

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE VALPARAÍSO

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y GEOGRAFÍA

ESCUELA DE CIENCIAS DEL MAR

**EVALUACIÓN DE SISTEMA DE NANOFILTRACIÓN PARA LA REMOCIÓN
DE AMONIO EN AGUA DULCE**

Proyecto para optar al título de Ingeniero Acuicultor

por

Daniel Antonio Ramírez Navarro

Valparaíso

2015

COMITÉ DE TITULACIÓN

Profesor Guía : Dr. Carlos Felipe Hurtado

Profesora : Dra. María Isabel Toledo Donoso

Profesora : Ing. Pesq. Tatiana Zuñiga Vicencio



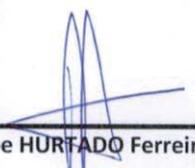
ACTA COMISION DE TITULO

EN VALPARAISO, con fecha 14 de Agosto 2015, se reunió el comité de Titulación del Alumno de la Carrera de Ingeniería en Acuicultura, Sr. **Daniel Antonio RAMIREZ Navarro**, integrado por los Profesores Sr. Felipe Hurtado Ferreira, Sra. Maria Isabel Toledo Donoso, Sra. Tatiana Zuñiga Vicencio y, quienes procedieron a revisar y evaluar el Informe del Trabajo de Titulación **“Evaluación de Sistema de Nanofiltración para la remoción de amonio en agua dulce”**.

El Tema del Proyecto Titulo denota dedicación y prolijidad en su desarrollo, destacándose por una parte, la iniciativa en la detección de una problemática atingente en los procesos de biofiltración en los sistemas RAS como lo son aumentos en los niveles amonio, para lo cual propone el uso de membranas planas de nanofiltración para su remoción. Para lo cual, una metodología clara y atingente con un diseño experimental ad hoc, que da respuesta a la componente científico-tecnológica, observándose un análisis y discusión coherente y acorde a los objetivos a los objetivos planteados.

El Comité acordó lo siguiente:

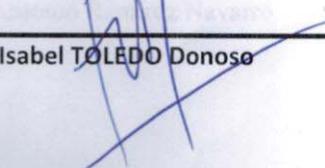
1. Aprobar el informe y calificarlo con nota 6.7 (Seis coma Siete).
2. Autorizar el empaste.



Felipe HURTADO Ferreira



Tatiana ZUÑIGA Vicencio



Maria Isabel TOLEDO Donoso

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.

Daniel Antonio Ramírez Navarro

DEDICATORIA

A mi familia por todo el apoyo entregado durante este proceso, a todos los compañeros que compartieron conmigo durante estos años y que por diferentes razones no continuaron este camino, y a todos mis amigos que de diferente manera me han ayudado a finalizar este proyecto y se han transformado en compañeros de vida.

“Si no vives peligrosamente; no vives. La vida solo florece en el peligro. La vida nunca florece en la seguridad”.

Carpe Diem...

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a Dios por estos maravillosos años que me ha concedido en la universidad, por todas las personas únicas que he conocido en el transcurso de este camino y por todas las experiencias buenas y no tan buenas vividas que han contribuido a mi aprendizaje.

Agradecer a mi familia por todo el tiempo y dedicación que me brindaron para lograr llegar hasta aquí, por la paciencia que me han tenido para poder terminar tranquilo mi proyecto y por todo el apoyo que me ofrecieron durante todos estos años.

A mis profesores en general, por todos los conocimientos entregados a lo largo de estos años, pero en especial a María Isabel, Tatiana y Felipe, por todo el tiempo, el apoyo y la paciencia que me otorgaron en la revisión de este trabajo, por la confianza que me entregaron y que ojala logre retribuir.

Y por último (pero no menos importante) a todos mis amigos que de una u otra manera me presionaron para terminar este proceso, me ayudaron con los detalles y correcciones, me brindaron sus opiniones e inquietudes, en fin que siempre estuvieron pendientes de lo que estaba sucediendo. Especiales cariños a Andrea, Constanza, Carolina, Paula y Vanessa por su disposición a leer y corregir este escrito, por muy aburrido que les parecía.

INDICE GENERAL

COMITÉ DE TITULACIÓN.....	I
AUTORIZACIÓN DE USO.....	III
DEDICATORIA	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. ANTECEDENTES.....	4
3.1. REMOCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS	4
3.2. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	4
3.3. TECNOLOGÍA DE MEMBRANA APLICADA EN LA ACUICULTURA.....	6
3.4. FENÓMENOS OBSERVADOS ENTRE IONES Y MEMBRANAS EN PROCESOS DE NANOFILTRACIÓN.....	8
3.4.1. Mecanismo de exclusión de Donnan	8
3.4.2. Mecanismo de exclusión dieléctrica.....	9
3.5. INVESTIGACIÓN EN PROCESOS DE MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN BAJO DISTINTAS CONDICIONES OPERACIONALES.....	9
4. MATERIALES Y METODOS	20
4.1. ELABORACIÓN AGUA DULCE	20
4.2. MÓDULO DE FILTRACIÓN	21
4.3. MEMBRANA NF270.....	22
4.4. MATERIALES Y EQUIPOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN.....	22
4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
4.5.1. Procedimiento de lavado y compactación de la membrana	27
4.5.2. Proceso de lavado de membrana	27
4.5.3. Proceso de compactación de membranas	28

4.6.	METODOLOGÍA PARA PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE MEMBRANAS	28
4.6.1.	Cálculo de resistencias de las membranas	28
4.6.2.	Presión transmembrana (PTM).....	30
4.6.3.	Factor de eficiencia o porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total (%RTAN).	30
4.6.4.	Flux	31
4.7.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	31
5.	RESULTADOS.....	33
5.1.	PARÁMETROS DE CALIDAD DE AGUA	33
5.2.	RETENCIÓN DE TAN (RTAN), PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	33
5.3.	RETENCIÓN DE TAN EN AGUAS BLANDAS Y DURAS CON UNA CONCENTRACIÓN DE TAN CONSTANTE.	35
5.4.	RETENCIÓN DE MAGNESIO PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	37
5.5.	RETENCIÓN DE SULFATO PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	38
5.6.	RETENCIÓN DE CALCIO PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	39
5.7.	RETENCIÓN DE SODIO PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	41
5.8.	RETENCIÓN DE BICARBONATO PARA AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIONES DE TAN.....	42
5.9.	EFEECTO DEL PESO MOLECULAR Y RADIOS DE HIDRATACIÓN EN LOS FENÓMENOS DE EXCLUSIÓN.	43
5.10.	FLUX DE AGUAS CON DIFERENTE DUREZA Y CONCENTRACIÓN DE TAN.	45
6.	DISCUSIÓN.....	46
7.	CONCLUSIÓN.....	52

8.	BIBLIOGRAFÍA	54
9.	ANEXOS	60
I.	FICHA TÉCNICA MEMBRANA NF270	60
II.	ANÁLISIS DE VARIANZA DE %RTAN ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA	61
III.	ANÁLISIS DE %RMG ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA	69
IV.	ANÁLISIS DE %RSO ₄ ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA.....	77
V.	ANÁLISIS DE %RCA ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA	86
VI.	ANÁLISIS DE %RNA ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA.....	94
VII.	ANÁLISIS DE %RHCO ₃ ENTRE AGUAS PARA CADA PRESIÓN TRANSMEMBRANA.....	103

INDICE DE TABLAS

Tabla I.	Propiedades físicas de iones relevantes al estudio.....	19
Tabla II.	Composición recomendada para hacer agua dulce reconstituida (o agua dulce estándar) de acuerdo a APHA (1999).....	20
Tabla III.	Presiones transmembrana trabajadas en estudio.....	29
Tabla IV.	Concentración de TAN utilizado en la preparación de agua para las distintas pruebas.....	33
Tabla V.	Promedios de porcentajes de retención de TAN	34
Tabla VI.	Promedios de porcentajes de retención de magnesio.....	38
Tabla VII.	Promedios de porcentajes de retención de sulfato	39
Tabla VIII.	Promedios de porcentajes de retención de calcio	40
Tabla IX.	Promedios de porcentajes de retención de sodio	41
Tabla X.	Promedios de porcentajes de retención de bicarbonato	42

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Principio de Exclusión de Donnan. Cuartas 2005.	8
Fig. 2. Esquema de filtración	21
Fig. 3. Equipo portátil multiparametrico con sonda para medición de pH (A) y de conductividad (B).	23
Fig. 4. Medidor multiparamétrico con sonda para medición de sodio.	24
Fig. 5. Medición por colorimetría de dureza total	24
Fig. 6. Medición por colorimetría de calcio total.	25
Fig. 7. Espectrofotómetro DR-3900	26
Fig. 8. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para las muestras de agua blanda (A y B) y para agua dura (C y D).	35
Fig. 9. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para muestras de agua dura y blandas con concentraciones bajas de TAN.	36
Fig. 10. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para aguas blandas y duras con concentraciones altas de TAN.	37
Fig. 11. Porcentaje de retención de los diferentes iones que interactúan en el medio acuoso en función de su peso molecular (PM) y su radio de hidratación (Rs).	44
Fig. 12. Permeación de flux a diferentes PTM para muestras de agua A, B, C, D.	45

GLOSARIO DE TÉRMINOS

μS	Micro siemens, unidad de conductividad.
Anfótero	Es aquella que puede reaccionar ya sea como un hidrácido o como una base.
Concentrado	Es el 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.
EC	Electro conductividad
HP	Horsepower, unidad de potencia.
kDa	Kilo Dalton, unidad multiplicativa de la unidad Da.
KWh	Kilovatios hora, unidad de potencia.
mV	Mili volts, unidad de potencia.
p/p	% peso-peso
Pa	Pascal, unidad de presión.
Permeado	El agua resultante luego de ser filtrada por la membrana en nanofiltración
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 del sistema y la presión de salida de este.
TDS	Solidos disueltos totales
NF270	Membrana de nanofiltración evaluada en este estudio.

1. INTRODUCCIÓN

En general, en el tratamiento de aguas, los compuestos nitrogenados pueden ser eliminados a través de procesos biológicos de nitrificación, desnitrificación, aireación, intercambio iónico y procesos de membranas (Culp *et al.*, 1978). En la biofiltración las bacterias nitrificantes normalmente coexisten con microorganismos heterótrofos como bacterias heterótrofas, protozoos y micrometazoos que metabolizan biológicamente compuestos orgánicos degradables (Davidson *et al.*, 2008). Estas bacterias heterótrofas crecen significativamente más rápido que las bacterias nitrificantes y prevalecen por sobre éstas, compitiendo por espacio y oxígeno en los biofiltros cuando las concentraciones de materia orgánica disuelta y particulada son altas (> 40 mg/L). 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, 1991).

