procesar y reciclar agua a un flujo de 220 a 366 L/h (dependiendo de la velocidad del viento) y que la tasa de remoción de nitrógeno fue de un 90 a 97%.

Nora'aini *et al.*, (2010) probaron el potencial de las membranas de polietersulfona (PSA) en el tratamiento de aguas residuales de la acuicultura, enfatizando su investigación en la eliminación de amonio y fósforo total, mostrando que las PSA son capaces de eliminar estos compuestos en un 85,7% y 96,49% respectivamente, en un rango de presión de 4 a 8 bar. Los mismos autores en 2009, probaron el potencial de las membranas de polisulfona (PSF), obteniendo resultados de un 60% de eliminación de amoniaco.

Cancino *et al.*, (2011), probaron tres membranas de NF (NF90, NF200 y NF270) y una de OI, todas para la remoción amonio ionizado (NH_4^+) en solución modelo. El mayor porcentaje de remoción de NH_4^+ se obtuvo con la membrana de OI con 99,7% a una PTM=24,5 bar, mientras que las membranas NF90, NF200 y NF270 obtuvieron un 100%, 98,4% y 87,4% a una PTM=16 bar, respectivamente. En cuanto a los flux de permeado, los resultados mostraron que estos aumentaron a medida que se aumentaba la presión de trabajo alcanzando los 84,8 L/m²h para la NF90, 92,5 L/m²h para la NF200 y 186,6 L/m²h para la NF270, todos obtenidos a una PTM=16 bar. Sobre las resistencias de las membranas, los resultados fueron $6,51 \times 10^{13}$ Pa/s, $5,25 \times 10^{13}$ Pa/s y $2,58 \times 10^{13}$ Pa/s, para las membranas NF90, NF200 y NF270, respectivamente.

Por otra parte Leo *et al.*, (2013), estudiaron el potencial de nanofiltración y osmosis inversa a baja presión de las membranas NF, NF90, NF450 y XLE, para la eliminación de fósforo de las aguas residuales de la acuicultura. Los resultados mostraron que todas las membranas retiran más del 90% del polifosfato de la alimentación de concentrado a una

presión de 12 Bar, mientras que el rendimiento de la membrana XLE fue de un 94,6% incluso a baja presión. En baja concentración de alimentación, la membrana XLE rechazó más del 70% del fósforo. Por último el rechazo de la membrana XLE se reduce con la disminución del pH y la adición de nitrato de amonio.

Clark (2013) señala que la desalinización del agua de mar es una tecnología madura para aumentar la oferta de agua dulce. Desarrollando un sistema piloto de membrana de osmosis inversa impulsado por energía renovable, obtuvo resultados positivos para la desalinización del agua de mar y el tratamiento y reutilización de las aguas residuales de la acuicultura. Indicando que el sistema es capaz de eliminar el 97% de los desechos nitrogenados desde el efluente y es capaz de recuperar y reutilizar hasta un 56% del suministro de agua dulce.

Por otra parte Hurtado & Cancino (2014), estudiaron la capacidad de membranas de nanofiltración y de osmosis inversa en la retención de amoníaco, bajo distintas condiciones de operación. Las membranas de nanofiltración utilizadas en este estudio fueron: NF90, NF200 y NF270. Para el caso de osmosis inversa, la membrana en estudio fue la DSS-HR98PP. Los resultados obtenidos indicaron que la membrana NF270, es la más eficiente en la retención de amoníaco, logrando un 75,3%. En cuanto a los flux obtenidos estos fueron 154,08 L/m²h, 57,24 L/m²h y 54,72 L/m²h para las membranas NF270, NF200 y NF90 respectivamente.

Finalmente Ramírez (2015), evaluó la eficacia de la membrana NF270 en la remoción de TAN para aguas con diferente dureza y concentración de TAN en diversas condiciones de operación. Obteniendo un porcentaje de retención de amoníaco por sobre el 79% en todas las experiencias realizadas, una resistencia promedio de $2,52 \times 10^{13}$ Pa/s y un flux de 179,5 L/m²h

Los autores, concuerdan que las aguas residuales, generadas por la acuicultura, generan problemas ambientales si no son tratadas, principalmente por el excesivo contenido de nutrientes, como fósforo y nitrógeno. Por lo anterior, los rigurosos estándares de calidad de agua requeridos en la acuicultura, señalan que la tecnología de membranas de

nanofiltración, tienen un alto potencial para ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la acuicultura. Teniendo en cuenta lo anterior, se agrega información recopilada desde la literatura sobre los iones de interés (Tabla 4).

Tabla 4. Características físicas de algunos iones en solución acuosa.

Ion	MW (Da)	Valencia	Radio iónico (nm)	Radio Stokes (nm)	Autor
NH ₄ ⁺	18	+1	0,148	0,331	Jiang <i>et al.</i> , (2015)
Na ⁺	23	+1	0,1011 0,117	0,178 0,358	Bargeman <i>et al.</i> , (2005) Jiang <i>et al.</i> , (2015)
SO ₄ ⁻²	96	-2	0,215 0,15	0,3 0,38	Bargeman <i>et al.</i> , (2005) Jiang <i>et al.</i> , (2015)
Cl ⁻	35	-1	0,181	0,120	Straatsma <i>et al.</i> , (2002)
Ca ⁺²	40	+2	0,203 0,1005	* 0,26	Bargeman <i>et al.</i> , (2005)
Mg ⁺²	24	+2	* 0,072	0,348 0,3	Bowen <i>et al.</i> , (2002) Bargeman <i>et al.</i> , (2005)

*sin información

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Elaboración de agua dulce

Para la elaboración de agua dulce estándar, se utilizó el estudio realizado por Gutierrez & Pessot (2012), en el cual se definieron tres calidades de agua dulce, de acuerdo a la calidad de agua de ingreso a las pisciculturas ubicadas entre la región Metropolitana y región de Magallanes. Las definiciones se presentaron de acuerdo al grado de dureza (alta, media y baja), entendiéndose como dureza a la concentración de todos los cationes metálicos no alcalinos presentes y que es expresada según los equivalentes de carbonato de calcio (Valenzuela, 2004). La Tabla 5 muestra la clasificación del agua según el nivel de dureza.

Tabla 5. Clasificación de agua de acuerdo al nivel de dureza (Valenzuela, 2004).

Denominación	Equivalentes de CaCO_3 (ppm)
Muy suaves	0-15
Suaves	16-75
Medias	76-150
Duras	150-300
Muy duras	> 300

Para la elaboración de agua dulce, se trabajó con dos niveles de dureza: Soft y Hard; para el nitrógeno amoniacal total (TAN) se trabajaron con dos concentraciones, siguiendo las concentraciones de los estudios realizados previamente por Cancino *et al* (2011): baja (CB) de 1,5 mg/L y alta (CA) de 5 mg/L.

Se elaboraron 8 muestras de agua dulce estándar según el tipo de dureza, alternando según la concentración de nitrógeno amoniacal total, resultando un total de 32 muestras: 16 aguas Soft con CB y CA de TAN y 16 aguas Hard con CB y CA de TAN.

Los requerimientos de sales y parámetros ambientales se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición recomendada para la elaboración de agua dulce estándar (APHA, 1999).

Tipo de agua	Requerimiento de sales				Parámetros de calidad de agua		
	NaHCO ₃ (mg/L)	CaSO ₄ · 2H ₂ O (mg/L)	MgSO ₄ (mg/L)	KCl (mg/L)	pH	Dureza total (mg/L)	Alcalinidad (mg/L)
SOFT	48	30	30	2	7,2-7,6	40-48	30-35
HARD	192	120	120	8	7,6-8,0	160-180	110-120

4.2. Módulo de filtración

Para la experiencia se utilizó un módulo de filtración en serie, el cual está compuesto por una bomba hidráulica SPECK de 1,1 KWh con un motor SIEMENS de 2 HP, con la cual se recircula el volumen de agua hacia los tres módulos de nanofiltración que utilizan la membrana NF99HF, de donde se obtienen los permeados, para luego volver a la solución de alimentación.

El sistema también cuenta con dos manómetros para medir la presión de alimentación y la del concentrado y además una válvula de presión que permite controlar la presión de trabajo. Para el control de la temperatura, durante las operaciones, se cuenta con un chiller, el cual permite mantener el agua a temperatura constante.

En la Fig.7 se presenta un esquema del módulo de filtración utilizado en la experiencia.

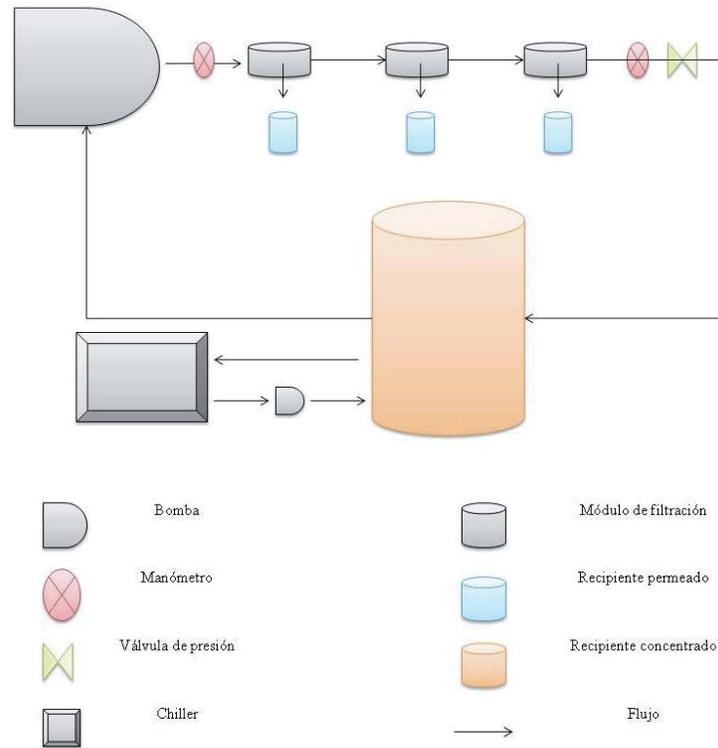


Figura 7: Esquema módulo de filtración.

4.3. Procedimiento experimental

4.3.1. Procedimiento de lavado y compactación de membrana

Antes de la evaluación y operación de una membrana, es necesario realizar dos procesos esenciales para obtener resultados confiables en la investigación, éstos son: el lavado de la membrana y la compactación de ésta. Estos procesos fueron llevados a cabo basados en la metodología propuesta por Cancino (2011).

El lavado tiene por objetivo remover los agentes químicos que mantienen estable la membrana en términos de que ésta no sufra alteraciones, como por ejemplo humedad u otros compuestos que puedan afectar su estructura molecular de fabricación.

La compactación se realiza con el objeto de lograr operar con flux estables durante las experiencias, disminuyendo su variabilidad. Estos procesos se realizaron antes de cada una de las experiencias.

4.3.2. Proceso de lavado de membrana

Una vez puestas las nuevas membranas se hizo circular agua desionizada a una PTM de 4,75 bar para verificar que no existieran filtraciones, luego de esto se procedió a la limpieza de las membranas. Para ello, se elaboró una solución de ultrasil 10 al 0,25% (p/p) (5 g de ultrasil 10 en 2 litros de agua desionizada) con una mezcla de agua desionizada caliente y fría, alcanzando una temperatura de 45°C.

Posteriormente se preparó el sistema introduciendo la manguera de alimentación y la del concentrado, en el recipiente que contiene la solución de limpieza, dejándolas fija con las abrazaderas, luego se hizo funcionar el sistema y se trabajó durante 45 min a una presión de 4,75 bar (Presión de entrada 7 bar y salida 2,5 bar aproximadamente.). Una vez transcurrido el tiempo de operación, se procedió a eliminar el exceso de agua acumulada en un recipiente externo, sin dejar circular. Posteriormente la solución de limpieza se neutralizó con HCl al 8% antes de eliminar.

Luego de este proceso, se procedió a cambiar el recipiente por uno con agua desionizada, se instalaron las mangueras y se hizo funcionar nuevamente a una PTM de 4,75 bar. Cuando el pH de los permeados fue cercano a 7, las membranas está neutralizada (este proceso demora cerca de 15 minutos, según lo observado empíricamente).

4.3.3. Proceso de compactación de membranas

Una vez lavadas y neutralizadas las membranas, éstas se deben compactar; para ello se utilizó un recipiente con 3 litros de agua desionizada. Se ubicaron las mangueras de alimentación y concentrado al recipiente y se hizo funcionar el sistema a una PTM de 15 bar por 1 hora. Terminado este proceso, el módulo de filtración se encuentra listo para funcionar.

Finalmente se realizó el cálculo de la resistencia de las membranas que se detallará a continuación.

4.3.4. Determinación parámetros de operación de membrana

Para lograr evaluar cada proceso de nanofiltración es necesario conocer los parámetros de operación, estos son los siguientes:

4.3.5. Presión transmembrana (PTM): corresponde a la fuerza impulsora en el proceso de filtración, es la responsable de hacer recircular el volumen inicial y se calcula a partir de la ecuación 1 (Ec.1) (Cheyran, 1998).

$$PTM = \frac{P_A + P_C}{2} - P_P \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

PTM: presión transmembrana (bar)

P_A: presión en la alimentación (bar)

P_C: presión en el concentrado (bar)

P_P: presión en el permeado (bar)

4.3.6. Presiones transmembrana en el estudio:

En la Tabla 8, se presentan las presiones de alimentación, concentrado, y transmembrana utilizadas durante la experiencia.

Tabla 8: Presiones de trabajo utilizadas durante la experiencia.

Presión alimentación (bar)	Presión concentrado (bar)	PTM (bar)
7	3	6
12	8	10
15	13	14
16	14	15
18	16	17
20	18	19
21	19	20
30,5	30	30

4.3.7. Flux: Corresponde a la cantidad de flujo que pasa por unidad de área de la membrana utilizada. Este parámetro se puede calcular mediante la ecuación 2 (Ec.2) (Cheyran, 1998).

$$J = \frac{V}{A} \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

V: flujo volumétrico (m^3/s)

A: área de la membrana en (m^2)

Otra forma de modelar el flux es a través de la ecuación 3 (Ec.3) (Cheyran, 1998):

$$J = \frac{PTM}{\mu \times R_T} \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

μ : viscosidad cinemática (Pa s)

R_T : resistencia total de la membrana (m^{-1})

4.3.8. Resistencia de la membrana: para esta experiencia se hizo recircular agua desionizada a través de cada módulo de filtración a distintas presiones de alimentación (5 a 25 bar). Se midió el flujo de cada permeado y a cada presión de operación. De esta manera se obtiene la pendiente, la cual se utiliza para modelar la R_M de acuerdo a la ecuación 4 (Ec.4).

$$R_M = \frac{1}{m \times \mu} \quad \text{Ec.4}$$

Donde:

R_M : resistencia de la membrana (m^{-1})

m : pendiente de la curva

μ : viscosidad del agua. 0,001 (Pa s) @15°C

4.3.9. Porcentaje de remoción de TAN: corresponde al porcentaje de remoción de TAN desde la solución inicial (o de alimentación). Por lo que, corresponde a una relación entre la concentración del soluto en el permeado y la concentración inicial de alimentación. (Ec.5).

$$R_{TAN} = \left[1 - \frac{C_P}{C_A} \right] \times 100 \quad \text{Ec.5}$$

Donde:

R_{TAN} : porcentaje de remoción del soluto i (%)

C_P : concentración del soluto en el permeado (mg/L)

C_A : concentración del soluto en la alimentación (mg/L)

4.4. Equipos utilizados en la experiencia

Durante toda la experiencia se realizaron mediciones de calidad de agua, para lo cual se necesitó una muestra de agua de 400 mL de la solución de alimentación, permeados y concentrado. Los parámetros de calidad de agua medidos fueron: alcalinidad, TAN, cloro, sodio, conductividad, temperatura, pH, sulfato, dureza total, calcio y magnesio.

La metodología y equipamiento utilizados en cada una de estas mediciones se mencionan a continuación.

4.4.1. Fotómetro multiparamétrico HACH, DR 3900.

Este equipo se utilizó en la experiencia para la determinación de la concentración de los siguientes parámetros de calidad de agua (Fig.8).



Figura 8: Fotómetro multiparamétrico HACH DR 3900.

- ✚ **Alcalinidad (mg/L C_aCO_3):** En la determinación de la alcalinidad se utilizó el método TNT 870, para un rango de alcalinidad de 25-400 mg/L C_aCO_3 . El procedimiento utilizado consistía en agregar 2 mL de solución a la cubeta,

posteriormente añadir 0,5 mL de la muestra de agua, cerrar la cubeta e invertir para que el contenido se disolviera, esperar 5 minutos, limpiar el exterior de la cubeta y finalmente realizar la medición. El método consiste en reacciones buffer de carbonatos con el reactivo de la cubeta, causando cambio en el pH, el cual sirve de indicador para la evaluación fotométrica.

✚ **TAN (mg/L):** En la medición de este parámetro se trabajó con dos métodos: Nessler rango bajo y TNT 831 ammonia. El primer método se utilizó para concentraciones de rango bajo (0,02 - 1,50 mg/L NH₃-N), en este caso la muestra de agua es llevada a un pH básico, de esta manera, medir la totalidad de TAN, presente en la muestra de agua. El segundo método corresponde para rangos altos (1 - 12 mg/L NH₃-N), el cual funciona con el mismo principio de llevar la muestra a un pH básico, lo que produce que los iones de amonio reaccionen con iones hipocloritos e iones salicilato, en presencia de nitroprusiato sódico como catalizador, formando azul de indofenol.

✚ **Sulfato (mg/L SO₄²⁻):** Para las mediciones de concentración de sulfato en las muestras de agua se utilizó el método SulfaVer 4, en un rango de medición de 2 – 7.000 mg/L SO₄²⁻.

4.4.2. Medidor portátil SPER SCIENTIFIC BENCH TOP METERS 860031.

Este medidor de sobremesa fue utilizado para determinar las concentraciones de los parámetros que se señalan a continuación (Fig.9).



Figura 9: Medidor portátil SPER SCIENTIFIC.

- ✚ **Conductividad (μS):** Este parámetro se determinó utilizando una sonda de conductividad conectada al medidor SPER SCIENTIFIC, cuyo rango de medida es de 0- 1999 μS .
- ✚ **pH:** El pH de las muestras de agua, fue determinado con una sonda de pH conectada al medidor portátil, con un rango de medida de 0,0 – 14.

4.4.3. Multiparamétrico HQ440d multi

Este equipo se utilizó para la determinación de las concentraciones de cloro y sodio y además la temperatura, mediante la conexión de sondas (Fig.10).



Figura 10: Multiparamétrico HQ440d multi.

- ✚ **Cloro (mg/L):** Para estas mediciones se conectó la sonda CHLORIDE ISE CL 181, la cual posee un rango de medida de 3,55 – 35 mg/L Cl⁻.

- ✚ **Sodio (mg/L):** Para las concentraciones de sodio se utilizó la sonda SODIUM ISENA 381, con un rango de medida de 0,023-23 mg/L Na⁺.

- ✚ **Temperatura (°C):** Se determinó simultáneamente al momento de realizar las mediciones de sodio y cloro.

4.4.4. Test kit HACH. HARDNESS, TOTAL & CALCIUM, model HAC-DT.

Equipo utilizado para la medición de los siguientes parámetros de calidad de agua (Fig. 11).



Figura 11: KIT HACH dureza total y calcio.

- ✚ **Dureza total (mg/L):** Se utilizó una prueba de titulación, cuyo principio de operación es la adición de solución buffer a la muestra de agua, de manera de estabilizar el pH, posteriormente se añade el reactivo Manver 2 hardness indicator power pillow, y comenzar añadir gotas de EDTA a modo de indicador. En función del número de gotas de EDTA agregadas se determina la dureza total.
- ✚ **Calcio (mg/L):** Se utilizó una metodología similar a la descrita anteriormente. Para el ajuste de pH se utilizó una solución de hidróxido de potasio y el reactivo Calver 2 calcium indicator power pillow. Para determinar el calcio de la muestra se añadió EDTA.
- ✚ **Magnesio (mg/L):** La concentración de magnesio se determinó mediante la diferencia de las concentraciones obtenidas para dureza total y concentración de calcio.

4.5. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de las mediciones de parámetros de calidad de agua obtenidos durante la experiencia, fueron registrados en una bitácora, para posteriormente ser traspasados y ordenados a Microsoft Excel, y de esta manera calcular los porcentajes de retención para cada una de las mediciones realizadas.

Posteriormente se realizó un análisis estadístico a los datos obtenidos en cada una de las pruebas, este análisis se llevó a cabo en el software IBM SPSS, en el cual se aplicó análisis de varianza para cada porcentaje de remoción calculado en cada etapa, para lo cual se realizó un ANOVA y además la aplicación del test de Tukey, con el fin de determinar específicamente los grupos diferentes dentro del total de comparación.

En el análisis estadístico realizado para la remoción de TAN, aniones, cationes y una consideración conjunta de todos los iones presentes en la solución se tomó un número total de muestras, correspondiente a N= 96, 192, 288 y 576 respectivamente. Lo anterior considerando los resultados obtenidos para aguas con dureza Soft y Hard.

4.6. Membrana NF99HF

Para la experiencia se utilizó la membrana NF99HF, perteneciente al proveedor Alfa Laval y es confeccionada por la empresa Dow Chemical. Está compuesta por una película delgada de poliamida, sobre una capa de apoyo de poliéster (Oatley *et al.*, 2012). Posee un tamaño de poro de 0,83 nm (Catarino & Mendes, 2011). Presenta un punto isoeléctrico (PIE) en el rango de $4,12 < \text{PIE} < 4,42$ en un pH de 4,27. La Tabla 7, muestra otras características de operación adicionales de la membrana NF99HF.

Tabla 7. Composición recomendada para la elaboración de agua dulce estándar (Hidalgo *et al.*, 2013).

Cut-off (g/mol)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	pH	RM _g SO ₄ (%)	Fuente
200	1–55	0–50	3–10	> 98	Hidalgo <i>et al.</i> , 2013.

5. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las diversas mediciones, son clasificadas en etapas (Etapa 1 y Etapa 2) según la dureza y a su vez según la concentración de TAN.

5.1. Etapa I: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Soft

5.1.1. Determinación de flux de permeado en concentración baja (CB) y alta (CA) de TAN

En la Fig.12 se observa el comportamiento del flux del permeado de agua, para aguas Soft con concentraciones bajas (CB) y altas (CA) de TAN a las distintas presiones de operación. Observándose una relación directamente proporcional entre el flux y la presión de trabajo, aumentando, a medida que se incrementa la PTM.

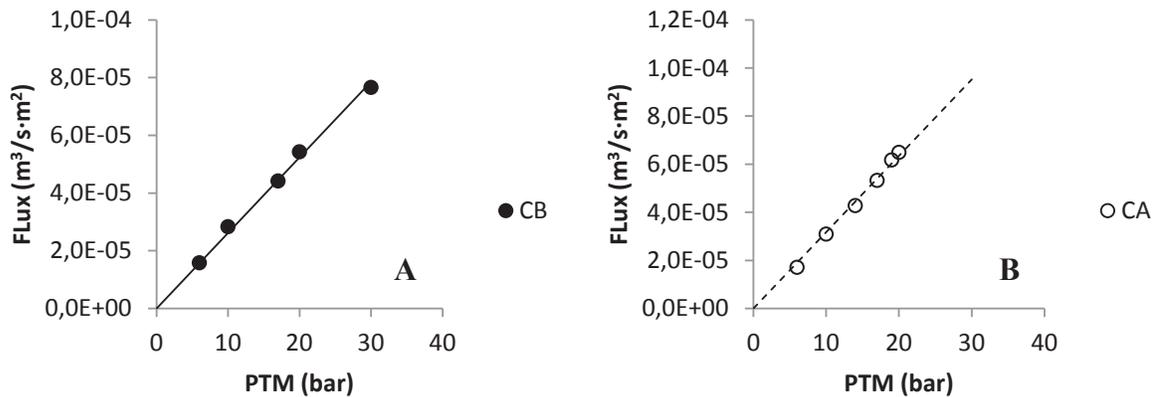


Figura 12: Flux de permeado agua Soft: A: Concentración baja (CB); B: Concentración alta (CA).

5.1.2. Determinación del % de remoción de TAN en concentraciones bajas (CB) y altas (CA)

En la Fig.13, se observa el porcentaje de remoción de TAN obtenidos para aguas con concentraciones bajas y altas, con una presión de trabajo en el rango de 6 a 30 bar.

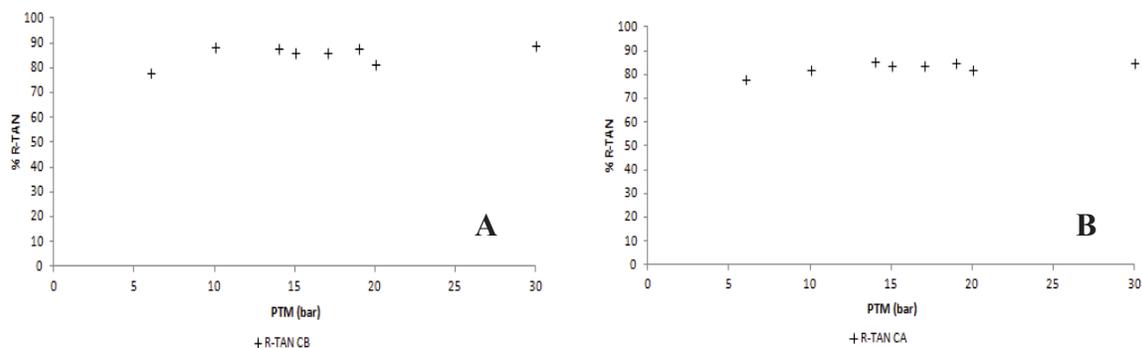


Figura 13: Porcentaje de remoción de TAN agua Soft.: **A:** Concentración baja (CB); **B:** Concentración alta (CA).