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. Para mantener una máxima eficiencia, el medio de soporte utilizado debe balancear una alta superficie específica con una fracción de hueco o espacio intersticial (dependiendo del tipo de biofiltro) suficiente para un adecuado comportamiento hidráulico. Por este motivo, estos biofiltros deben ser cuidadosamente diseñados para evitar la carga excesiva de sólidos y la alta demanda bioquímica de oxígeno o amoníaco (Rusten *et al.*, 1998). Asimismo, otros parámetros que afectan a la capacidad de remover el nitrógeno amoniacal o la capacidad de nitrificación, son temperatura, pH, concentración de amonio y nitrito, carga orgánica y la tasa de carga hidráulica (Sharma *et al.*, 1977).

Actualmente, en la acuicultura, los principales sistemas de filtración para la remoción de nitrógeno amoniacal total (TAN) son los sistemas de biofiltración, que si bien son eficientes, presentan problemas, entre ellos, el tiempo de maduración, la mantención y su estabilidad. Por ello, se precisa encontrar otras alternativas en la remoción de nitrógeno

amoniacal total, que pueda trabajar de forma continua y con un menor número de variables o factores que incidan en su eficiencia de remoción (Hurtado, 2010).

Una alternativa que hoy en día se postula, es la utilización de sistemas de nanofiltración en la industria acuícola, cuyo funcionamiento es en base a membranas fabricadas con polímeros que le otorgan potenciales eléctricos (potencial zeta), facilitando las filtraciones de iones cargados (como es el caso de los compuestos presentes en el nitrógeno amoniacal total), presentando un trabajo continuo y estable. Sin embargo, estos sistemas están limitados por diferentes factores, dentro de los cuales destacan la presión interna de estos (presión transmembrana) y la superficie o área de trabajo que presente la membrana. La primera afecta directamente al flujo de filtración y por ende, en el caudal de agua que se podrá filtrar y la segunda a la cantidad de agua a tratar, presentando una relación directa, mientras mayor sea el área de exposición, mayor será la cantidad de agua a tratar. Ambos factores se analizan mediante el cálculo del flux de una membrana, definido como la relación entre el flujo de agua que pasa por una membrana y el área expuesta que ésta posee. Otros factores que afectan en la eficiencia de la filtración son el pH de la solución acuosa, el tamaño de las partículas que se encuentran en el agua y las interacciones iónicas que se generan entre la membrana y las cargas de los iones disueltos en ella (Schäfer, 2005).

Debido a las ventajas que presentaría la utilización de sistemas de nanofiltración en la acuicultura se han desarrollado diversas investigaciones cuyos objetivos eran la eliminación de nitrógeno amoniacal total de aguas desionizadas mezcladas con amonio, utilizando la membrana comercial NF270, de carga negativa lo que facilita el paso de iones positivos (Hurtado, 2010 & Cancino, 2011). Sin embargo, no se registran experiencias aplicadas a agua dulce, caracterizada por poseer diferentes iones disueltos. Es por ello, que esta investigación buscará explicar las interacciones que se generan entre los iones presentes en agua dulce con el amonio y la membrana, simulando de mejor manera la realidad presente en la acuicultura y así evaluar la eficacia de la membrana NF270 en un sistema de nanofiltración para la remoción de nitrógeno amoniacal total en aguas dulces.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Evaluar la eficacia de la membrana NF270 en la remoción de TAN mediante procesos de nanofiltración en agua dulce.

2.2. Objetivos específicos

- Evaluar la retención de nitrógeno amoniacal total (TAN) en un sistema de nanofiltración, utilizando diferentes presiones transmembrana (PTM) a diferentes concentraciones de TAN y dureza de agua dulce.
- Evaluar la retención de los diferentes iones presentes en agua dulce en un sistema de nanofiltración a diferentes niveles de dureza, y presiones transmembrana (PTM).
- Evaluar los *flux* de agua con diferentes niveles de dureza y concentraciones de TAN en el sistema de nanofiltración.

3. ANTECEDENTES

3.1. Remoción de compuestos Nitrogenados

La principal fuente de generación de amonio y nitratos en un sistema de cultivo cerrado o abierto de acuerdo a Kolsäter (1995), provienen principalmente del nivel y digestibilidad de las proteínas en el alimento, el balance de la reacción de amonio y la razón de la proteína en la alimentación respecto a la energía total requerida. El amonio es el principal metabolito de la degradación de la proteína de los alimentos suministrados en la acuicultura (Spotte, 1979) y es eliminado por los peces principalmente por sus branquias, pero también puede ser a través del alimento no consumido y de las heces.

La presencia de NH_3 y NH_4^+ en cantidades altas (mayores a 1 mg/L en peces de aguas frías) en el cultivo causa una alta toxicidad, por ello uno de los procesos más importantes en un RAS es la biofiltración (Timmons *et al.*, 2002 & Gutierrez-Wing *et al.*, 2006).

3.2. Tecnología de membranas

Los procesos de membrana se definen como la separación física a través de un medio entre dos fases denominadas alimentación y permeado, restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Las membranas pueden ser confeccionadas tanto de polímeros como de cerámicas en diferentes configuraciones, generando módulos que permiten disponerlas como un equipo de operaciones unitarias en una industria. Su uso en la industria de aguas, permite la separación de las sustancias contaminantes de ella, obteniéndose un efluente acuoso depurado. Una membrana puede ser operada en continuo, por medio de un flujo transversal a la transferencia de masa, para lo que requiere de una fuerza impulsora que puede estar entregada por una bomba generando una presión de entrada (en la alimentación) y una de salida (en el permeado).

Esta diferencia de presión entre la alimentación y el permeado se denomina presión transmembrana (PTM) (Cheryan, 1998).

Los procesos de membrana clásicos en la industria de aguas se pueden describir desde su selectividad de mayor tamaño a menor tamaño como: microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa y nanofiltración. La microfiltración (MF) permite separar partículas de distinta naturaleza como sólidos suspendidos, partículas finas y algunos coloides de un tamaño entre 10 y 0.1 μm con diferencia de presión transmembrana comprendidos entre 100 - 500 kPa (Cheryan, 1998). La MF es capaz de separar protozoos y bacterias del agua con gran eficacia.

La ultrafiltración (UF) utiliza diferencias de presión transmembrana de 100 - 800 kPa, con un intervalo de tamaño de poro de 10 Å – 1000 Å , pudiendo realizar separaciones de microsolutos como coloides y macromoléculas de un tamaño entre 0.1 y 0.005 μm , equivalente a pesos moleculares entre 500 y 0,5 kDa (Cheryan, 1998). La UF en un tamaño de 100 kDa permite separar virus.

La tecnología del proceso de ósmosis inversa (OI) es bien conocida por su efectividad para reducir el total de sólidos disueltos, sales (producción agua potable proveniente de agua salina) y también contaminantes iónicos específicos. Las presiones de operación requeridas varían dependiendo de los sólidos disueltos en el agua, como también de las propiedades de membrana, temperatura. Estas pueden estar en un rango menor que los 20 bar para algunas aplicaciones y más de 50 bar para la desalinización de agua de mar. Los valores de operación de la diferencia de presión transmembrana y concentración de la solución son 7 – 70 bar y 200 – 30000 ppm, respectivamente (EPA, 2005).

La nanofiltración (NF) es un proceso más reciente que los procesos de UF y OI y se encuentra entre ambos tamaños de separación. Fue diseñada principalmente para la separación específica de compuestos de bajo peso molecular como azúcares, componentes amoniacales y sales, entre otros. Este tipo de membranas retienen moléculas de soluto de

peso molecular entre 100 Da y 1 kDa y se clasifican según el peso molecular de corte, que está definido como el peso molecular de la molécula más pequeña de la cual el 90 % es retenido por la membrana o por el porcentaje de cloruro sódico rechazado como en las membranas de Osmosis Inversa. La turbidez, dureza y color también pueden ser retirados con estas membranas.

3.3. Tecnología de membrana aplicada en la acuicultura

Las principales ventajas de los procesos con membranas, son la posibilidad de combinarlas con otros procesos usados en tratamientos de agua además de los bajos requerimientos de terreno o espacio. Asimismo, estos procesos tienen la capacidad de integrar tecnologías diversas automatizando los procesos (Bodzek *et al.*, 1998). Cabe mencionar que, los procesos tradicionales de filtración biológica dependen fuertemente de microorganismos nitrificantes (bacterias), lo que implica que las respuestas frente a cambios en la calidad del agua no sean inmediatas, produciéndose variaciones en la eficiencia de remoción, mayores que en los sistemas de filtración por membranas. Sumado a lo anterior, en los procesos de membrana, existe la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que no ocurre con un biofiltro (Zhu *et al.*, 2002). Al mismo tiempo, estos procesos son fáciles de transportar, de operación simple y continua (Koyuncu *et al.*, 2000). Por otro lado, el escalamiento de un proceso de membranas desde pruebas piloto a tamaño industrial es directo, lo que permite emplear los resultados de una investigación en el diseño industrial (Cheryan, 1998).

Sin embargo, la investigación de procesos de membrana aplicados en acuicultura es escasa, específicamente en microfiltración y es aún menor la información confiable en especificaciones técnicas para el diseño de las instalaciones en acuicultura (Gemende *et al.*, 2008). En este contexto, las investigaciones publicadas han apuntado sus esfuerzos preferentemente en la remoción de compuestos nitrogenados y sólidos finos en agua desionizada.

En relación a la remoción de amonio ionizado (NH_4^+) Gang *et al.*, (2005) utilizó una membrana en espiral de PA (Filmtec) de Osmosis Inversa, reteniendo entre un 90% y un 97% del amonio disuelto en agua desionizada, con presiones transmembrana entre 5 y 10 bar, respectivamente. Respecto a los flujos, los valores de alimentación fueron de 228-366 L/h y de 200 y 350 L/h para el permeado.

Estudios realizados por Ali *et al.*, (2005) para la remoción de amonio ionizado (NH_4^+) a través de nanofiltración con membranas de polietilensulfona (PES) fue posible retener el amonio ionizado (NH_4^+) y fosfato (PO_4^+) entre un 85,7% y 96,49% a presiones transmembrana de 4 y 8 bar, respectivamente. Estos resultados permiten vislumbrar un gran potencial para ser usado en la actividad acuícola, tanto a nivel del tratamiento de los residuos para volver a ser recirculados, como para ser incorporados en la descarga de riles.

Sin embargo, para una futura aplicación de esta tecnología en sistemas de recirculación, es importante tomar en consideración las propiedades químicas del amonio, el cual puede ser encontrado en el agua como amonio ionizado o no ionizado, balance que depende fuertemente del pH del agua. Por esta razón no es conveniente operar con pH básicos ya que la concentración de amonio no ionizado (Peso molecular NH_3 de 17 Da) aumenta fuertemente y tomando en consideración que esta molécula es altamente volátil y con bajo peso molecular, ésta se difunde fácilmente a través de la membrana. Esto fue confirmado por estudios realizados por Koyuncy (2001), donde la retención de amonio ionizado y no ionizado a través de membranas de Osmosis Inversa fue entre 80% y 90% y de 10% y 40%, respectivamente. De acuerdo a lo anterior, se demuestra que para ser eficiente en la remoción del TAN por medio de filtración por membranas ya sea de Osmosis Inversa o Nanofiltración en sistemas de recirculación, la molécula debe encontrarse en la forma de amonio ionizado. Por ello se hace indispensable un manejo preciso en el control del pH, el que depende del manejo y remoción de CO_2 y de los aportes de carbonato de calcio, ya que son estos compuestos, los que participan activamente controlando los niveles del pH en el agua de cultivo (Timmons, 2002).

3.4. Fenómenos observados entre iones y membranas en procesos de nanofiltración.

3.4.1. Mecanismo de exclusión de Donnan

Este fenómeno afecta directamente en el mecanismo de transporte de las membranas cuando éstas están cargadas (membranas de intercambio iónico, electrodiálisis, membranas con carga superficial, principalmente). Postula que cuando una membrana posee una carga superficial, los solutos con carga opuesta (contraiones) serán atraídos, mientras que los solutos con la misma carga (co-iones) que la membrana, serán repelidos. Esto generara una capa de contraiones y co-iones que producirán una separación adicional de los solutos cargados (Fig. 1). Cuando esto ocurre se debe cumplir el principio de electroneutralidad, por lo que los co-iones y los contraiones pasaran en proporción estequiométrica. Los iones de peso molecular superior al cut-off de la membrana son retenidos por efecto estérico. Asimismo, se ha observado un rechazo preferente de iones multivalentes frente a iones monovalentes (Hagmeyer 1998, Yaroshchuk 2000).

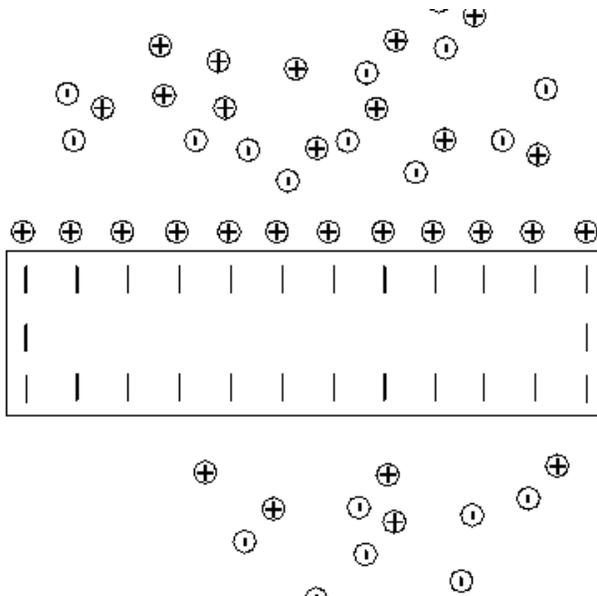


Fig. 1. Principio de Exclusión de Donnan. Cuartas 2005.

3.4.2. Mecanismo de exclusión dieléctrica

Esta exclusión tiene una profunda relación entre la carga superficial de la membrana y el momento dipolar que presentan las moléculas de agua, ya que estas moléculas presentan una polarización dentro del poro, esto hace que disminuya la constante dieléctrica, provocando que se le haga más difícil a las moléculas cargadas lograr entrar. Sin embargo, en condiciones en las que la constante dieléctrica dentro del poro es igual a la constante dieléctrica del agua, se produce un cambio en la energía libre electrostática del ión al ser transferido desde el seno de la disolución hasta el poro, dando como resultado su exclusión.

Dentro de la teoría de exclusión dieléctrica, se tiene que el agua pura al estar influenciada por un campo eléctrico no actúa como tal, por lo cual el poro adquiere propiedades similares a un disolvente hidrofóbico (la constante dieléctrica disminuye) (Hagmeyer 1998, Yaroshchuk 2000).

3.5. Investigación en procesos de membrana de nanofiltración bajo distintas condiciones operacionales

Gran parte de toda la investigación que se ha realizado en el campo de los procesos de membrana, se ha generado sustancialmente para el entendimiento del comportamiento y la minimización del ensuciamiento de las membranas por *fouling*. En este contexto el *fouling* es un resultado de interacciones entre la membrana y varios solutos del flujo de alimentación y quizás entre el soluto adsorbido y otros solutos de la alimentación (Cheryan, 1998). Cada componente del flujo de alimentación reaccionará diferente con el tipo o naturaleza de la membrana utilizada, la cual se caracteriza preferentemente por la conformación, carga, potencial zeta, interacciones hidrofóbicas y otros factores, los que tendrán un aspecto importante en las interacciones membrana-soluto. Por otra parte, factores o parámetros operacionales, tales como velocidad del flujo, presión transmembrana y temperatura, pueden tener también incidencias sobre el *fouling*. De esta manera los

factores que afectan la retención y operación se pueden resumir en 3 categorías: los materiales de las membranas, las propiedades de los solutos y los parámetros de operación. Estas categorías pueden interactuar entre ellas, potenciándose, y aumentando los efectos de ensuciamiento de la membrana, es por ello que no se deben estudiar individualmente. (Cheryan, 1998).

De esta manera, la conformación de la membrana, depende principalmente del material que la constituye y pasa a ser uno de los primeros criterios de selección en la separación de componentes de una solución o flujo de alimentación en cuestión. En este contexto, los materiales más empleados en la fabricación de membranas son: poliacrilonitrilo, polímeros de polivinilcloruro/poliacrilonitrilo, polisulfonas, polivinilideno de fluoruro, poliamidas aromáticas, acetato de celulosa y materiales cerámicos (óxidos de titanio, aluminio y silicio) (EPA, 2005). Sin embargo, las membranas poliméricas son altamente desarrolladas y competitivas gracias a sus propiedades de separación (Scott y Hughes, 1996).

En este sentido, las propiedades fisico-químicas de estos materiales pueden producir un fuerte impacto en el diseño y operación del sistema de filtración. Por ejemplo, las membranas construidas de polímeros que reaccionan con oxidantes comúnmente usados en el tratamiento del agua potable, no debiesen ser utilizadas con alimentación de agua clorada, ya que el ion cloro reaccionara con la membrana afectando en el proceso de filtración. Otro aspecto a considerar es la resistencia mecánica, ya que una membrana con mayor resistencia puede soportar mayores niveles de presión transmembrana, permitiendo una mayor flexibilidad operacional y el uso de mayores presiones (EPA, 2005). Del mismo modo, EPA (2005) establece que membranas con resistencia bidireccional pueden permitir el desarrollo de operaciones de limpieza, ya sea por el lado de alimentación o del permeado de la membrana. Las propiedades de los materiales influyen también en la exclusión característica de una membrana. Una membrana con una superficie de carga particular, puede lograr una mayor remoción de contaminantes particulados o microbiales de superficie de carga opuesta, debido a la atracción electroestática. Además, una membrana

puede ser caracterizada como hidrofílica o hidrófoba. Estos términos describen la facilidad con la que las membranas pueden humedecerse, así como también la propensión 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.) o hidrofóbicas, si se componen de materiales apolares con baja afinidad por el agua (polietileno, polipropileno, etc.). Para tales efectos en los procesos de Nanofiltración los materiales que más se utilizan por su versatilidad y buen desempeño corresponden a los construidos en base a poliamida. En este contexto es importante destacar que para esta investigación se utilizará la membrana NF270 que está constituida en base a este material.

La condición hidrofílica de la membrana es fundamental cuando se trabaja con soluciones o flujos de alimentación acuosas, por lo que pasa a ser su estado ideal. Esto quiere decir que si el material tiene características hidrofóbicas, ésta adsorberá componentes que son hidrofóbicos, generando de esta manera el fouling. Por ejemplo, muchas proteínas tienen regiones hidrofóbicas en su estructura molecular, la que puede interactuar fuertemente con materiales de naturaleza hidrofóbica. Debido a lo anterior, se vuelve extremadamente relevante conocer la naturaleza y características de las partículas y moléculas a remover y el tipo de solución con el fin de seleccionar a priori el material de la membrana (Hurtado, 2010). Una de las mediciones para registrar dicha propiedad es la medición del ángulo de contacto, siendo ésta una medición de la humectabilidad o capacidad de mojado de la superficie de la membrana. (Cheryan, 1998). Una característica del material de la membrana que permite interactuar de mejor manera con moléculas de agua y hacer superficies de membranas más hidrofílicas, son los grupos funcionales disociables, los cuales incrementan su grado de disociación (intercambio de protones) con el incremento del pH (Mänttari *et al.*, 2006).

Mänttari *et al.*, (2006), observaron que en experiencias de Nanofiltración (NF-270), con membranas de materiales de poliamida, polisulfona y polietilensulfona (material de la capa activa), a pequeños cambios de pH en la solución de alimentación, se obtuvieron

diferentes valores de retención. Este fenómeno fue probablemente debido a las diferentes estructuras químicas de las superficies de las membranas estudiadas.

Por otra parte, otro fenómeno que se produce a nivel de la membrana y que tiene relación con la creación de cargas eléctricas, las cuales interfieren en la exclusión de partículas o moléculas, es el “Streaming Potential”, el que se mide para caracterizar las propiedades de carga de las membranas. Las membranas adquieren una carga cuando entran en contacto con una solución acuosa debido a la disociación de grupos funcionales o adsorción de los iones de la solución. Debido a que esta carga superficial se compensa por la atracción de contra-ión “counterions” de la solución, lo que una doble capa eléctrica es formada. Cuando los iones dentro de esta doble capa eléctrica se ven obligados a desplazarse a lo largo de la capa con el flujo, estamos en presencia de un “streaming potential” (Childress and Elimelech, 1996).

Este mecanismo de carga puede tener lugar en la superficie e interior de los poros de la membrana, debido a la distribución de iones en solución para mantener la electroneutralidad del sistema (Schaep *et al.*, 2001). La separación de iones resultantes de las interacciones electrostáticas entre los iones y la carga superficial de la membrana se basa en el mecanismo de exclusión de Donnan. En este mecanismo los co-iones que tienen la misma carga de la membrana, son rechazados por la superficie de la misma y para satisfacer la condición de electroneutralidad, un número equivalente de contra-iones son retenidos, lo que resulta en la retención de la que tiene sal. Por otra parte, Sabate *et al* (2008) menciona que cuanto mayor es la carga de los co-iones y de la parte inferior de la carga del contra-ion, mayor es el rechazo de soluto obtenido. Adicionalmente, las propiedades químicas del agua, en particular el pH y la dureza (propiedades catiónicas), producen un efecto significativo en la carga de la membrana y sobre las características de las moléculas en la solución; el pH adiciona grupos hidrógenos o hidroxilos al grupo funcional de la membrana y a las moléculas en solución. Esto produce un cambio en la carga y en el tamaño del poro, lo que provoca consecuencias en el desempeño de los procesos de ultra y nanofiltración (Schaep, 2001).