En los resultados obtenidos en las 24 mediciones realizadas en aguas Soft con baja concentración de TAN, el porcentaje de remoción promedio obtenido fue de un 85,6%, mientras que en las 24 pruebas en aguas con alta concentración de TAN, la remoción promedio obtenida fue menor, alcanzando un 83,1%. El mayor porcentaje de remoción se obtuvo a una presión de operación de 30 bar, alcanzando un 89,1% para aguas con baja concentración de TAN. Mientras que para aguas con alta concentración, el mayor porcentaje se obtuvo a los 14 bar, alcanzando un 85,5%.

Luego de aplicar el análisis de varianza y test de Tukey al porcentaje de remoción de TAN en baja y alta concentración en cada presión de trabajo, se observó que existen diferencias significativas en el porcentaje de remoción de TAN operando a presiones de 10 bar ($p=0$), 14 bar ($p=0,037$), 15 bar ($p=0,022$), 17 bar ($p=0,01$), 19 bar ($p=0,01$) y 30 bar ($p=0,006$). Mientras que en el resto de las presiones no se observó diferencias significativas al pasar de concentración baja a concentración alta (Anexo 9.1.1).

A modo de resumen en la Tabla 9 se puede apreciar los porcentajes de remoción de TAN obtenidos y el pH de la muestra.

Tabla 9: Resumen porcentaje de remoción en agua Soft, en concentración baja (CB) y alta (CA).

PTM	%R-TAN CB	pH	%R-TAN CA	pH
6	78,0	6,9	78,2	8,1
10	88,7	7,3	82,1	7,7
14	88,1	7,3	85,5	8,4
15	85,9	7,3	83,9	8,3
17	85,9	6,9	83,5	7,4
19	87,7	7,2	85,1	8,1
20	81,6	6,9	81,8	7,7
30	89,1	6,9	84,7	7,8
Promedio	85,6	7,1	83,1	7,9
Mínimo	78,0	6,9	78,2	7,4
Máximo	89,1	7,3	85,5	8,4
±SD	3,6	0,2	2,2	0,3

5.1.3. Interacción con otros iones en agua Soft

En la Fig.14, se observan los porcentajes de remoción promedio de cationes e iones presentes en la solución Soft, interactuando con el TAN.

Para el caso de aguas Soft con baja concentración de TAN (Fig.14,A), se observa que el anión cloro es el que posee menor porcentaje de remoción promedio, alcanzando un 46%, mientras que el SO_4^{-2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} alcanzan porcentajes mayores al 90%, destacando el 100% alcanzado por el SO_4^{-2} . Finalmente el Na^+ obtiene un 80% de remoción promedio.

Por otra parte al operar con alta concentración de TAN (Fig.14, B), se observa que el porcentaje de remoción promedio del anión cloro aumenta alcanzando un 57%. Sin embargo es el ión que sigue presentando el menor porcentaje de remoción promedio. Para el caso de SO_4^{-2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} se obtuvieron los mismos porcentajes de remoción promedio que al operar con baja concentración de TAN. Por último el Na^+ obtiene un 78% de remoción promedio.

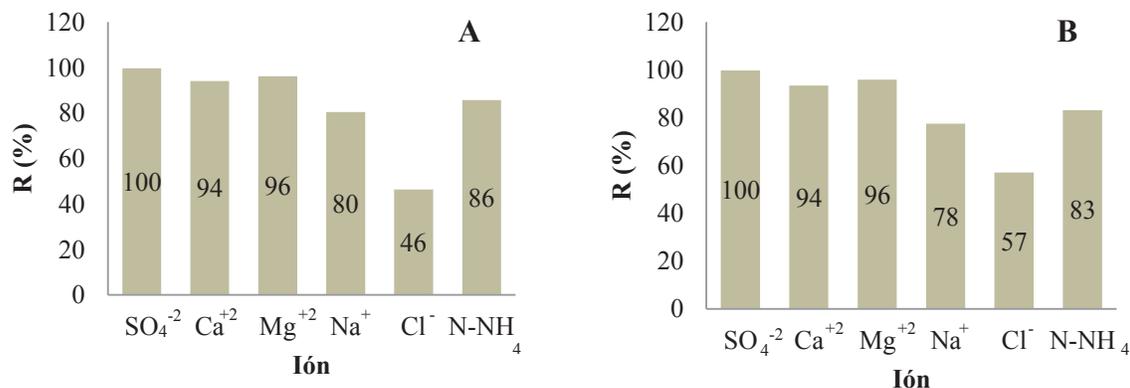


Figura 14: Comparación del porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes agua Soft: **A:** Concentración baja (CB); **B:** Concentración alta (CA).

Finalmente el análisis estadístico contempló la comparación detallada de cada ión en forma individual en concentraciones bajas y altas, en función de la PTM (Anexo 9.1.2, 9.1.3). Contemplando también la remoción de todos los iones en conjunto en ambas concentraciones y en cada presión de operación (Anexo 9.1.4).

5.2. Etapa II: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Hard

5.2.1. Determinación de flux de permeado en concentración baja (CB) y alta (CA) de TAN

En la Fig.15 es posible observar el comportamiento del flux en aguas Hard, con concentraciones bajas (A) y altas (B) de TAN en las distintas presiones de trabajo. Observando el mismo comportamiento que en las aguas Soft, donde flux y PTM presentan una relación directamente proporcional, aumentando a medida que se aumenta la presión de operación.

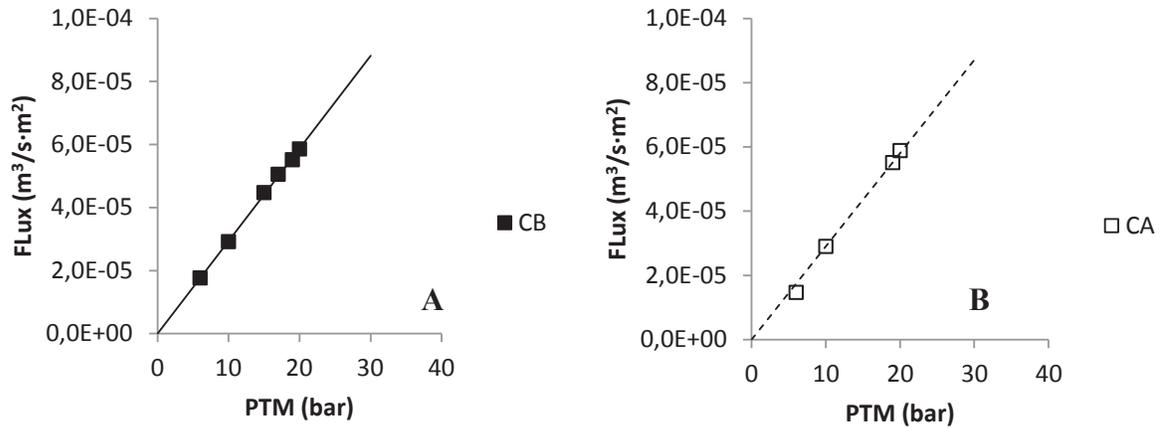


Figura 15: Flux de permeado agua Hard: **A**: Concentración baja (CB); **B**: Concentración alta (CA).

5.2.2. Determinación del % de remoción de TAN en concentraciones bajas (CB) y altas (CA)

La Fig.16, muestra el porcentaje de remoción de TAN alcanzando por aguas Hard en todo el rango de presiones de trabajo.

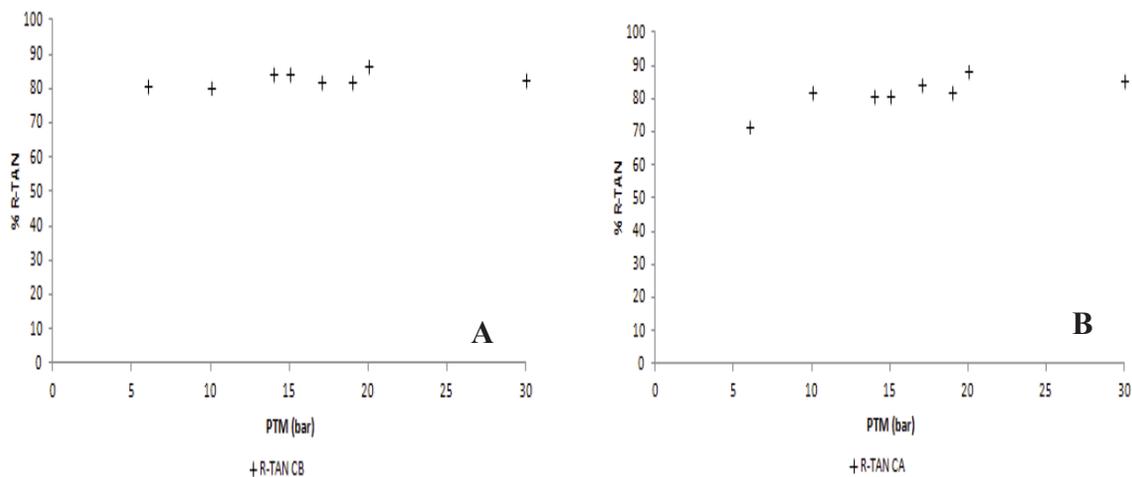


Figura 16: Porcentaje de remoción de TAN agua Hard: **A**: Concentración baja (CB); **B**: Concentración alta (CA).

Los resultados obtenidos para aguas Hard, muestran que el porcentaje de remoción promedio de TAN es de 83,4% para aguas con baja concentración, mientras que para aguas con alta concentración se ve disminuir a un 82,5%. En aguas con baja concentración se observa que el máximo porcentaje de remoción se alcanza a los 20 bar con un 87,1% y el mínimo a los 10 bar con un 80,8%. Para el caso de aguas con alta concentración de TAN, se observa que el mayor porcentaje es alcanzado nuevamente a los 20 bar con un 88,9% y el mínimo a los 6 bar con un 72,2%.

Luego de aplicar las pruebas estadísticas al porcentaje de remoción de TAN en baja y alta concentración en cada una de las presiones de trabajo, se observó que existen diferencias significativas en el porcentaje de remoción de TAN operando a presiones de 6 bar ($p=0,002$), 14 bar ($p=0,029$), 15 bar ($p=0,005$), 17 bar ($p=0,002$), y 30 bar ($p=0,024$). No encontrando diferencias significativas al cambiar de concentración de TAN en el resto de las presiones trabajadas (Anexo 9.2.1).

Finalmente, en la Tabla 10 se puede apreciar los porcentajes de remoción de TAN obtenidos y el pH de la muestra.

Tabla 10: Resumen porcentaje de remoción en agua Hard, en concentración baja (CB) y alta (CA).

PTM	%R-TAN CB	pH	%R-TAN CA	pH
6	81,3	7,6	72,2	7,8
10	80,8	6,1	82,6	7,4
14	84,6	7,7	81,5	7,5
15	85,0	7,7	81,3	7,5
17	82,6	7,5	85,0	7,7
19	82,7	7,6	82,8	7,3
20	87,1	7,3	88,9	7,7
30	82,8	7,6	85,9	7,3
Promedio	83,4	7,4	82,5	7,5
Mínimo	80,8	6,1	72,2	7,3
Máximo	87,1	7,7	88,9	7,8
±SD	2,0	0,5	4,6	0,2

5.2.3. Interacción con otros iones en agua Hard

En la Fig.17, se observan los porcentajes de remoción promedio de cationes e iones presentes en la solución Hard.

Es posible observar que para aguas con baja concentración de TAN (Fig.17, A), los mayores porcentajes de remoción promedio son superiores al 95% alcanzados por el SO_4^{-2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} . Destaca el bajo porcentaje de remoción promedio alcanzado por el cloro, con un 42%. Luego el Na^+ presenta una remoción promedio del 81%.

Al operar con alta concentración de TAN (Fig.17, B), se observa que el cloro sigue siendo el ión que presenta menor porcentaje de remoción promedio con un 47%. Al igual que el caso anterior el SO_4^{-2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} son los iones que presentan el mayor porcentaje de remoción promedio. Por último el Na^+ obtiene un 80% de remoción promedio.

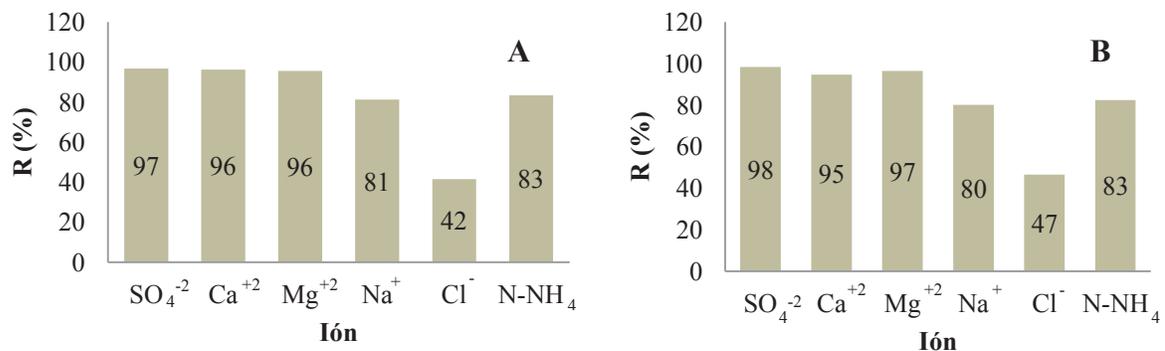


Figura 17: Comparación del porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes agua Hard: **A:** Concentración baja (CB); **B:** Concentración alta (CA).