Para el caso de los efectos de la dureza originada por cationes, esta interacción con las membranas de nanofiltración pueden desarrollar efectos marcados sobre el fouling y el desempeño de la membrana (Childress *et al.*, 1996). Debido a esa compleja interacción que podría desarrollarse entre la membrana y los compuestos orgánicos e inorgánicos de la solución, la determinación de la carga de la membrana -y en particular su variación entre la composición iónica de agua- es esencial para entender los mecanismos de creación de fouling y el incremento del desempeño de la membrana.

En estudios llevados a cabo por Mänttari *et al.*, (2006) se midió el streaming potential, concluyendo que la membrana de Nanofiltración NF270 (Anexo 1) (membrana de poliamida), tiene una carga negativa mucho más fuerte en condiciones de alcalinidad que cargas positivas en condiciones ácidas. Este fenómeno se produce porque la estructura molecular de esta membrana, la cual posee grupos aminos y carboxílicos disociables, permite exponer cargas negativas y positivas en la superficie de la membrana dependiendo del pH. Además, en el mismo estudio, fue posible observar que un cambio en el zeta potencial se produjo por efecto del incremento del pH desde 4 a 7, siendo significativamente mucho mayor este efecto para las membranas más hidrofílicas. En esta misma experiencia fue posible observar un incremento en la retención de sales con incrementos en el pH.

Adicionalmente, a las propiedades de carga en la superficie, también es importante considerar las características eléctricas del ión sujeto a estudio y los otros compuestos o coloides que conforman la solución acuosa a tratar; ya que éstos, tendrán una estrecha relación en la operación selectiva de la membrana. Por otra parte, las propiedades físicas y cualidades de las suspensiones están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides, por lo cual se podrá cambiar las características de una suspensión al comprender las interacciones de un coloide individual con otro. (Schaep *et al.*, 1998).

Asimismo, estudios llevados a cabo por Boussu *et al.*, (2008), concluyeron que los principios o procesos que llevan finalmente a una minimización del fouling en los procesos de membrana de nanofiltración son:

1. La membrana debe tener un bajo volumen de fracción de poros en su superficie.
2. Cuando los componentes orgánicos de la solución de alimentación estén cargados, se debe considerar el uso de membranas con gran número de grupos funcionales y con propiedades altamente hidrofílicas.
3. Los mejores resultados obtenidos en procesos de nanofiltración para la retención de componentes disueltos cargados y no cargados se obtuvieron con propiedades hidrofílicas o con componentes de carga negativa, respectivamente.
4. La mejor retención de compuestos orgánicos disueltos se logró con membranas con bajo peso molecular (NF270).
5. Los componentes orgánicos sin carga deben tener propiedades hidrofílicas y de tamaño pequeño para obtener una alta retención y una mínima disminución en el flux, mientras que la interacción entre membrana y componentes de cargas es crucial durante los procesos de filtración de componentes orgánicos disueltos con carga.

Respecto del flux, estudios realizados por Braghetta *et al* (1997) reportaron que en experiencias en soluciones a pH 8-10 la retención de solutos sin carga disminuyó mientras que el flux se incrementó. Esto último puede ser apoyado por un incremento del tamaño del poro de la membrana causado por la repulsión electrostática entre los grupos funcionales ácidos al interior de la membrana.

Finalmente en lo que respecta a esta temática, en procesos de nanofiltración, las dos ideas principales son:

1. Si el pH de la solución de alimentación varía y si esta solución contiene moléculas orgánicas sin carga, la retención de éstas es deseada, entonces una menor carga de membrana debiese ser seleccionada.
2. Si se necesita retener iones, se debe utilizar una membrana con una fuerte carga superficial, o las condiciones debiesen ser ajustadas para que la superficie de la membrana alcance la mayor carga (Mänttari *et al.*, 2006).

Sumado a lo anterior y considerando las estructuras químicas presentes en la capa selectiva de la membrana, combinando resultados de retención de sal y las propiedades hidrofílicas de la membrana, es posible definir el tipo de material a utilizar (Mänttari *et al.*, 2006). En este contexto, Tang *et al* (2009), utilizó 17 tipos de membranas de poliamida aromáticas, y concluyó que la totalidad de éstas fueron cargadas negativamente, probablemente por la desprotonación de los grupos carboxilos de presentes en ellas.

En este sentido, las membranas hidrofílicas usualmente tienen un mayor número de grupos funcionales, los que generan una carga en ellas, permitiéndoles así interactuar con otras moléculas o iones presentes en la solución de alimentación. Lo anterior se ve favorecido al ajustar el pH aumentando la retención. En el caso particular, la membrana NF270 la retención de conductividad, TDC y cloro se incrementó 16, 41 y 76% cuando el pH fue ajustado de 4 a 7 (Manttari *et al* 2004).

Por otra parte Bellona *et al* (2004) describe que la carga de los grupos funcionales atrae iones de carga opuesta, inhibiendo su paso a través de la membrana. Además estos contraiones son también retenidos para preservar la electroneutralidad y retención de la membrana.

De lo anteriormente descrito se desprende que los procesos de nanofiltración se logran a través de procesos de cargas y exclusión por tamaños. Sin embargo, los procesos de selectividad por carga, son positivos bajo el punto isoeléctrico y negativos por sobre este.

La exclusión por carga de iones es dependiente de la carga de la membrana, de la fuerza iónica y de la valencia de los iones, estas dos últimas influenciando la densidad de carga de la membrana y el punto isoeléctrico. Por otra parte la exclusión por tamaño es dependiente de la estructura de la membrana; a más densa la estructura menor es la permeación (Nilsson *et al*, 2008).

En experiencias realizadas por Teixeira *et al.*, (2005) con una membrana de nanofiltración de zeta potencial negativo, se evidenció claramente que las interacciones físico-químicas de iones multivalentes con la membrana son más fuertes respecto a las obtenidas con electrolitos monovalentes. Por ejemplo en el caso de soluciones de CaCl_2 , en el cual las capas de calcio sobre los sitios ionizados, cambian marcadamente de valores negativos a positivos el zeta potencial cuando la concentración aumenta, afectando también al punto de carga cero o punto isoeléctrico.

Las retenciones de iones multivalentes como sulfato, calcio y magnesio son superiores a un 90 % y para iones monovalentes como cloruro de sodio se encuentran entre un 60-70 % para un rango de temperatura entre 10-30 °C. Esto confirma que a mayores temperaturas disminuye la retención de iones monovalentes (Schaep *et al*, 1998).

El transporte a través de una membrana de nanofiltración puede explicarse en términos de difusión y convección, a una mayor presión transmembrana el flujo de agua es más alta y la contribución de la difusión se vuelve menos importante relativa a la convección, por lo que se encuentra un aumento en la retención (Schaep *et al*, 1998).

En la nanofiltración, la carga y el tamaño del ion determinaran la retención del soluto por parte de la membrana, para iones no cargados, la retención estará determinada por el radio del ion, si el radio del poro de la membrana es menor que el radio del catión, el coeficiente de reflexión de la sal será del 100%. Las membranas tienen un comportamiento anfótero que a pH 7,5 logra el punto isoeléctrico, por lo que la acción de filtración solo se realiza por tamizado (Schaep *et al*, 1999).

La difusión de los solutos es directamente proporcional al gradiente de concentración. Esto hace que la mayor retención de sales por parte de las membranas ocurra cuando existe una mayor densidad de carga en ella (a más pequeño el poro, mayor es la retención).

El principio de exclusión de Donnan postula que mientras mayor sea la valencia del co-ion, mayor será la retención de sal, y mientras mayor sea la valencia del ion, menor será la retención de la membrana. Ahora, para soluciones salinas, los cálculos se vuelven más complejos, ya que existe la presencia de cationes y aniones, los cuales son transportados por la membrana, por ello no se puede calcular un parámetro de un solo tamaño, a su vez más de un catión puede ser acompañado por un anión y viceversa, dependiendo de las valencias que estos presenten (Schaep *et al*, 2001).

La densidad de carga no es constante, depende del tipo de sal que interactúe con la membrana y de la concentración en que se encuentre ésta, según Schaep *et al* (2001), este fenómeno se encontró antes en sus investigaciones y lo atribuyó a la adsorción de iones en el material de la membrana; él en su investigación determinó que para el caso de NaCl la adsorción de iones cloruro conducen a que la carga de la membrana sea más negativa mientras mayor sea la concentración de esta sal, y menos negativa para los iones de Na₂SO₄ (aún así con carga negativa), mientras que las sales generadas por el magnesio generan que la membrana adquiera una carga positiva, siendo más positiva con la sal MgSO₄ y menos positiva con MgCl₂. Esto sugiere que cada ion podría tener una contribución individual a la carga de la membrana por medio de adsorción, de esta manera la carga de Mg⁺ podría alterar la señal de la carga de la membrana, cargándola positivamente, y los iones de Na⁺ a su vez cargándola negativamente generando una suerte de complemento.

Estudios recientes llevados a cabo por Bruni y Bandini (2009) han formulado un modelo denominado ADS-AMF en el cual prevalecen los mecanismos determinantes en la formación de carga de la membrana y que corresponden a:

1. La disociación ácido/base de los sitios funcionales hidrofílicos.
2. Sitio de adsorción de los contraiones en disociación con los sitios hidrofílicos.
3. Competencia por adsorción de aniones y cationes en los grupos funcionales hidrofóbicos.

Resumiéndose, respecto a los iones o moléculas que operan en procesos de nanofiltración debiese considerarse a lo menos las siguientes propiedades:

1. Carga iónica: los iones divalentes son mejor rechazados que los monovalentes, haciendo posible separar iones de diferentes valencias y tamaños.
2. Peso molecular: especies de alto peso son mejor rechazados que los de bajo peso molecular.
3. Grado de disociación: ácidos débiles como el ácido láctico es mejor rechazado a valores altos de pH, donde la disociación es completa.
4. Polaridad: las sustancias menos polares son mejor rechazadas.
5. Grado de hidratación: Especies altamente hidratadas son mejor rechazadas que las menos hidratadas.

Según lo anterior se debe resaltar la información física de los iones utilizados según datos recopilados por literatura (Tabla I).

Tabla I. Propiedades físicas de iones relevantes al estudio.

COMPONENTE	RI (nm)*	PM (Da)	Valencia	Rs (nm)**	AUTOR
NH ₄ ⁺	0,148	18	+1	0,331	Jiang <i>et al</i> (2015)
Na ⁺	0,1011	23	+1	0,178	Bargeman <i>et al</i> (2005)
	0,117			0,358	Jiang <i>et al</i> (2015)
SO ₄ ²⁻	0,215	96	-2	0,3	Bargeman <i>et al</i> (2005)
	0,15			0,38	Jiang <i>et al</i> (2015)
Ca ²⁺	0,203	40	+2	---	Straatsma <i>et al</i> (2002)
	0,1005			0,26	Bargeman <i>et al</i> (2005)
Mg ²⁺	---	24	+2	0,348	Bowen <i>et al</i> (2002)
	0,072			0,3	Bargeman <i>et al</i> (2005)

*RI: Radio Iónico

**Rs: Radio Stoke o Radio hidratado.

4. MATERIALES Y METODOS

4.1. Elaboración agua dulce

Para este estudio se elaboraron aguas dulces (APHA, 1999) con dos durezas distintas (un agua blanda y un agua dura, NIVA, 20012). Entendiéndose por agua blanda aquella que posee una dureza total de 40-48 CaCO₃ mg/l y una alcalinidad de 30-35 mg/l CaCO₃ (agua A-B) y por agua dura aquella que tiene un rango de entre 160-180 CaCO₃ mg/l y una alcalinidad de 110-120 mg/l CaCO₃ (agua C-D) (Tabla II). Para las actividades de remoción de TAN, se utilizaron dos concentraciones, una concentración alta de 5 mg/l y una baja de 1,5 mg/l, para así contrastarlas con investigaciones previas realizadas por Cancino *et al* (2011).

Tabla II. Composición recomendada para hacer agua dulce reconstituida (o agua dulce estándar) de acuerdo a APHA (1999).

		Tipo de agua (dureza)		UM
		Blanda (Agua A-B)	Dura (Agua C-D)	
Requerimiento de sal	NaHCO ₃	48	192	mg/L
	CaSO ₄ -2H ₂ O	30	120	mg/L
	MgSO ₄	30	120	mg/L
	KCl	2	8	mg/L
Calidad de agua	pH	7,2-7,6	7,6-8,0	
	Dureza total	40-48	160-180	mg/L
	Alcalinidad	30-35	110-120	mg/L

4.2. Módulo de filtración

Para las actividades de determinación de los parámetros de operación de membranas en función al grado de eficiencia del porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal total (TAN), se utilizó un módulo de filtración en serie, compuesto por tres filtros de nanofiltración (1, 2, 3) con la membrana comercial NF270, una bomba marca SPECK (0-140 bar) de 1.1 KWh con un motor SIEMENS de 2 HP, dos manómetros marca WINTERS (0-70 bar) con glicerina, uno para medir la presión de alimentación y el otro para medir la presión del concentrado, además de una válvula para regular la presión del sistema (Fig. 2).

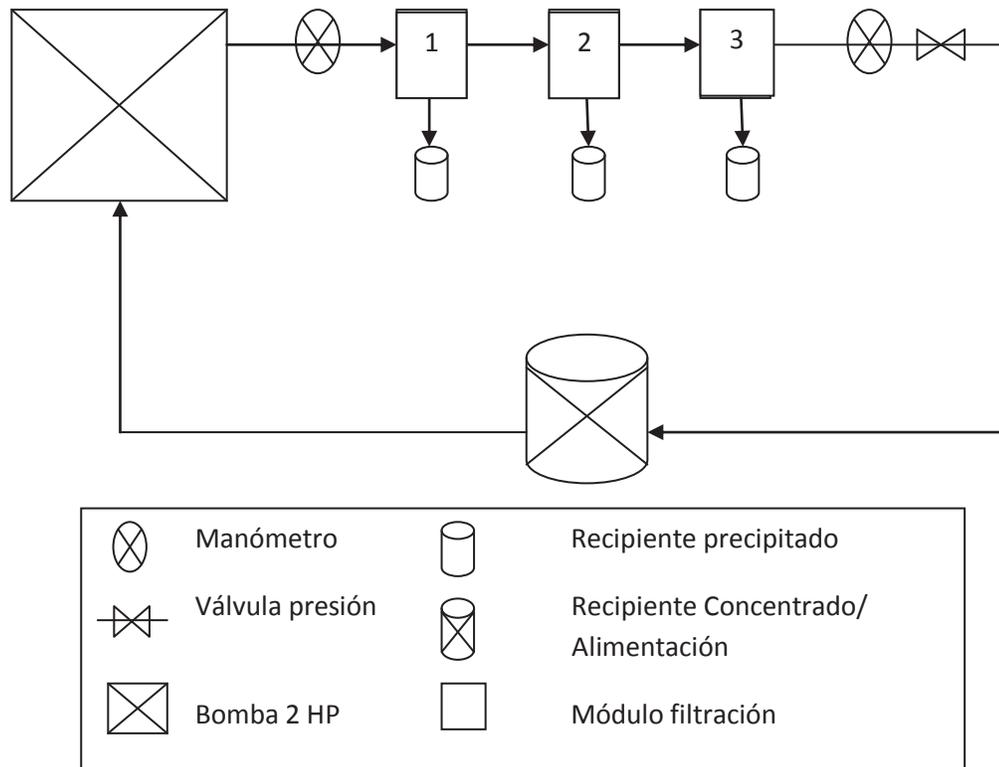


Fig. 2. Esquema de filtración

4.3. Membrana NF270

Para esta experiencia se utilizó la membrana NF270, la cual está confeccionada en base a poliamida (en su capa activa), posee un potencial Z a un pH 9, de -41,3 mV, un punto isoeléctrico de 4,3 y una rugosidad de 9,0 +/- 4,2 (Tang *et al*, 2009).

Esta membrana es confeccionada por la empresa Dow-Filmtec y está compuesta por tres capas: una capa superior ultra fina, un soporte microporoso y un soporte de poliéster de tipo no tejido (Her *et al.*, 2000 y Gorenflo 2003).

La capa superior, de amida polipiperacina (PA), controla las propiedades de semipermeabilidad (densidad de flujo e índice de rechazo). La polipiperacina contiene ácidos carboxílicos, cetonas y aminas terciarias, que contribuyen a una baja hidrofobicidad de la membrana.

El soporte microporoso o capa intermedia es de polisulfona, contiene anillos aromáticos conectados por carbonos y dos grupos metilo, oxígeno y grupos sulfónicos. (Her *et al.*, 2000 & Gorenflo, 2003). El soporte es de poliéster no tejido, de carácter hidrofílico, proporciona la máxima resistencia y compresión combinada con la mínima resistencia al flujo de permeado.

4.4. Materiales y equipos para la experimentación

Para lograr un entendimiento de lo que ocurre en el proceso de nanofiltración se estableció analizar los siguientes parámetros presentes en el agua dulce: pH, temperatura, conductividad, sodio, alcalinidad, dureza total, calcio, magnesio, sulfato, TAN. Los métodos a utilizar para su análisis se describen a continuación (esto se realiza través de toda la experiencia).

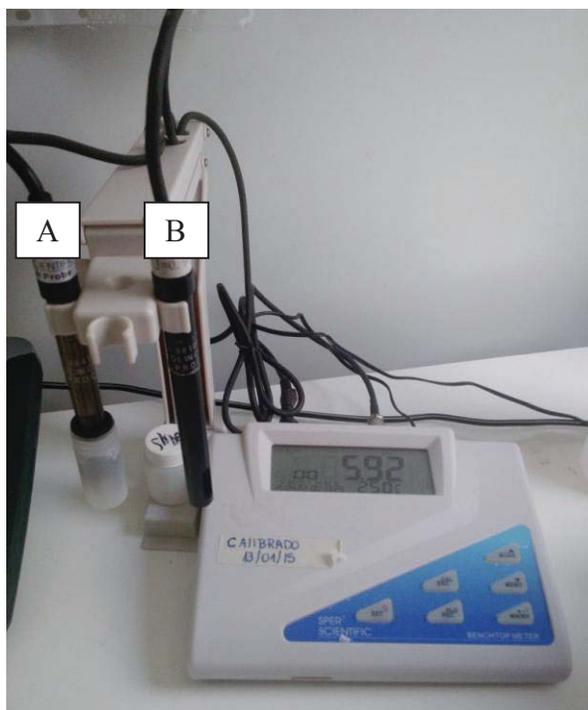


Fig. 3. Equipo portátil multiparametrico con sonda para medición de pH (A) y de conductividad (B).

pH: Se utilizó el equipo portátil Sper Scientific Bench. Top meters 860031, cuyo rango de pH es de 0.00-14.00, con una resolución de 0,01 pH y una desviación EMC típica de +/- 0,02; para determinar el pH de las muestras iniciales, permeados y concentrado (Fig. 3 A).

Temperatura: La temperatura de las muestras se midió utilizando un termómetro digital modelo HD- 012H, que tiene un rango de medición entre -50 a 300 ° C, con una precisión de +/- 0,1 °C (Fig. 3).

Conductividad: Se determinó utilizando el equipo portátil Sper Scientific Bench. Top meters 860031, cuyo rango de EC es de 0 a 1999 μ S, con una resolución de EC/TDS de 1 μ S; 1 ppm y una desviación ECM típica de +/-2% F.S.. Esta medición se utilizó para determinar la calidad del agua desionizada utilizada en la fabricación de la solución alimentadora, y posteriormente para determinar la conductividad de los permeados y concentrado (Fig. 3 B).



Fig. 4. Medidor multiparamétrico con sonda para medición de sodio.

Sodio: Para establecer la cantidad de Na^+ presente en las muestras se utilizó una sonda selectiva de iones de sodio modelo ISENa38101 marca HACH, la cual posee un rango de lectura de entre 0,023 – 23 mg/L Na^+ con una precisión de un 98,02% +/- 5%. Esta sonda funciona con el principio de la fuerza iónica del sodio presente en el agua (Fig. 4).



Fig. 5. Medición por colorimetría de dureza total

Dureza total: Para este parámetro se utilizó una prueba de titulación, que tiene como principio la adición de una solución buffer a la muestra para estabilizar el pH, el reactivo ManVer 2 hardness indicator power pillow, y añadir EDTA que servirá como indicador. En función a la cantidad agregada de EDTA se determino la dureza total (Fig. 5).



Fig. 6. Medición por colorimetría de calcio total.

Calcio: Para determinar la cantidad de calcio presente en el agua se empleó un método de titulación similar al descrito en la dureza total, con la diferencia que para ajustar el pH se utilizó una solución de hidróxido de potasio y el reactivo utilizado fue CalVer 2 Calcium indicator power pillow. La determinación de la cantidad de calcio también fue en función del indicador EDTA (Fig. 6).

Magnesio: La cantidad de magnesio presente en las muestras de agua se obtuvo mediante la diferencia entre los resultados de dureza total y la cantidad de calcio presentes en ellas.

Sulfato: Para conocer la cantidad de sulfato presente en el agua se utilizó un fotómetro multiparamétrico HACH modelo DR 3900, con el método SulfaVer 4, que posee un rango de 2 a 7000 mg/L SO_4^{2-} . Este método posee un protocolo de diferentes diluciones de la muestra dependiendo del rango de concentración y dependiendo de ello se utilizan diferentes factores multiplicativos para llegar a la medida de concentración (Fig. 7).

TAN: Para determinar este parámetro se utilizó un fotómetro multiparamétrico HACH modelo DR 3900 con dos métodos, el primero fue el método Nessler para rango bajo de entre 0,02 y 1,50 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, que lleva la muestra de agua a un pH básico, y de esta forma asegurar que se mide la totalidad de TAN. El segundo método fue TNT 831 ammonia para rangos altos de entre 1-12 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, que funciona con el mismo principio de llevar la muestra a un pH básico de aproximadamente 12,6; esto hace que los iones de amonio reaccionen con iones hipocloritos e iones salicilato, en presencia de nitroprusiato sódico como catalizador, formen azul de indofenol (Fig. 7).