Finalmente en el Anexo se presenta el análisis estadístico para la comparación detallada de cada ión en forma individual y en conjunto, en función de la PTM (Anexo 9.2.2, 9.2.3, 9.2.4).

5.3. Otros parámetros de exclusión

Para mostrar el efecto de las características físicas de los iones en los porcentajes de remoción obtenidos, se tomó en consideración dos parámetros: el peso molecular (MW) y el radio Stokes (Rs). Tomando en consideración los resultados obtenidos a una presión de trabajo de 17 bar para la etapa I y II.

Considerando el peso molecular para la etapa I (Fig.18) se observa que el mayor porcentaje de remoción es alcanzado por el SO₄⁻², seguido por el Mg⁺², Ca⁺², TAN, Na⁺ y Cl⁻. Observando que los iones con mayor peso atómico son los que alcanzan mayor porcentaje de remoción, a excepción del ión cloro, el cual presenta menor porcentaje de remoción, a pesar de tener mayor peso molecular. También destaca el comportamiento del TAN, el cual presenta mayor porcentaje de remoción comparado a otros iones que poseen mayor peso molecular.

Por otra parte, considerando el radio Stokes (Fig.18) en la etapa I, se observa que el mayor porcentaje de remoción es alcanzado nuevamente por el SO₄⁻² y que nuevamente es seguido por el Mg⁺², Ca⁺², TAN, Na⁺ y Cl⁻. Los resultados muestran que los mayores porcentajes de remoción son alcanzados por los iones con menor radio Stokes, a excepción

del sulfato. Mientras que los iones con mayor radio Stokes presentaron menor porcentaje de remoción.

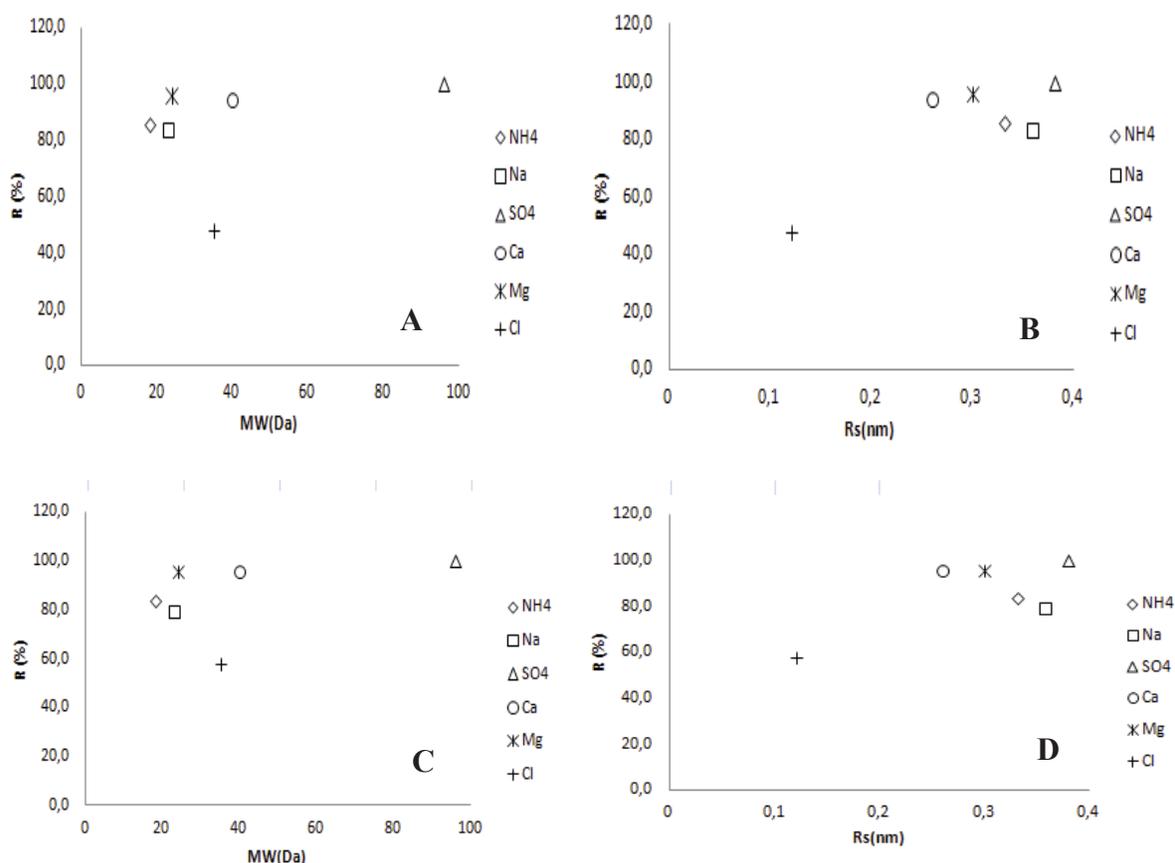


Figura 18: Porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en función del peso molecular (A y C) y radio Stokes (B y D) en concentración baja (A y B) y alta (C y D). Etapa I.

Para la etapa II (Fig.19) y considerando el peso molecular de los iones en solución, se observa que el mayor porcentaje de remoción es alcanzado por el Ca^{+2} , seguido por el SO_4^{-2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , TAN, Na^+ y Cl^- . Coincidiendo nuevamente que los iones con mayor peso atómico alcanzan mayor porcentaje de remoción, a excepción del ión cloro y el TAN.

Finalmente, considerando el radio Stokes (Fig.19) en la etapa II, se observa que el mayor porcentaje de remoción es alcanzado nuevamente por el Ca^{+2} , seguido por SO_4^{-2} , Mg^{+2} , TAN, Na^+ y Cl^- . Mostrando nuevamente que los mayores porcentajes son alcanzados

por los iones con menor radio Stokes, a excepción del sulfato. Mientras que los iones con mayor radio Stokes presentaron menor porcentaje de remoción.

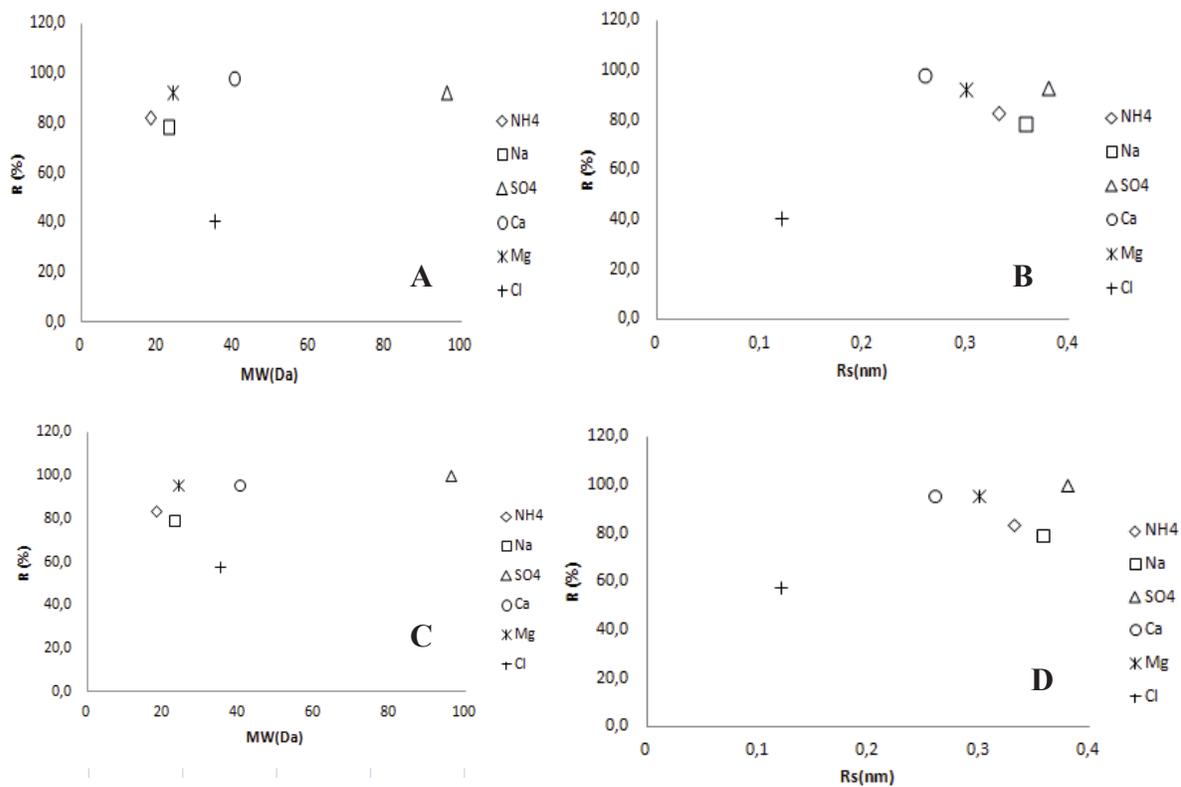


Figura 19: Porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en función del peso molecular (A y C) y radio Stokes (B y D) en concentración baja (A y B) y alta (C y D). Etapa II.

6. DISCUSIÓN

Es importante señalar, que las investigaciones realizadas con membranas de filtración y que operen con soluciones multi-iónicas, son escasas. Sin embargo es posible contrarrestar algunos de los resultados obtenidos, con la literatura revisada.

En cuanto al porcentaje promedio de remoción de TAN obtenido, este superó el 78% en las experiencias realizadas en aguas Soft y Hard, tanto en la etapa I como etapa II y en las distintas presiones de trabajo, resultados que se pueden contrastar con los obtenidos en las investigaciones realizadas por Cancino *et al.*, (2011) y Ramírez (2015). Estos autores obtuvieron un comportamiento similar, alcanzando un porcentaje de remoción cercano al 78% a presiones bajas y una remoción cercana al 50% a presiones mayores para el primer caso; y porcentajes de remoción por sobre el 79% en todas las presiones de trabajo para el segundo caso.

De acuerdo a las secuencias de remoción obtenidas (Fig.14 y Fig.17), es importante tener en consideración que al estar trabajando con soluciones multi-iónicas, se produce una superposición de los efectos de exclusión por carga: el efecto Donnan y el efecto dieléctrico, lo cual coincide con lo señalado por Yaroshchuk (2001). Seidel *et al.*, 2001, Ballet *et al.*, 2007 & Nilsson *et al.*, 2008, señalan que la exclusión depende de la carga de la capa activa de la membrana, para lo cual Mantari *et al.*, 2007 y Tang *et al.*, 2009, señalan que dicha carga dependerá según el pH en el que se esté operando. De acuerdo a lo anterior, la membrana presenta una capa activa muy negativa al pH de operación, provocando una fuerte atracción de los contra-iones RMg^{+2} , RCa^{+2} , RNa^+ y RNH_4^+ , llegando a un punto de cambiar la carga superficial de la membrana formándose ahora una capa de carga positiva, provocando la atracción de co-iones RSO_4^{-2} y RCl^- , los cuales pueden ser dirigidos hacia los poros a través del flux, por presentar la misma carga que la capa activa. A su vez, considerando el efecto dieléctrico, los iones al encontrarse en el agua inducen una carga eléctrica del mismo signo y magnitud al de la membrana, efecto que se produce por la diferencia en las constantes dieléctricas. Esto generaría la repulsión y exclusión de los iones hacia fuera del poro, situación que vuelve a coincidir con lo señalado por Yaroshchuk (2001).

Por otra parte Yaroshchuk (2001) y Vezzani & Bandini (2002) señalan que la exclusión estaría fuertemente marcada por el tipo de valencia del electrolito, siendo los iones divalentes y multivalentes los mejores rechazados. De acuerdo a las secuencias de remoción obtenidas, los mayores porcentajes fueron obtenidos por los iones SO_4^{-2} , Mg^{+2} y Ca^{+2} , y en último lugar los iones NH_4^+ , Na^+ y Cl^- . Es decir los iones divalentes presentaron mayor remoción frente a los iones monovalentes, situación que también coincide con los resultados obtenidos para aguas Soft y Hard en la etapa I y II y con lo señalado en la literatura. Sin embargo lo señalado anteriormente no concordaría con los resultados obtenidos en la remoción del SO_4^{-2} .

Para el caso anterior y teniendo en consideración que los resultados obtenidos muestran que la mayor remoción es obtenida para el SO_4^{-2} y que dichos resultados no coinciden con lo señalado en el párrafo anterior, Van der Bruggen *et al.*, 1999, señala que el porcentaje de remoción obtenido estaría fuertemente influenciado por dos parámetros relacionados al tamaño molecular de los solutos, el peso molecular y el radio Stokes. Donde las especies con mayor peso molecular y mayor grado de hidratación presentan mayor grado de permeación a través de la membrana. En este sentido el SO_4^{-2} posee tres características que lo diferencia notablemente del resto de los solutos presentes en la solución, este posee el mayor peso molecular (MW=96 Da), además, representa el co-ión con mayor valencia (-2) y aquel con mayor radio Stokes ($R_s=0,3$ nm), datos que explicarían los resultados obtenidos en la remoción de este ion.