Alcalinidad: Para obtener el valor de la alcalinidad del agua se utilizó un fotómetro multiparamétrico HACH modelo DR 3900, con el método TNT 870 de alcalinidad total para los rangos de entre 25 y 400 mg/L CaCO_3 . Este método tiene como principio la mezcla de los carbonatos y otras sustancias amortiguadoras presentes en el agua reaccionen con los reactivos que se encuentran en la cubeta de vidrio desplazando el pH, este cambio es señalado por un indicador y se evalúa en forma fotométrica (Fig. 7).



Fig. 7. Espectrofotómetro DR-3900

4.5. Procedimiento experimental

4.5.1. Procedimiento de lavado y compactación de la 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.

4.5.2. 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 elaboro una solución de ultrasil 10 al 0,25% (p/p) (5 g de ultrasil 10 en 2 litros de agua desionizada) logrando una temperatura de 45°C (calentando agua desionizada y mezclar con agua desionizada fría).

Posteriormente se preparo el sistema introduciendo la manguera de alimentación y la del concentrado en el recipiente que contiene la solución de limpieza y dejándolas fija con las abrazaderas, luego se hizo funcionar el sistema y se trabajo durante 45 min a una presión de 4,75 bar (Presión de entrada 7 bar y salida 2,5 bar aproximadamente.). Luego de transcurrido el tiempo de operación se procedió a eliminar el exceso de agua en el sistema

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 estarán neutralizadas (este proceso demora cerca de 15 minutos, según lo observado empíricamente).

4.5.3. 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 está listo para funcionar. Finalmente se realizó el cálculo de la resistencia de las membranas que se detallara a continuación.

4.6. Metodología para parámetros de operación de membranas

Para evaluar un sistema de nanofiltración es necesario señalar los distintos parámetros de operación, es por ello que se presentan a continuación:

4.6.1. Cálculo de resistencias de las membranas

Este cálculo se realizó para determinar la resistencia real que ejerce la membrana en contra del flujo de agua, de esta forma confirmar que este bien ubicada en los módulos de filtración y así establecer que los resultados de las pruebas serán confiables.

Para esta experiencia se hizo recircular agua dulce estándar con diferentes durezas a través del modulo de filtración a distintas PTM (Tabla III; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Paralelamente se midieron los flujos de permeado a distintas presiones de trabajo. De esta manera se calcularon los Flux del permeado para estas presiones, mediante los cuales se obtuvieron las respectivas pendientes (Ec. 1).

De esta manera el valor de resistencia por membrana fue calculado aplicando la siguiente ecuación:

$$R_m = \frac{1}{\theta * \mu^{m-1}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

θ : Pendiente de la curva.

μ : Viscosidad del agua (para este caso se determinó a una temperatura de 15°C que es la más común en salmonicultura, por lo que el valor de la viscosidad corresponde a 0,001 Pa-s).

Tabla III. Presiones transmembrana trabajadas en estudio.

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

4.6.2. Presión transmembrana (PTM)

Esta presión corresponde a la fuerza impulsora en el proceso de filtración, se mide en bars y se puede estimar de acuerdo a la ecuación Ec. 2 (Cheryan, 1998):

$$PTM = \frac{Pa + Pc}{2} - Pp \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

PTM: presión transmembrana

Pa: Presión de la alimentación o entrada

Pc: Presión en el concentrado o salida

Pp: Presión en el permeado

4.6.3. Factor de eficiencia o porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total (%RTAN).

Para el cálculo de este porcentaje se determinó la concentración del permeado versus la concentración de alimentación inicial, mediante la Ec. 3.

$$RTAN = \left(1 - \frac{C_p}{C_c}\right) * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

RTAN : Porcentaje de remoción de TAN.

C_p : Concentración de TAN del permeado en mg/L.

C_c : Concentración de TAN de la solución de alimentación en mg/L.

Si la concentración de TAN en el permeado es cero, la retención de la membrana es un 100 % (completa), mientras que si la concentración de TAN en el permeado es mayor que cero, la separación es parcial.

El mismo procedimiento se utilizó para calcular los porcentajes de retención de los demás iones presentes en el agua dulce estudiada en esta investigación (calcio, magnesio, sulfato, sodio y bicarbonato).

4.6.4. Flux

El flux (J) se define como la cantidad de flujo que pasa por una unidad de área en la membrana utilizada. Este parámetro se puede calcular mediante la Ec. 4 (Cheryan, 1998):

$$J = \frac{V}{A} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

V: Flujo volumétrico en m³/s.

A: Área de la membrana en m².

Por otra parte el flux se puede modelar por la Ec. 5 (Cheryan, 1998).

$$J = \frac{P_t}{\mu * R_t} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

μ : Viscosidad cinemática (Cp)

R_t: Resistencia total de la membrana (m⁻¹).

4.7. Análisis estadístico

Durante cada experiencia se registraron los datos en una bitácora de trabajo, que posteriormente se traspaso a una base de datos confeccionada en el software Microsoft Excel, de esta manera se organizaron los datos y se calcularon los porcentajes de retención de cada una de las sales analizadas, para luego realizar un análisis estadístico.

El análisis estadístico se llevo a cabo con el software SYSTAT 12, allí se realizaron análisis de varianza entre las diferentes aguas, para cada porcentaje de retención calculado, este análisis se utilizo para determinar las relaciones que existían, de cada ion, en las diferentes aguas y en las diferentes presiones, realizándose análisis inter y entre grupos.

Previo a esto se realizaron análisis de homocedasticidad y normalidad de los datos para validar las pruebas de ANOVA, y posterior a ellas se realizaron test de TUKEY para determinar exactamente las interacciones entre los diferentes grupos de agua y sus determinadas presiones transmembrana.

Para cada uno de los análisis entre los cuatro tipos de agua, se considero como hipótesis nula, que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de retención entre ellas, y como hipótesis alternativa, que si existen diferencias significativas entre dichas retenciones.

Por otra parte para los análisis inter agua, se considero como hipótesis nula, que no existen diferencias significativas entre los porcentajes de retención a ninguna presión transmembrana, mientras que la hipótesis alternativa considera que si existen diferencias significativas entre los porcentajes de retención obtenidos a diferentes presiones transmembrana.

Como última instancia, también se considero la posibilidad de que existieran diferencias entre las diferentes aguas a una determinada presión transmembrana, por lo cual se consideró la hipótesis alternativa de que no existen diferencias significativas en los porcentajes de retención obtenidos entre las diferentes aguas a una determinada presión transmembrana, mientras que la hipótesis alternativa fue que si existen diferencias significativas entre los porcentajes de retención obtenidos entre las diferentes aguas a una determinada presión transmembrana.

5. RESULTADOS

5.1. Parámetros de calidad de agua

En la Tabla IV se muestran las concentraciones de TAN con las que se prepararon las diferentes muestras de agua dulce y se le asigna un código para cada una, para así hacer posteriormente, los análisis pertinentes. Además se determinan los valores promedio de la resistencia de la membrana (R_m) presentada por parte de la membrana utilizada para cada una de las pruebas, esto para comprobar que sea acorde a lo expresado por el fabricante, y para corroborar que la membrana este bien ubicada en el sistema después de armarlo.

Tabla IV. Concentración de TAN utilizado en la preparación de agua para las distintas pruebas.

Agua	Código	Resistencia membrana (Pa/s)
Agua blanda con 1,5 mg/l de TAN	A	2,49E+13
Agua blanda con 5 mg/l de TAN.	B	2,24E+13
Agua dura con 1,5 mg/l de TAN.	C	2,49E+13
Agua dura con 5 mg/l de TAN.	D	2,85E+13

5.2. Retención de TAN (RTAN), para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para realizar los análisis de porcentajes de retención de TAN se confeccionó una tabla que agrupa los porcentajes de retención promedio de cada una de las mezclas de agua antes mencionadas a diferentes presiones transmembrana, resultando la Tabla V.

Tabla V. Promedios de porcentajes de retención de TAN

PTM	A	B	C	D
5	85,0	77,1	72,9	75,8
10	84,7	81,9	78,9	82,2
14	84,5	82,9	83,3	81,0
15	91,7	83,4	83,7	82,2
17	91,8	81,5	83,0	76,9
19	91,5	80,9	84,2	75,0
20	91,0	82,7	85,1	80,0
30	90,6	85,0	83,6	79,0

Al analizar los porcentajes de retención de TAN para agua blanda, se logro observar que los %RTAN del agua con menor concentración de TAN es mayor que las con mayor concentración de éste, en todas las PTM trabajadas (Fig. 8).

Además, al realizar un analisis estadístico de estos datos se observo que existen diferencias significativas ($p = 0,004$) entre los % RTAN entre las aguas con una baja (PROM 89% RTAN) y alta concentración (PROM 82 % RTAN) de TAN (Anexo II).

Por otra parte, para los análisis de agua dura, se observó en presiones bajas (PTM 5 y 10 bar) que los porcentajes de remoción de TAN son menores en aguas con concentraciones bajas de TAN, mientras que en presiones más altas (en el rango de 14-30 bar de PTM), se ve que los %RTAN son mayores en aguas con menores concentraciones de TAN (Fig. 8).

Relacionado con lo anterior, se aprecia que no existen diferencias significativas ($p = 0,293$) entre los % RTAN entre las aguas de alta dureza con baja concentración de TAN (82% RTAN) y alta concentración de éste (79 % RTAN) (Anexo II).

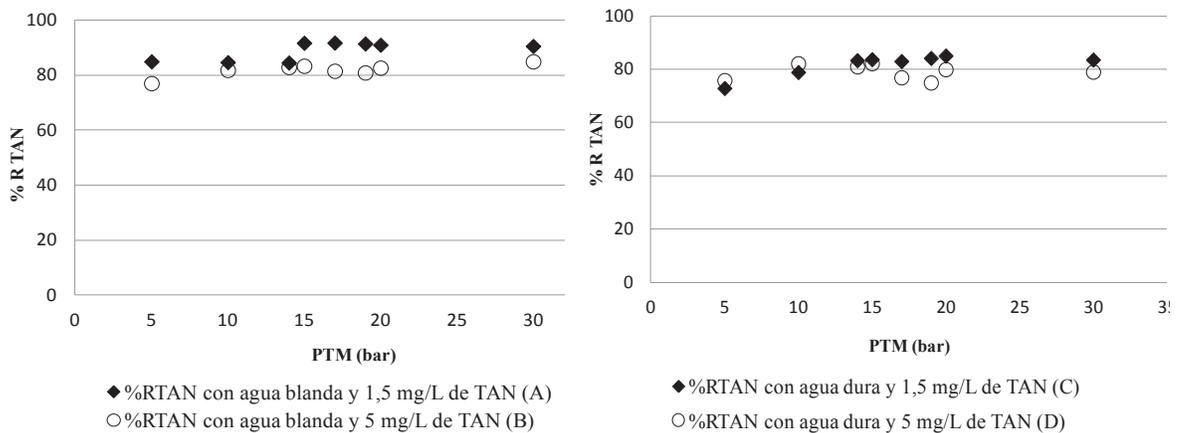


Fig. 8. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para las muestras de agua blanda (A y B) y para agua dura (C y D).

5.3. Retención de TAN en aguas blandas y duras con una concentración de TAN constante.

Al realizar los análisis de las aguas blandas (A) y duras (C) con una baja concentración de TAN (1,5 mg/l) se observó que poseen una tendencia a aumentar los %RTAN a medida que aumenta la PTM (Fig. 9), en agua blanda se puede observar un marcado aumento del % RTAN promedio de un 84 a 91% siendo los rangos de PTM de 5-14 bar y 15-30 bar respectivamente, y en agua dura se ve un aumento de %RTAN de un 78% (en rangos de PTM de 5-10 bar) a un 84% (en rangos de PTM de 14-30 bar) (Tabla V).

Adicionalmente, el análisis de varianza arrojó que existe una diferencia marcada ($p = 0$) entre los porcentajes de retención de aguas blandas y duras (Anexo III) para baja concentración de TAN, siendo la prueba con el agua que posee menores concentraciones de sales la que registró un %RTAN mayor (89% por sobre un 82% en agua dura).

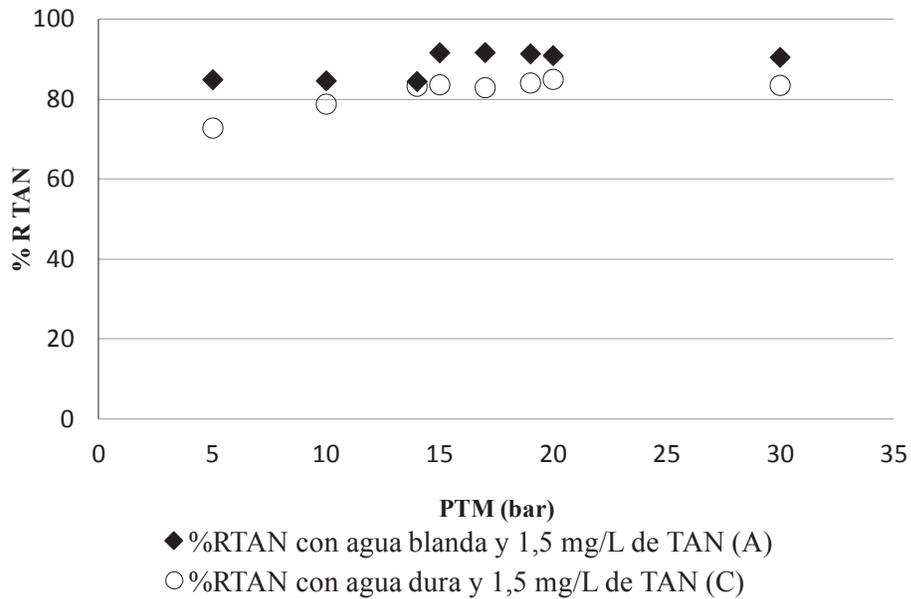


Fig. 9. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para muestras de agua dura y blandas con concentraciones bajas de TAN.

Por otro lado, al realizar el análisis de las aguas duras (D) y blandas (B) a una concentración alta de TAN (5 mg/l), se determinó que los %RTAN son relativamente constantes, usando en ambas aguas la PTM más baja, las que poseen un porcentaje menor al 78%, mientras que en las otras PTM se encuentra un porcentaje promedio aproximado al 81% (Tabla V). No obstante existen algunas variaciones para el agua dura, donde presenta una disminución en el porcentaje de retención en las PTM 17 y 19 (Fig. 10).

Es necesario señalar además, que los porcentajes de retención promedio en agua dura (D) y blanda (B) son muy similares: 79 y 82% respectivamente y no presentan diferencias significativas ($p = 0,854$) (Anexo II). Esto quiere decir que entre las curvas generadas de porcentaje de retención de TAN, con un TAN alto constante de 5 mg/l no se generan diferencias, independientemente de si son de agua dura o blanda.

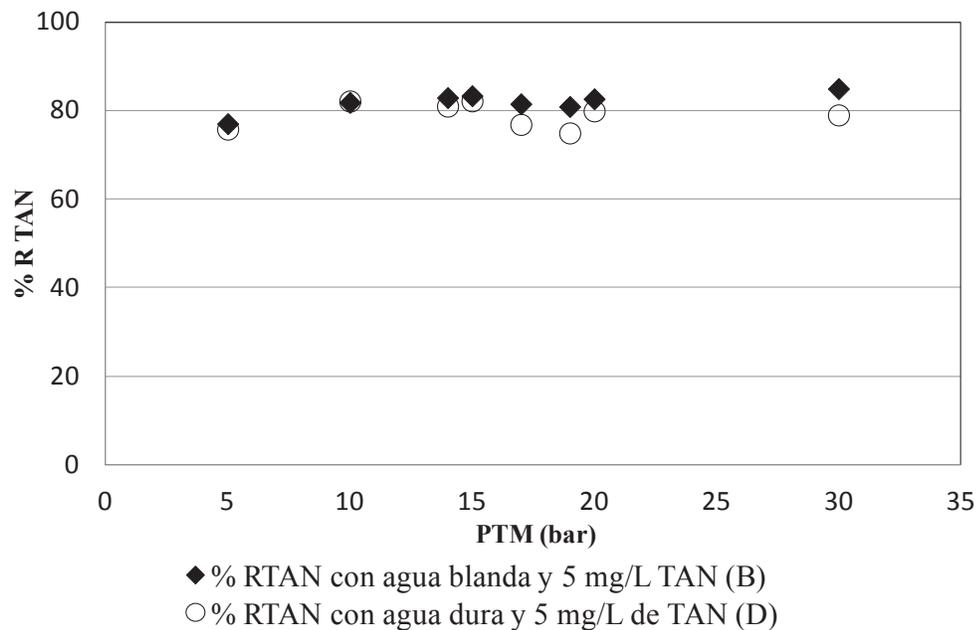


Fig. 10. Porcentaje de retención de nitrógeno amoniacal total para aguas blandas y duras con concentraciones altas de TAN.

El análisis estadístico (Tukey) de las aguas con diferentes durezas y concentraciones de TAN, a una misma presión, sugirió que no existe diferencia significativa ($p = 0.298$), solo en la PTM de 14 bar en el %RTAN, mientras que en las PTM restantes si se encontró diferencias significativas.

Por otra parte, al analizar la relación que existe entre todas las aguas (A, B, C, D), se observó que sólo entre el agua blanda con mayor concentración de TAN (B) y el agua dura con menor concentración de TAN (C) no existe diferencia significativa ($p = 0,998$) en el %RTAN a ninguna presión transmembrana, (Anexo II).

5.4. Retención de magnesio para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para el análisis de los porcentajes de retención de magnesio (%RMg) por parte de la membrana NF270 se confecciono una tabla con los resultados promedios de las pruebas para cada agua y PTM Tabla VI:

Tabla VI. Promedios de porcentajes de retención de magnesio

PTM	A	B	C	D
5	96,9	91,8	92,3	90,9
10	96,7	92,1	92,7	92,8
14	96,9	90,2	93,2	93,3
15	97,4	91,5	94,5	92,4
17	96,6	90,5	94,1	86,5
19	97,6	95,0	94,8	89,2
20	96,4	87,7	94,1	89,1
30	97,7	87,6	94,0	86,5

En la Tabla VI se observa que las aguas B, C y D, presentaron un comportamiento similar ($p > 0,19$) en los %RMg en presiones bajas (5, 10 y 15 bar). Se observó que los %RMg son mayores en promedio para las aguas con menor concentración de TAN, siendo el caso de la muestra de agua blanda con baja concentración de TAN el que presentó el %RMg mayor entre todas las pruebas (%RMg promedio de 97,025)

Al realizar el análisis estadístico de las aguas para el porcentaje de retención de magnesio (%RMg), se distinguió una relación de los porcentajes de retención de magnesio entre las aguas de baja concentración de TAN (agua A y C) sin importar que fueran aguas duras o blandas ($p > 0,211$) a presiones transmembrana altas (entre 15 y 30 bar), de la misma forma los análisis sugirieron un comportamiento similar entre las aguas de concentraciones altas de TAN (agua B y D) a las mismas PTM ($p > 0,087$) (con una excepción en la presión 19 bar) (Anexo III).

5.5. Retención de sulfato para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para el análisis de los porcentajes de retención de sulfato (%RSO₄) por parte de la membrana NF270 se confeccionó una tabla con los resultados promedios de las pruebas para cada agua y PTM (Tabla VII).

Tabla VII. Promedios de porcentajes de retención de sulfato

PTM	A	B	C	D
5	100,0	100,0	98,5	97,8
10	98,3	99,2	97,9	98,0
14	100,0	98,1	97,9	98,1
15	100,0	99,2	97,9	98,0
17	100,0	99,1	97,3	95,2
19	100,0	100,0	98,2	95,7
20	98,3	100,0	97,0	95,9
30	98,3	98,2	97,6	94,4

Al revisar la Tabla VII se puede observar que los porcentajes de retención de sulfato son constantes en la mayoría de las pruebas, en aguas con baja dureza fluctúan entre los 98,1 y 100 % de retención, mientras que en las de mayor dureza están en un rango entre 94,4 y 98,5% , siendo los resultados indiferentes a la presión transmembrana con la que se trabaja.

Al realizar el análisis estadístico del porcentaje de retención de sulfato (%RSO₄) se determinó que para ninguna PTM las aguas presentan diferencias en su comportamiento ($p > 0,052$), con la excepción del agua dura con concentración alta de TAN (D) en la PTM 17 que no presenta relación con el agua blanda y baja concentración de TAN (A) (Anexo IV).

5.6. Retención de calcio para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para el análisis de los porcentajes de retención de calcio (%RCa) por parte de la membrana NF270 se confeccionó una tabla con los resultados promedios de las pruebas para cada agua y PTM

Los porcentajes de retención de calcio por parte de la membrana NF270 se promediaron y ordenaron en una tabla Excel para facilitar el trabajo con ellos (Tabla VIII).

Tabla VIII. Promedios de porcentajes de retención de calcio

PTM	A	B	C	D
5	96,9	95,7	91,6	92,1
10	92,6	93,1	95,0	94,5
14	92,4	93,9	95,1	94,1
15	96,3	93,2	95,0	94,2
17	96,1	93,4	93,6	89,2
19	96,3	95,5	94,3	90,7
20	97,6	96,2	94,9	90,6
30	94,3	92,0	95,9	88,3

En la Tabla VIII se observa que los rangos de % de retención de calcio son altos, y fluctúan entre 88,3 y 97,6 %, además se ve que no existe una relación entre las PTM utilizadas y los %RCa aunque si se determinó que los porcentajes de retención de calcio se obtuvieron en el agua blanda con baja concentración de TAN (A) con un promedio de un 95%, mientras que el agua dura con alta concentración de TAN (D) presentó un 92% de retención de calcio, mientras que las aguas (B) y (C) presentaron una retención promedio de aproximadamente 94 %.