Los flux promedios obtenidos fueron de 177,76 L/m²h para la etapa I y 167,76 L/m²h para la etapa II, operando en un rango de presión de 5 a 30 bar. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en las investigaciones realizadas por Cancino *et al.*, (2011), Ramírez (2015) y Mänttari *et al* (2006), quienes obtuvieron flux correspondientes a 186,6 L/m²h, 179,52 L/m²h y 125 L/m²h, respectivamente, utilizando la membrana NF270. Los resultados anteriormente obtenidos pueden ser considerados altos, comparado a los resultados obtenidos por Cancino *et al.*, (2011) para las membranas NF90 y NF200, obteniendo 84,9 L/m²h y 92,5 L/m²h, respectivamente. Estos altos flux obtenidos, son posibles de atribuir a la composición de esta membrana, la cual está compuesta principalmente por polipiperacina, material altamente polar debido a los grupos funcionales

de cetonas, ácidos carboxílicos y aminas (Hurtado, 2010). Otro factor operacional que influye en los flux obtenidos es el pH de trabajo, el cual al ser cercano o mayor a 7, provoca que el tamaño de poro aumente, aumentando en consecuencia el flujo de agua que puede pasar a través de ellos Mänttari *et al* (2006).

En este caso la resistencia de membrana (R_M) promedio obtenida fue de $2,84 \times 10^{13}$ Pa/s, resultado similar a los obtenidos por autores como Hilial *et al.*, (2008), quien registra una $R_M=1,43 \times 10^{13}$ Pa/s; Cancino *et al.*, (2011), donde se registró una $R_M=2,58 \times 10^{13}$ Pa/s y Ramírez (2015) que registró una $R_M=2,52 \times 10^{13}$ Pa/s.

Tomando en consideración los resultados obtenidos para los flux de permeado y la resistencia obtenida, Hilial *et al.*, (2008) y Cancino *et al.*, (2011) señalan que a una mayor resistencia se produce un menor flux de permeación y al contrario, una baja resistencia genera un mayor flux de permeado, lo cual coincide con los resultados obtenidos, ya que en este caso la membrana NF99HF obtiene un menor flux comparado a la membrana NF270, lo cual explicaría que la resistencia de membrana obtenida en este caso sea levemente mayor a la obtenida en las investigaciones realizadas por Hilial *et al.*, (2008), Cancino *et al.*, (2011) & Ramírez (2015).

Finalmente cabe mencionar que se observó una relación directamente proporcional entre el rango de presión de operación utilizada y los porcentajes de remoción de amonio obtenido por la membrana NF99HF. Observando que a medida que se aumenta la presión de trabajo los porcentajes de remoción aumentan, esto hasta un cierto punto, ya que a presiones mayores a los 15 bar, se comienzan a observar diferencias en los porcentajes de remoción obtenidos. El fenómeno descrito anteriormente coincide con lo que describen autores como Pontalier *et al.*, (1999), Pauman *et al.*, (2004) & Cancino *et al.*, (2011), quienes señalan que este fenómeno se debe a que los solutos son retenidos por fuerzas superficiales independientes de la presión aplicada, pero estas fuerzas pueden ser despreciables al momento de trabajar a grandes presiones, en ese momento las fuerzas electroquímicas que permiten la exclusión son superadas por la energía generada por la presión transmembrana.

7. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo se centra en la determinación del desempeño de la membrana NF99HF en términos de remoción de TAN en determinadas características de operación. En este punto, el porcentaje de remoción promedio de TAN obtenido, en todas las experiencias realizadas fue mayor al 82 %.

Por otra parte considerando el primer objetivo específico planteado en esta investigación, los porcentajes de remoción de TAN obtenidos en las experiencias con aguas Soft en baja y alta concentración de TAN, fueron de un 85,6% y un 83,1%, respectivamente. Mientras que para aguas Hard en baja y alta concentración de TAN fueron de un 83,4% y un 82,5%, respectivamente. Porcentaje que dependerá directamente de la presión de trabajo con la cual se opere, de la concentración de TAN presente en el agua y la dureza del agua. En relación a la presión de trabajo, se debe señalar que entre mayor sea la presión transmembrana mayor es el porcentaje de remoción de TAN obtenido, esto hasta cierto punto. En esta investigación el óptimo es a los 15 bar, ya que sobre esta no se observan diferencias en los porcentajes de remoción obtenidos. En cuanto a la dureza del agua, se determinó que los mayores porcentajes de remoción fueron obtenidos por las aguas de baja dureza, lo cual se debe a la interacción de las sales disueltas con las propiedades de la membrana NF99HF, generando fenómenos de exclusión. En relación a la concentración de TAN, los mayores porcentajes de remoción son alcanzados por aguas que poseen baja concentración de TAN, lo cual se debe a la competencia generada entre el amonio y los iones de similar valencia.

En cuanto al segundo objetivo específico planteado, los porcentajes de remoción de los cationes y aniones presentes en la solución, fueron superior al 40% en todas las experiencias realizadas. Porcentaje que se vio influenciado por la exclusión por carga, efecto Donnan y el efecto dieléctrico, obteniendo porcentajes de remoción mayores al 94% en aguas Soft con baja concentración de TAN y mayor al 95% en aguas Soft con alta concentración de TAN, para iones divalentes. Mientras que el porcentaje obtenido para iones monovalentes fue superior al 46% para aguas Hard con baja concentración de TAN y

mayor al 42% para aguas Hard con alta concentración de TAN. Concluyendo de esta forma que el rechazo de los iones presentes en solución, dependerá principalmente de la carga de la capa activa de la membrana, lo cual está fuertemente ligado al pH de operación, el cual determinará si se opera por sobre o debajo del punto isoeléctrico, definiendo de esta forma la carga que tomará la capa activa, lo cual determinará que iones tendrán mayor o menor rechazo. Lo anterior se ve complementado por los fenómenos de exclusión de Donnan y Dieléctrico.

Finalmente, los resultados de la investigación indican que la remoción de TAN en agua dulce es factible de realizar mediante procesos de nanofiltración y utilizando la membrana NF99HF, y que la eficacia de esta remoción dependerá de la presión transmembrana con la cual se esté operando y de la dureza y concentración de TAN del agua a tratar.

8. REFERENCIAS

- Aquaculture Developments, 2008.** The opportunity: Why Aquaculture? Why now?. [<http://aquaculturedevelopments.com/?tag=aquaculture-systems>]. Revisado: 30 Septiembre 2015.
- Badiola, M., D. Mendiola & J. Bostock. 2012.** Recirculating Aquaculture Systems (RAS) analysis: Main issues on management and future challenges. *Aquacult. Eng.*, 51: 26-35.
- Bandini S. & L. Bruni. 2006.** Studies on the role of site-binding and competitive adsorption in determining the charge of nanofiltration membranes desalination 241: 315-330.
- Boussu, K., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B., 2008.** Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 310: 51–65.
- Braghetta A, Digiano FA, Ball WP., 1997.** Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *J Environ Eng* 1997; 123: 28–40.
- Cancino, B., C.F. Hurtado & R. Ruby, 2011.** Effects of pressure and pH in ammonium retention for nanofiltration and reverse osmosis membranes to be used in recirculation aquaculture systems (RAS). *Aqua. Eng.* 45: 103-108.
- Catarino, M., A. Mendes, 2011.** Dealcoholizing wine by membrane separation processes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 12: 330–337.
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J.P., 2006.** Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering* 34, 179–197.
- Cheryan, M. 1998.** Ultrafiltración and Microfiltración Handbook. Technomic Publishing Co., Inc. U.S.A. pp: 527.

Childress, AE., Elimelech, M., 2000. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science and Technology* 34: 3710-3716.

Clark, C.K. 2013. The development of a renewable-energy-driven reverse osmosis system for water desalination and aquaculture production. *Journal of Integrative Agriculture.*, 12: 1357-1362.

Cuartas, B. 2005. Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. Tesis doctoral de la Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear.

Davidson, J., Helwig, N.T., Summerfelt, S., 2008. Fluidized sand biofilters used to remove ammonia, biochemical oxygen demand, total coliform bacteria, and suspended solids from an intensive aquaculture effluent, *Aquacultural Engineering* 39: 6-15.

Dolan, E., N. Murphy & M. O'hehir, 2013. Factors influencing optimal micro-screen drum filter selection for recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 56: 42-50.

EPA, United States Environmental Protection Agency 2005. Membrane filtration guidance manual.

Galli, M.O. 2007. Sistemas de Recirculación y Tratamiento de Agua. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. SAGPyA. Santa Ana-Corrientes, Argentina. pp: 1-35.

Glueauf E. 1976. The distribution of electrolytes between cellulose acetate membranes and aqueous solutions desalination 18: 155-172.

Guastalli, A. 2006. Estudio sobre la aplicación de la tecnología de membranas para la recuperación del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado del aluminio. Tesis para optar al grado de Doctor en Química de la Universidad de Barcelona. Departamento de Ingeniería Química.

Gutierrez, X. & C. Pessot. 2012. Definición teórica de tres calidades de agua para la realización de estudio de filtración por membranas en sistemas de recirculación de aguas, NIVA Chile S. A. Puerto Varas.

Hidalgo, A.M., León, G., Gómez, M., Murcia, M.D., Bernal, M.D & S. Ortega, 2013. Polyamide nanofiltration membranes to remove aniline in aqueous solutions. *Environmental Technology* 35: 1175-1181

Hurtado, C. 2010. Comportamiento de membranas de nanofiltración en la separación de amonio en solución modelo. Tesis para optar al grado académico de Doctor en Acuicultura. P. Universidad Católica de Valparaíso.

Ingle, M.G., Villareal, D.E., Arredondo, F.J., Ponce, P.J. & Barriga, S.I. 2003. Evaluación de algunos parámetros de calidad del agua en un sistema cerrado de recirculación para la acuicultura, sometido a diferentes cargas de biomasa de peces. *Hidrobiología* 13: 247-253.

Jiang, Ch., Wang, Q., Li, Y., Wang, Y., Xu, T., 2015. Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis, *Desalination* 365: 204–212.

Jimenez, A.J. 2012. Sistemas de recirculación en acuicultura: una visión y retos diversos para Latinoamérica.
[http://www.industriaacuicola.com/PDFs/Sistemas_de_recirculacion.pdf]. Revisado: 30 Septiembre 2015.

Lee, P.G., Lea, R.N., Dohmann, E., Prebilsky, W., Turk, P.E., Ying, H. & Whitson, J.L. 2000. Denitrification in aquaculture systems: an example of a fuzzy logic control problem. *Aquacultural Engineering* 23: 37–59.

Leo, C., M.Z. Yahya., S.N.M. Kamal., A.L. Ahmad & A.W A. Mohammad. 2013. Potential of nanofiltration and low pressure reverse osmosis in the removal of phosphorus for aquaculture. *Water Science & Tecnology* 67: 831-837.

Losordo, T.M; M. Masser y J. Rakocy.1992. Recirculating Aquaculture Tank Production Systems: an overview of critical considerations principles of biofiltration. Southern Regional Aquaculture Center. Fact Sheet No. 451.

Mänttari, M., Pihlajamäki, A., & Nyström, M., 2006. Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH. *Journal of Membrane Science* 280: 311–320.

Mendiola, M. 2015. Tesis para optar el grado de Licenciado en Ingeniería Ambiental. “Evaluación de la capacidad de remoción de compuestos nitrogenados y fosfatos utilizando diferentes sustratos en los filtros biológicos de sistemas acuapónicos”. pp: 94.

Nilsson, M., Lipnizki, F., Trägårdh, G., Östergren, K. 2008. Performance, energy and cost evaluation of a nanofiltration plant operated at elevated temperatures . *Separation and Purification Technology* 60: 36-45.

Nora’aini, A., N. Halim., & A. Azizah. 2010.The formation and characterisation of an asymmetric nanofiltration membrane for ammonia-nitrogen removal: Effect of shear rate. *Aquacult. Eng.*, 101:1459-1465.

Oatley, D., Llenas, L., Pérez, R., Williams, P., Martínez, X & M. Rovira, 2012. Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation. *Elsevier B.V.*, 173: 1–11.

Quin J., M.H. Oo, H. Lee and B. 2004. Coniglio, Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process, *J. Membr. Sci.*, 232: 153-159.

Qin, G., C. Liu., N.Richman & J. Moncur. 2005. Aquaculture wastewater treatment and reuse by wind-driven reverse osmosis membrane technology: a pilot study on Coconut Island, Hawaii. *Aquacult. Eng.*, 32: 365-378.

Rakocy, J.E., Hargreaves, J.A. & Bailey, D.S.1993. Nutrient accumulation in a recirculating aquaculture system integrated with hydroponic vegetable gardening. *Proceedings Aquacultural Engineering Conference. St. Joseph, MI.*148 - 158 p.

Raventós, M., S. Duarte. 2013. Tecnología de membranas. [<http://med.se-todo.com/biolog/19501/index.html>]. Revisado: 30 Septiembre 2015.

Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., & Wilms, D., 1998. Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Separ. Purif. Technol.*14: 155–162.

Schaep, J., Vandecasteele, C., 2001. Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 188: 129–136.

Scott, K and Hugues, R., 1996. *Industrial Membrane Separation Technology.* Chapman & Hall.

Sotto, A. 2008. Tesis doctoral. “Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y osmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos”. pp: 258.

Tansel, B. 2012. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. *Sep. Pur. Tec.* 86: 119-126.

Teixeira, M., Rosa, M., Nyström, M., 2005. The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.* 265: 160-166.

Timmons, M.B., J.M. Ebeling, F.W. Wheaton., S.T Summerfelt, B.J. Vinci, 2002. *Recirculating Aquaculture Systems*, 2nd ed. Cayuga Aqua Ventures, Ithaca, NY.

Timmons, M. (2007). *Sistemas de Recirculación para la Acuicultura.* Fundación Chile. 531 pp.

Valenzuela, T. 2005. Exploración de posibilidades para proponer un tren de tratamiento para remoción de dureza que logre la optimización técnica y económica del proceso. Tesis para optar el título de Licenciatura en Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos. Universidad de las Américas Puebla.

Wang D. X., M. Su, Z. Yu, X. Wang, M. Ando, T. Shintani, 2005. Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions. *Desalination* 175: 219-225.

Wang X.L., W. Shang, D. Wang, L. Wu, C. Tu, 2009. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination* 236: 316-326.

Wheaton F., 1977. Wheaton, F.W. 1977. *Aquacultural Engineering*, second printing. Robert E. Krieger Publishing Company. Malabar, Florida.

9. ANEXOS

9.1. Etapa I: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Soft

9.1.1. Remoción de TAN en agua Soft

Tabla 11: Valor P (ANOVA) entre concentraciones CB y CA, para la remoción de TAN en cada PTM.

%R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
R-TAN	0,861	0	0,037	0,022	0,01	0,01	0,610	0,006

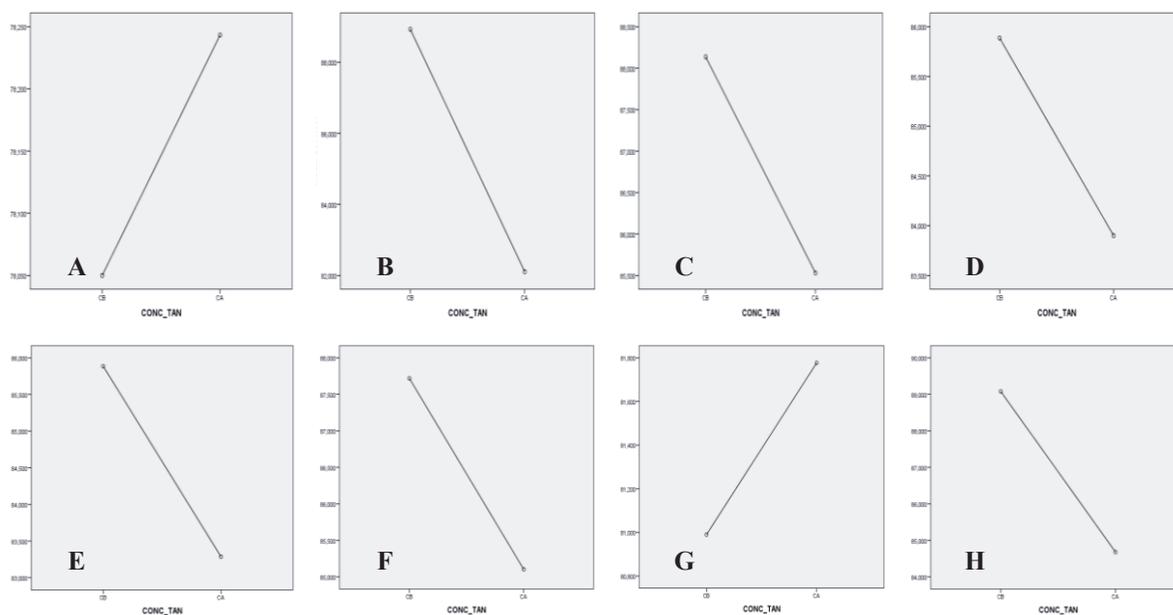


Figura 20: Test de Tukey para la comparación del R-TAN entre concentración CB y CA. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).

9.1.2. Remoción de aniones en agua Soft

Tabla 12: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración CB y CA, en función de la PTM.

Concentración	RCI	RSO_4^{-2}
CB	0.000	0.660
CA	0.000	0.559

Tabla 13: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración CB y CA en cada PTM.

PTM	PTM	Cl ⁻		RSO ₄ ⁻²	
		CB	CA	CB	CA
6	10	0,021	0,000	1,000	1,000
6	14	0,896	0,000	1,000	0,854
6	15	0,002	0,000	0,906	0,854
6	17	0,323	0,000	1,000	0,854
6	19	0,005	0,000	0,949	0,854
6	20	0,310	0,992	1,000	0,854
6	30	0,011	0,000	0,943	0,854
10	14	0,213	0,235	1,000	0,822
10	15	0,936	0,997	0,906	0,822
10	17	0,772	0,932	1,000	0,822
10	19	0,000	0,200	0,949	0,822
10	20	0,787	0,000	1,000	0,822
10	30	1,000	0,393	0,943	0,822
14	15	0,027	0,077	0,906	1,000
14	17	0,951	0,030	1,000	1,000
14	19	0,000	1,000	0,949	1,000
14	20	0,944	0,000	1,000	1,000
14	30	0,123	1,000	0,943	1,000
15	17	0,193	0,999	0,906	1,000
15	19	0,000	0,064	1,000	1,000
15	20	0,202	0,000	0,906	1,000
15	30	0,989	0,145	1,000	1,000
17	19	0,000	0,025	0,949	1,000
17	20	1,000	0,000	1,000	1,000
17	30	0,581	0,059	0,943	1,000
19	20	0,000	0,000	0,949	1,000
19	30	0,000	1,000	1,000	1,000
20	30	0,599	0,000	0,943	1,000

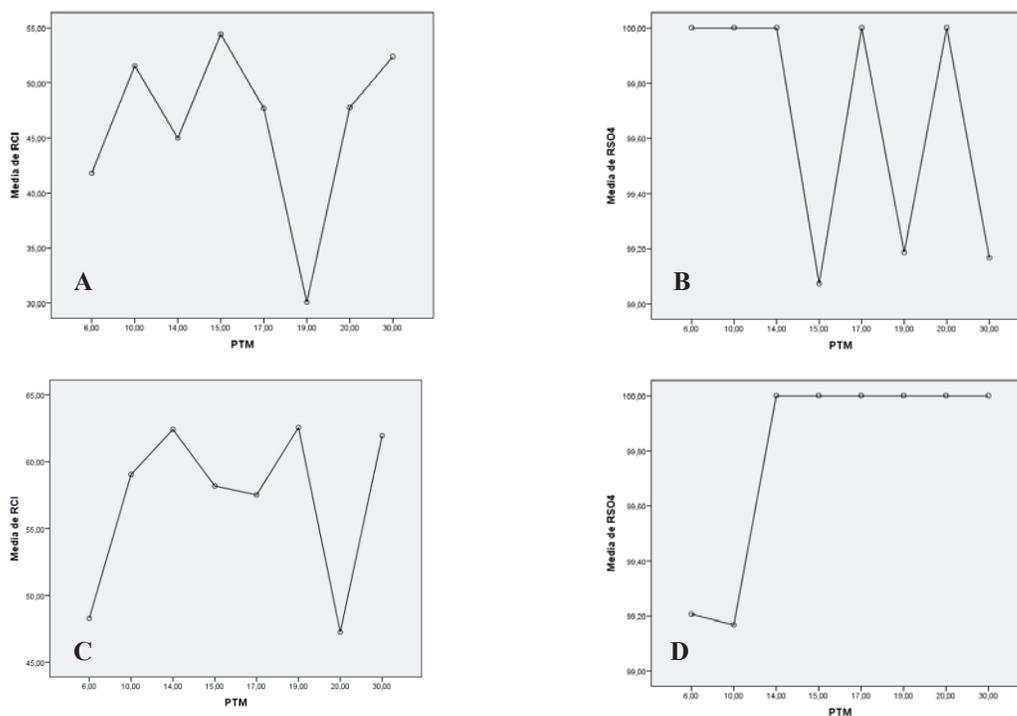


Figura 21: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A y B) y CA (C y D), en función de la PTM.

9.1.3. Remoción de cationes en agua Soft

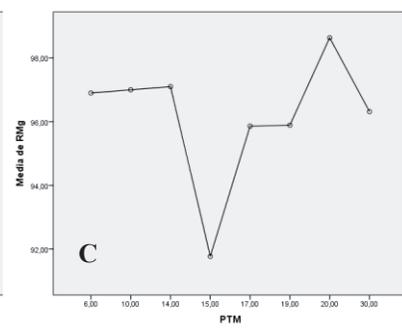
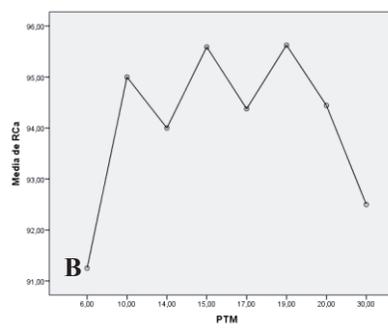
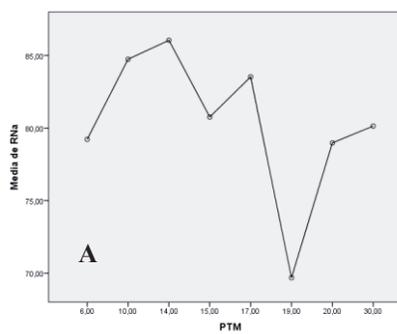
Tabla 14: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM.

Concentración	RNa ⁺	RCa ⁺²	RMg ⁺²
CB	0,000	0,013	0,000
CA	0,044	0,094	0,000

Tabla 15: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM.

PTM	PTM	RNa ⁺		RCa ⁺²		RMg ⁺²	
		CB	CA	CB	CA	CB	CA
6	10	0,029	0,041	0,057	0,981	1,000	0,995
6	14	0,005	0,161	0,268	0,979	1,000	0,525
6	15	0,960	0,892	0,021	0,997	0,001	0,531
6	17	0,132	0,056	0,156	0,576	0,930	0,300
6	19	0,000	0,530	0,020	0,429	0,940	0,426

6	20	1,000	0,213	0,141	1,000	0,543	0,553
6	30	0,998	0,244	0,940	0,264	0,997	0,000
10	14	0,983	0,993	0,981	1,000	1,000	0,901
10	15	0,192	0,361	0,999	1,000	0,000	0,905
10	17	0,989	1,000	0,999	0,971	0,894	0,692
10	19	0,000	0,746	0,999	0,909	0,906	0,829
10	20	0,021	0,978	0,999	0,851	0,610	0,917
10	30	0,093	0,965	0,370	0,752	0,993	0,000
14	15	0,039	0,786	0,828	1,000	0,000	1,000
14	17	0,682	0,998	1,000	0,974	0,849	1,000
14	19	0,000	0,988	0,812	0,915	0,863	1,000
14	20	0,004	1,000	1,000	0,843	0,676	1,000
14	30	0,018	1,000	0,864	0,761	0,984	0,001
15	17	0,582	0,444	0,948	0,909	0,006	1,000
15	19	0,000	0,996	1,000	0,801	0,005	1,000
15	20	0,918	0,866	0,961	0,941	0,000	1,000
15	30	1,000	0,899	0,165	0,602	0,002	0,001
17	19	0,000	0,829	0,940	1,000	1,000	1,000
17	20	0,099	0,993	1,000	0,320	0,095	1,000
17	30	0,349	0,986	0,690	0,998	0,999	0,003
19	20	0,000	0,997	0,955	0,218	0,101	1,000
19	30	0,000	0,999	0,156	1,000	1,000	0,002
20	30	0,992	1,000	0,655	0,121	0,226	0,001



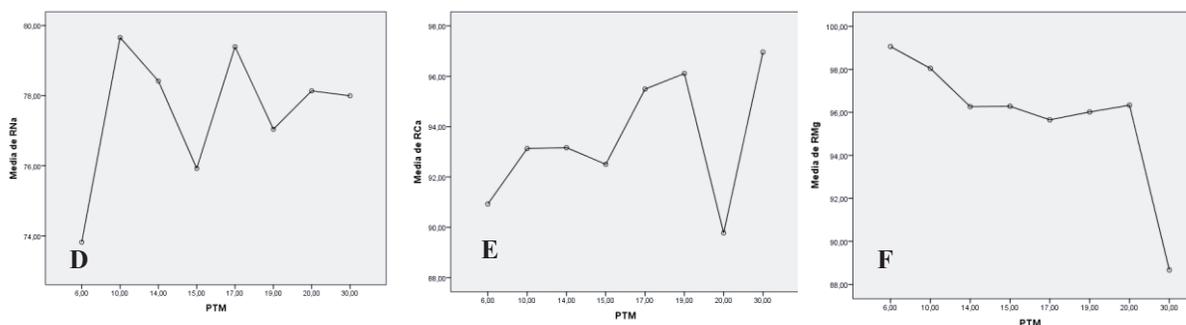


Figura 22: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A, B y C) y CA (D, F y G), en función de la PTM.

9.1.4. Remoción considerando todos los iones en solución

Tabla 16: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración CB y CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Concentración	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
CB	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 17: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CB, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Remoción	Remoción	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Mg ⁺²	Ca ⁺²	0,028	0,066	0,217	0,017	0,940	1,000	0,189	0,048
Mg ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,379	0,005	0,273	0,000	0,199	0,500	0,957	0,192
Mg ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,008	0,000	0,000
Ca ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,001	0,000	0,005	0,030	0,047	0,424	0,050	0,001
Ca ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,006	0,000	0,003	0,010	0,000	0,086
Na ⁺	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	TAN	0,968	0,000	0,590	0,002	0,714	0,000	0,821	0,000
Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Cl ⁻	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

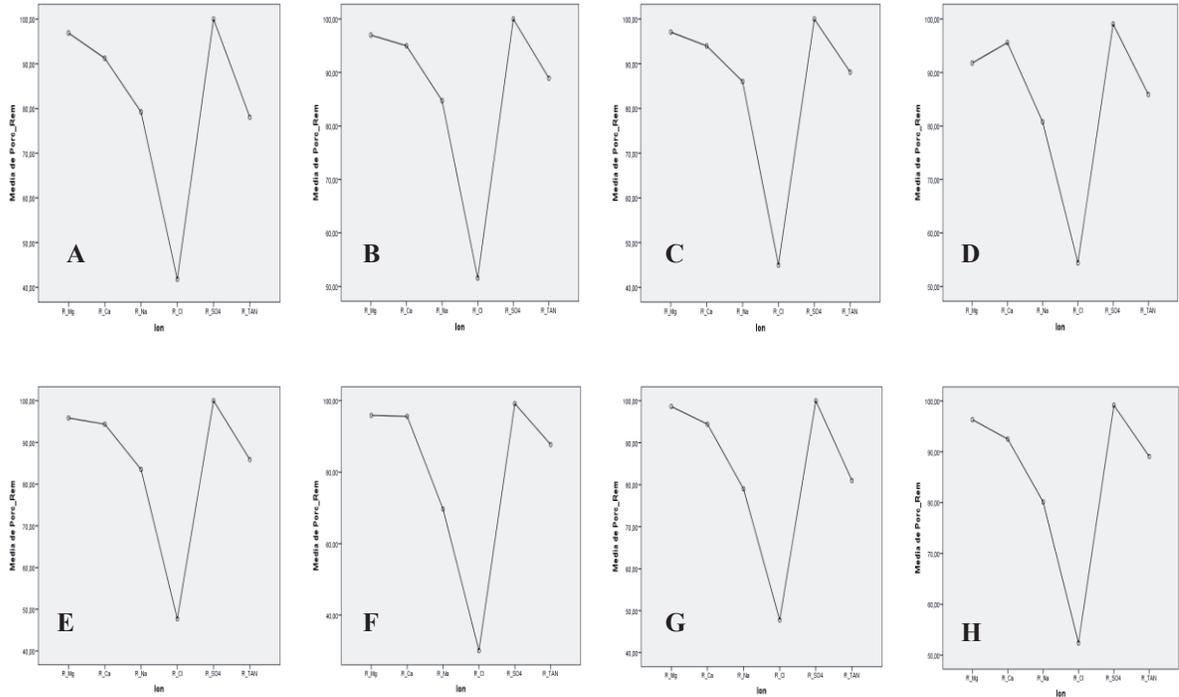


Figura 23: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CB, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).

Tabla 18: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Remoción	Remoción	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Mg ⁺²	Ca ⁺²	0,000	0,005	0,592	0,025	1,000	1,000	0,182	0,000
Mg ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	1,000	0,882	0,409	0,028	0,031	0,041	0,710	0,000
Mg ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,078
Ca ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000
Ca ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,000	0,001	0,033	0,000	0,025	0,047	0,017	0,246
Ca ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,074	0,000
Na ⁺	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Na ⁺	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	TAN	0,025	0,247	0,025	0,000	0,060	0,000	0,716	0,002
Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl ⁻	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

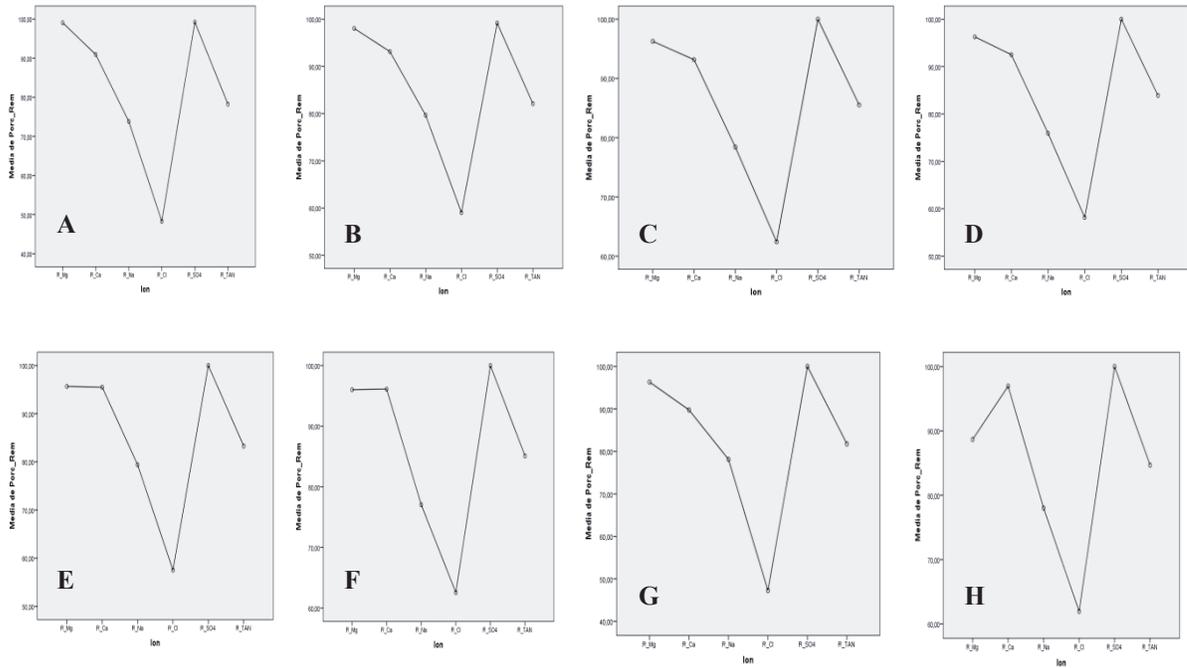


Figura 24: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CA, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).

9.2.Etapa II: Pruebas en agua dulce estándar con dureza Hard

9.2.1. Remoción de TAN en agua Hard

Tabla 19: Valor P (ANOVA) entre concentraciones CB y CA, para la remoción de TAN en cada PTM.

%R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
R-TAN	0,002	0,150	0,029	0,005	0,002	0,994	0,088	0,024

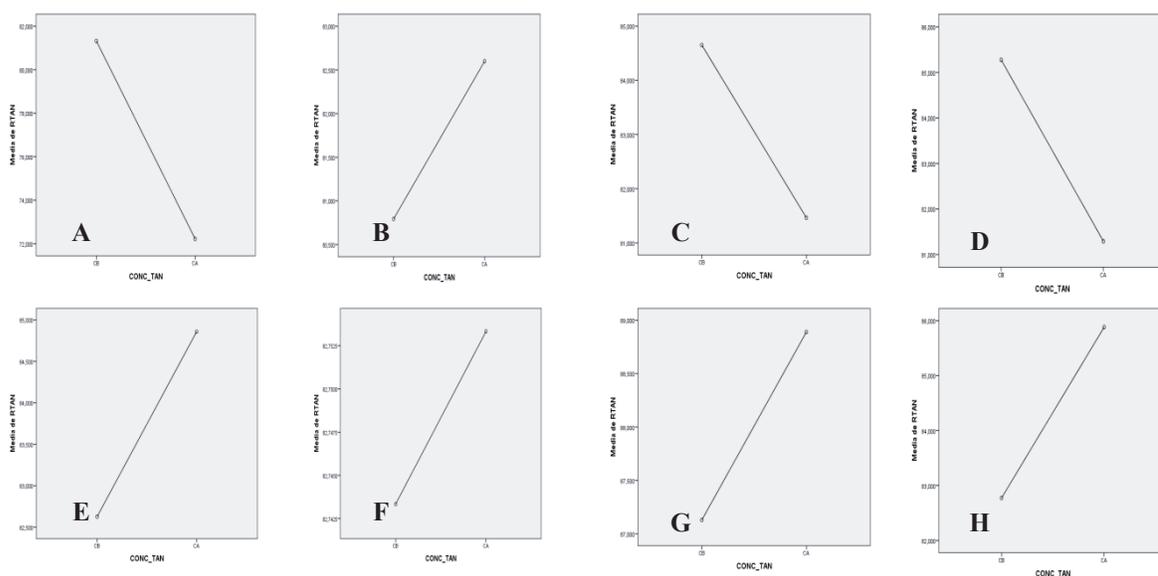


Figura 25: Test de Tukey para la comparación del R-TAN entre concentración CB y CA. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).

9.2.2. Remoción de aniones en agua Hard

Tabla 20: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración CB y CA, en función de la PTM.

Concentración	Cl ⁻	RSO ₄ ⁻²
CB	0,000	0,004
CA	0,000	0,991

Tabla 21: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración CB y CA en cada PTM.

PTM	PTM	Cl ⁻		RSO ₄ ⁻²	
		CB	CA	CB	CA
6	10	0,000	0,000	1,000	0,999
6	14	0,000	0,000	0,998	1,000
6	15	0,000	0,000	0,476	1,000
6	17	0,000	0,000	0,143	1,000
6	19	0,000	0,000	0,871	1,000
6	20	0,000	0,000	1,000	1,000
6	30	0,000	0,000	0,760	0,978
10	14	0,004	0,002	0,949	1,000
10	15	0,001	0,003	0,241	1,000
10	17	0,863	0,002	0,312	1,000
10	19	0,019	0,016	0,987	1,000
10	20	0,000	0,000	1,000	1,000
10	30	0,604	0,135	0,474	1,000
14	15	0,989	1,000	0,816	1,000
14	17	0,051	1,000	0,049	1,000
14	19	0,989	0,946	0,547	1,000
14	20	0,197	0,346	0,988	1,000
14	30	0,000	0,376	0,972	1,000
15	17	0,010	1,000	0,003	1,000
15	19	0,715	0,978	0,056	1,000
15	20	0,595	0,268	0,351	1,000
15	30	0,000	0,471	1,000	1,000
17	19	0,216	0,954	0,778	1,000
17	20	0,000	0,329	0,212	1,000
17	30	0,081	0,394	0,007	0,999
19	20	0,046	0,054	0,947	1,000
19	30	0,001	0,938	0,135	0,996
20	30	0,000	0,006	0,623	0,995

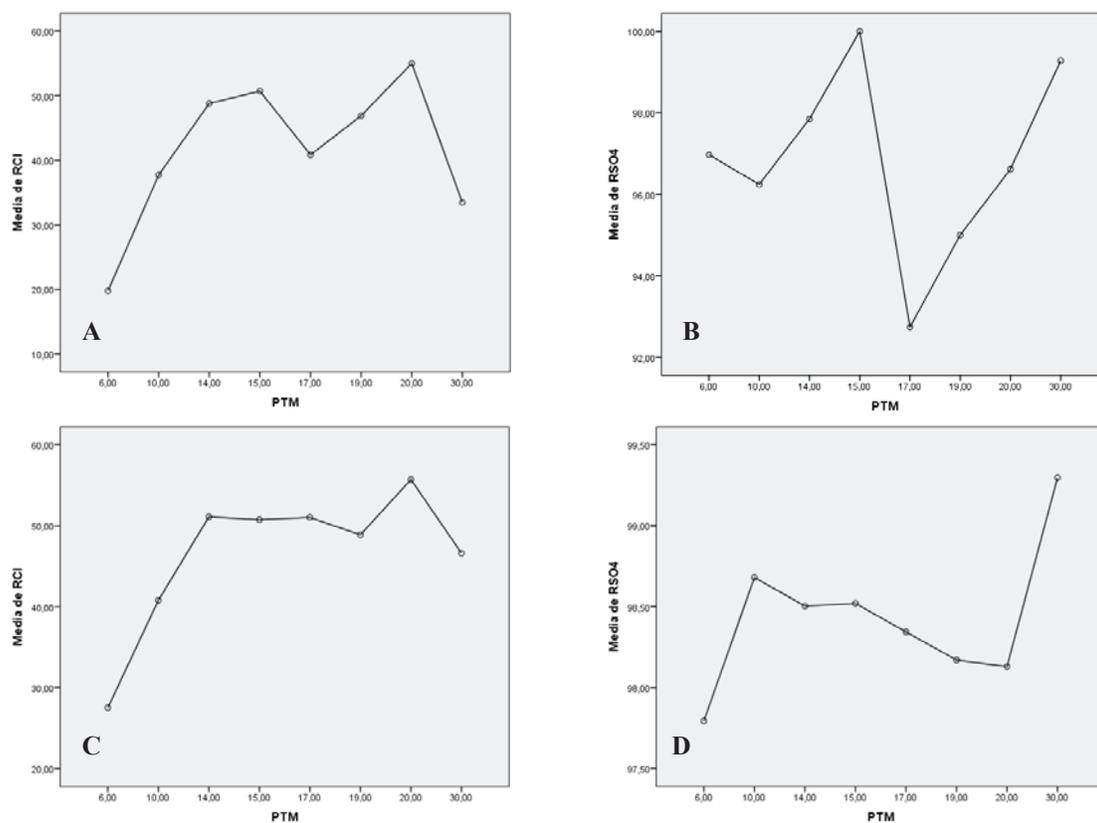


Figura 26: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A y B) y CA (C y D), en función de la PTM.

9.2.3. Remoción de cationes en agua Hard

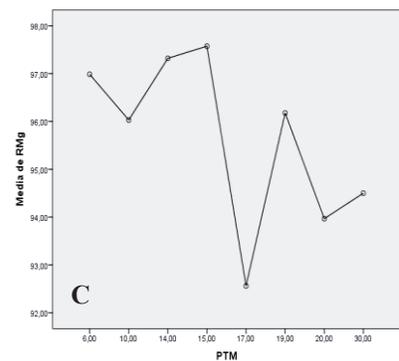
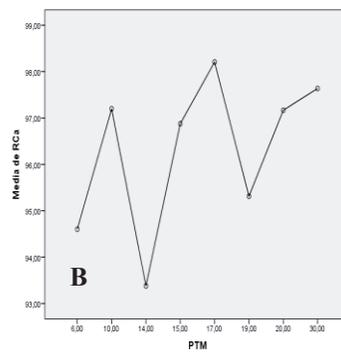
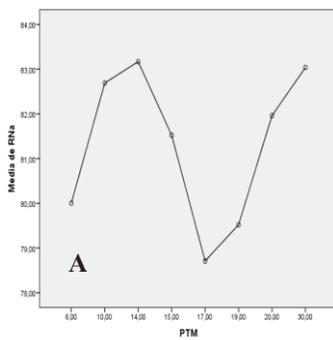
Tabla 22: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM.

Concentración	RNa ⁺	RCa ⁺²	RMg ⁺²
CB	0,000	0,000	0,000
CA	0,004	0,061	0,449

Tabla 23: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM.

PTM	PTM	RNa ⁺		RCa ⁺²		RMg ⁺²	
		CB	CA	CB	CA	CB	CA
6	10	0,055	0,096	0,008	0,793	0,893	0,814
6	14	0,017	0,011	0,460	0,932	1,000	1,000
6	15	0,551	0,008	0,023	0,690	0,992	1,000

6	17	0,720	0,010	0,000	0,450	0,000	1,000
6	19	0,998	0,002	0,917	1,000	0,951	1,000
6	20	0,266	0,018	0,009	1,000	0,016	1,000
6	30	0,024	0,069	0,002	0,058	0,064	0,774
10	14	0,998	0,941	0,000	1,000	0,671	0,666
10	15	0,806	0,881	0,999	1,000	0,472	0,835
10	17	0,002	0,918	0,673	0,998	0,005	0,835
10	19	0,017	0,554	0,079	0,898	1,000	0,877
10	20	0,979	0,982	1,000	0,953	0,173	0,768
10	30	1,000	1,000	0,994	0,587	0,482	1,000
14	15	0,459	1,000	0,000	0,999	1,000	1,000
14	17	0,001	1,000	0,000	0,976	0,000	1,000
14	19	0,005	0,991	0,067	0,979	0,781	1,000
14	20	0,780	1,000	0,000	0,995	0,007	1,000
14	30	1,000	0,977	0,000	0,391	0,027	0,619
15	17	0,041	1,000	0,364	1,000	0,000	1,000
15	19	0,245	0,998	0,202	0,819	0,586	1,000
15	20	0,999	1,000	1,000	0,899	0,004	1,000
15	30	0,554	0,941	0,887	0,697	0,014	0,797
17	19	0,963	0,995	0,003	0,588	0,003	1,000
17	20	0,014	1,000	0,643	0,700	0,579	1,000
17	30	0,001	0,964	0,972	0,897	0,225	0,797
19	20	0,096	0,963	0,086	1,000	0,124	1,000
19	30	0,007	0,665	0,019	0,090	0,377	0,844
20	30	0,859	0,995	0,990	0,126	0,995	0,725



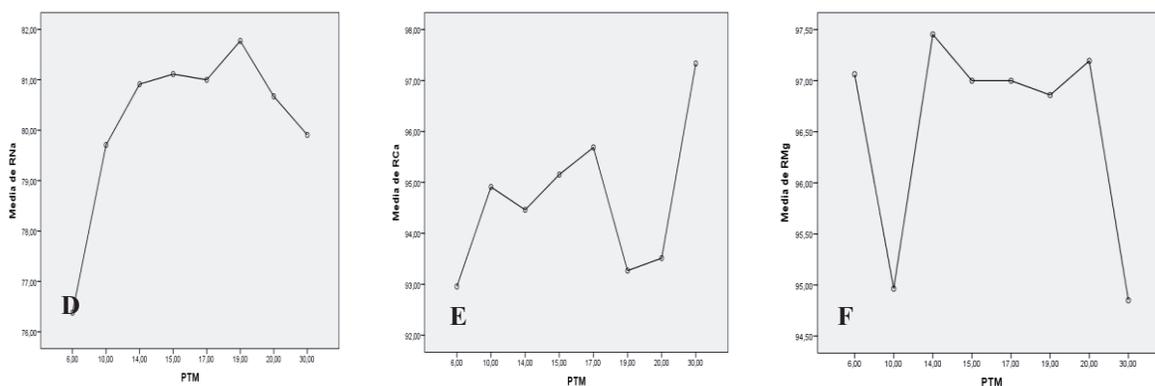


Figura 27: Test de Tukey para la comparación de remoción de aniones en concentración CB (A, B y C) y CA (D, F y G), en función de la PTM.

9.2.4. Remoción considerando todos los iones en solución

Tabla 24: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración CB y CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Concentración	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
CB	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 25: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CB, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Remoción	Remoción	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Mg ⁺²	Ca ⁺²	0,485	0,987	0,002	0,984	0,001	0,990	0,004	0,388
Mg ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	1,000	1,000	0,975	0,272	1,000	0,961	0,016	0,081
Mg ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,492	0,995	0,001	0,100	0,002	1,000	0,956	0,889
Ca ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	TAN	0,906	0,906	0,384	0,038	0,023	0,300	0,000	1,000
Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Cl ⁻	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

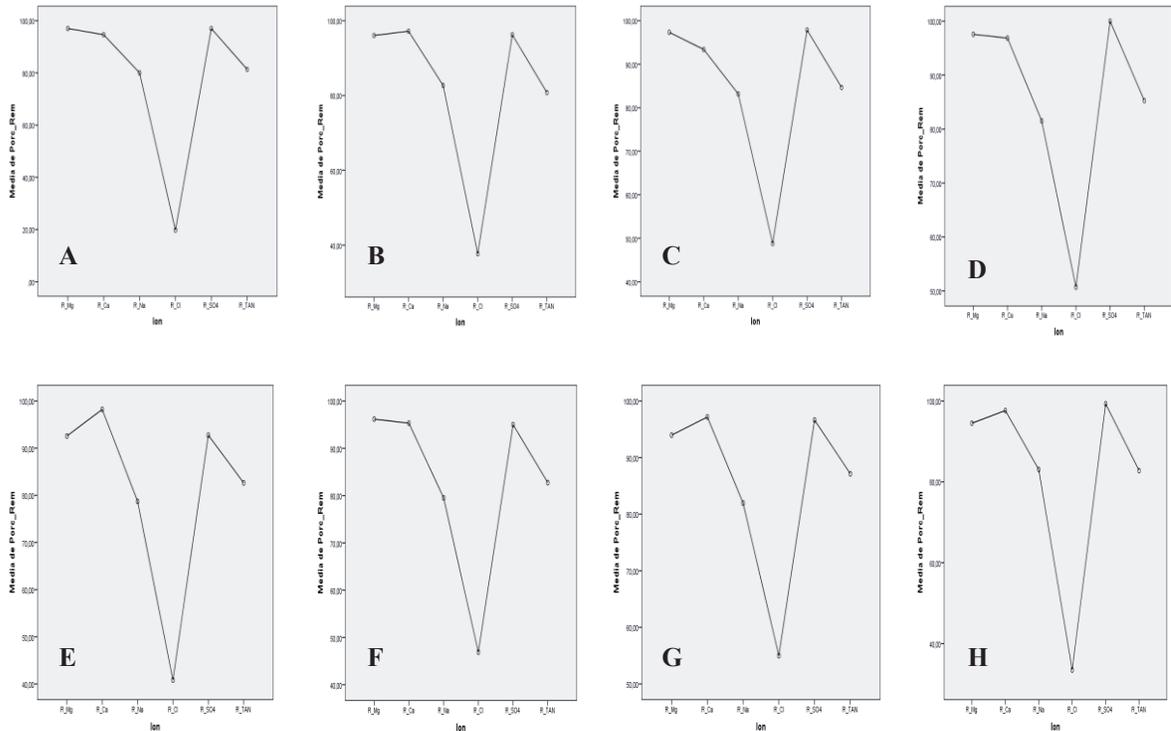


Figura 28: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CB, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).

Tabla 26: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración CA, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM.

Remoción	Remoción	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Mg ⁺²	Ca ⁺²	0,178	1,000	0,637	0,596	0,770	0,203	0,380	0,252
Mg ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,997	0,099	0,993	0,758	0,754	0,938	0,994	0,012
Mg ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
Ca ⁺²	Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	0,087	0,092	0,346	0,095	0,153	0,047	0,184	0,474
Ca ⁺²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,183	0,000

Na ⁺	Cl ⁻	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺	TAN	0,170	0,267	1,000	1,000	0,021	0,981	0,007	0,001
Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl ⁻	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	TAN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000

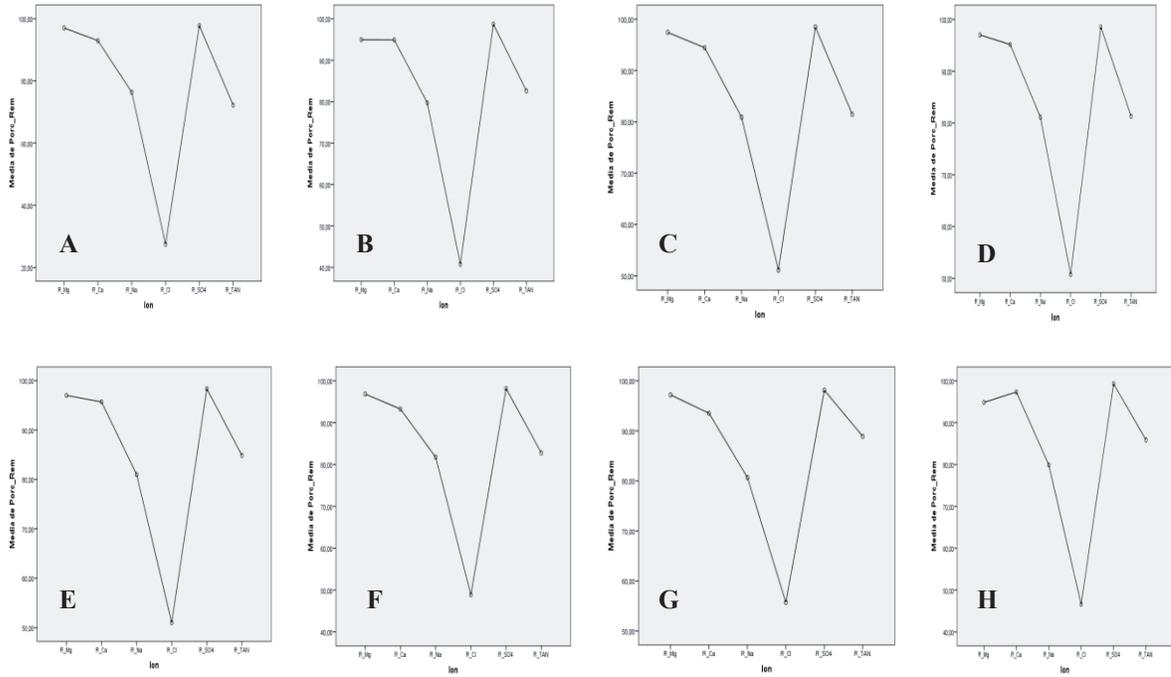


Figura 29: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración CA, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H).