En el Anexo V se pueden observar los resultados del análisis estadístico realizado para los porcentajes de retención de calcio (%RCa) entre las diferentes aguas a una misma PTM, las aguas B y C no presentan diferencias significativas en ninguna PTM ($p > 0,361$) con excepción de la más baja (5 bar).

Además se observó que las aguas A y B no presentan diferencias significativas a ninguna PTM ($p > 0,06$); por otra parte las aguas C y D no presentaron diferencias en las presiones bajas (5-19 bar) ($p > 0,089$). Es necesario destacar además, que entre las presiones 10 y 15 bar, no se observaron diferencias significativas entre los porcentajes de retención de calcio para ninguna de las cuatro mezclas de agua.

5.7. Retención de sodio para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para realizar un análisis de los porcentajes de retención de sodio (%RNA) por parte de la membrana NF270 se confeccionó una tabla con los resultados promedios de las pruebas para cada agua y PTM, cabe señalar que por problemas externos, no se lograron obtener los porcentajes de retención para las PTM 10 y 14 bar de el agua blanda con baja concentración de TAN.

Tabla IX. Promedios de porcentajes de retención de sodio

PTM	A	B	C	D
5	98,0	72,6	73,8	74,4
10	0,0	71,9	83,1	82,0
14	0,0	71,7	82,1	77,3
15	93,2	72,7	83,8	75,3
17	92,6	91,5	83,7	69,5
19	92,3	68,9	84,4	73,0
20	97,8	68,7	85,1	72,4
30	91,3	89,6	86,5	67,9

En la Tabla IX se puede apreciar que los porcentajes de retención de sodio (%RNA) más altos se obtuvieron en las pruebas realizadas con baja concentración de TAN, en agua blanda predominó (A) por sobre (B) con un porcentaje promedio de 94,2 y 76% respectivamente, mientras que en agua dura, predominó (C) con un promedio de 82,8 % de RNA sobre (D) con porcentajes promedio de 74% de retención.

Finalmente se observó que el mayor %RNA promedio se presentó en agua blanda con baja concentración de TAN. Con ello al revisar los resultados en función de la PTM, se observa que no hay un aumento o disminución de %RNA a medida que aumenta la PTM.

En el análisis del %RNA para distintas presiones transmembrana, se determinó que a presión baja (5 bar) no existen diferencias ($p > 0,094$) en los porcentajes de retención de

esta sal (Anexo VI), continuando esta tendencia en las presiones 10 y 14 bar ($p > 0,094$), con la diferencia que en esta última, existe una relación entre el agua blanda con alta concentración de TAN y el agua dura con baja concentración de TAN ($p = 0,072$), a si mismo no existen diferencias entre las aguas duras con alta y baja concentración de este metabolito ($p = 0,121$).

Para las presiones transmembrana más altas se ven interacciones sin un patrón aparente entre el agua blanda con alta concentración de TAN (B) y las demás muestras de agua, predominando la relación entre ésta, con el agua dura y alta concentración de TAN (D) (Anexo VI). Para la PTM 30 bar se aprecia que existe un comportamiento similar en los porcentajes de retención de sodio entre las aguas A,B y C ($p > 0,24$).

5.8. Retención de bicarbonato para aguas con diferente dureza y concentraciones de TAN

Para el analisis de los porcentajes de retencion de bicarbonato ($\%RHCO_3$) por parte de la membrana NF270 se confecciono una tabla con los resultados promedios de las pruebas para cada agua y PTM (Tabla X).

Tabla X. Promedios de porcentajes de retención de bicarbonato

PTM	A	B	C	D
5	52,3	31,4	51,0	75,5
10	72,2	46,8	57,3	66,1
14	72,7	48,1	79,1	87,0
15	80,5	66,3	78,1	83,2
17	71,5	24,4	74,7	77,1
19	54,4	27,4	70,9	75,5
20	32,4	29,9	70,1	77,3
30	100,0	54,6	72,2	56,0

Según los datos observados en la Tabla X se desprende que los porcentajes de retencion de bicarbonato ($\%RHCO_3$) no muestran ningun patron de comportamiento a

diferentes PTM. Sin embargo, se aprecia que los porcentajes promedio del agua blanda con baja concentración de TAN (A) y el agua dura con baja concentración de TAN (C) es muy similar, presentando %RHCO₃ de 67 y 69% respectivamente. Además cabe destacar que el porcentaje promedio mayor de retención de bicarbonato se obtuvo en el agua dura con alta concentración de TAN (D), con un %RHCO₃ de 74%.

Al realizar el análisis estadístico de las aguas para el porcentaje de retención del bicarbonato (%RHCO₃) a una misma presión transmembrana se determinó que existe una similitud en el comportamiento ($p > 0,057$) de agua dura y blanda con concentraciones bajas de TAN (A y C) a presiones entre 5 y 19 bar, no ocurriendo lo mismo entre las aguas con concentraciones altas de TAN (Anexo VII).

Por otra parte se determinó que no existen diferencias significativas en los %RHCO₃ de las aguas duras (con alta y baja concentración de TAN) entre el rango de presiones transmembrana de los 10 a 20 bar ($p > 0,139$), mientras que para aguas blandas, solo se logró observar esta relación para las PTMs específicas de 15 y 20 bar ($p = 0,243$ y $p = 0,991$ respectivamente) (Anexo VIII).

5.9. Efecto del peso molecular y radios de hidratación en los fenómenos de exclusión.

Cabe señalar que en los procesos de exclusión de las membranas juegan una parte importante las características físicas de los iones que se presenten en el medio acuoso, por lo que se realizó una comparación grafica de algunos de estos efectos en función de los porcentajes de retención presentadas en el experimento (Fig. 11) a una PTM de 19 bar, ya que esta presentó la menor variación entre los porcentajes de retención de los diferentes iones.

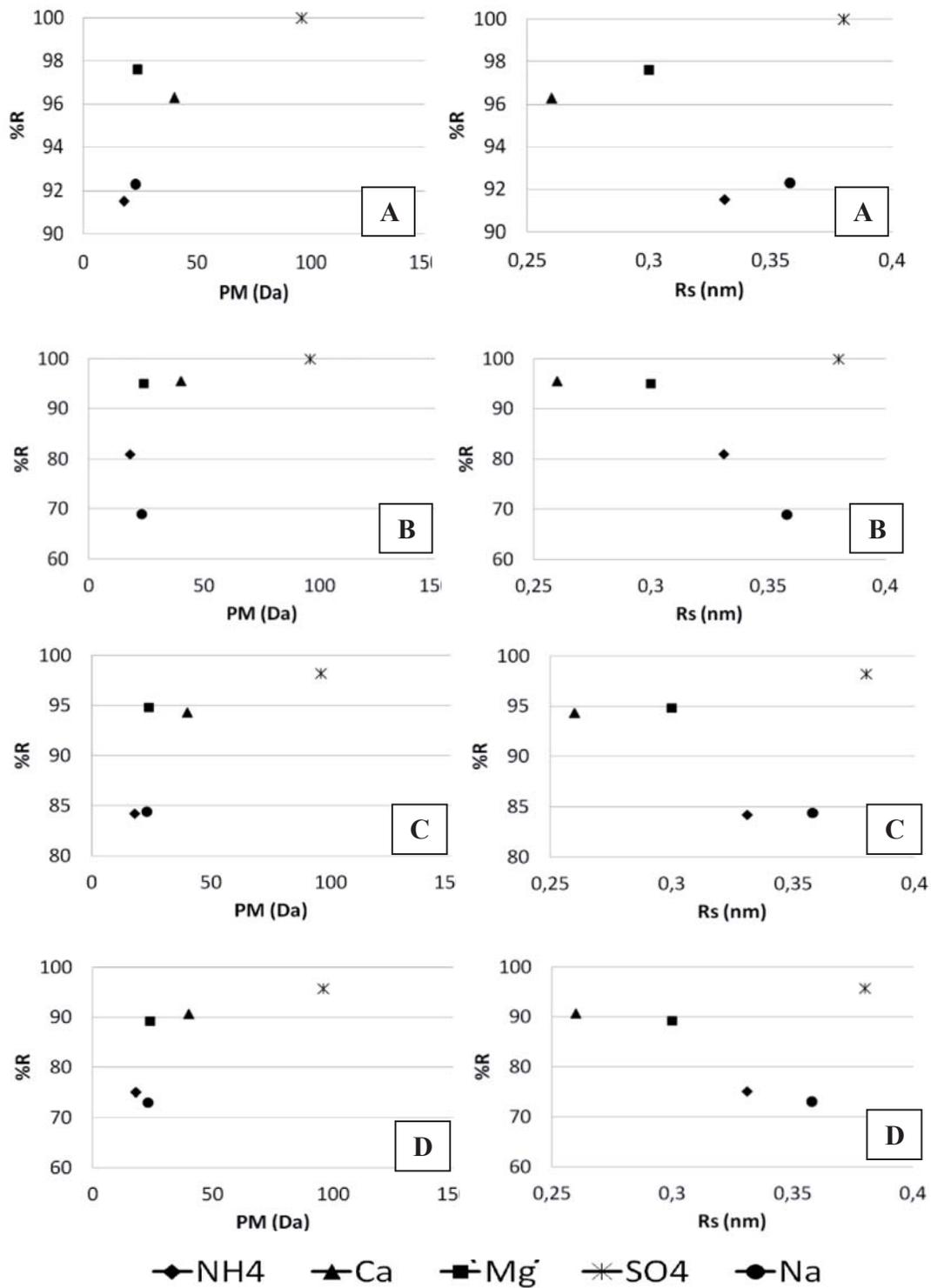


Fig. 11. Porcentaje de retención de los diferentes iones que interactúan en el medio acuoso en función de su peso molecular (PM) y su radio de hidratación (Rs).

Al realizar esta comparación se pudo observar que los iones que poseen mayor peso molecular presentan un mayor porcentaje de retención, con la excepción del ion magnesio que posee un peso molecular relativamente bajo, pero aun así presenta un alto porcentaje de retención. Por otra parte al analizar los porcentajes de retención en función de el radio de hidratación, se determino que los iones que poseen menor radio de hidratación tienen mayores porcentajes de retención (el caso de calcio y magnesio), mientras que los que poseen mayor radio de hidratación logran un menor porcentaje de retención, este es el caso para amonio y sodio, cabe destacar que el ion sulfato no presenta el mismo comportamiento.

5.10. Flux de aguas con diferente dureza y concentración de TAN.

En la Fig. 12 se puede apreciar el comportamiento de flux a distintas PTM para las aguas blandas y duras con distintas concentraciones de TAN. En ella se puede observar un aumento lineal en los flux de todas las muestras a medida que aumentan las PTM.

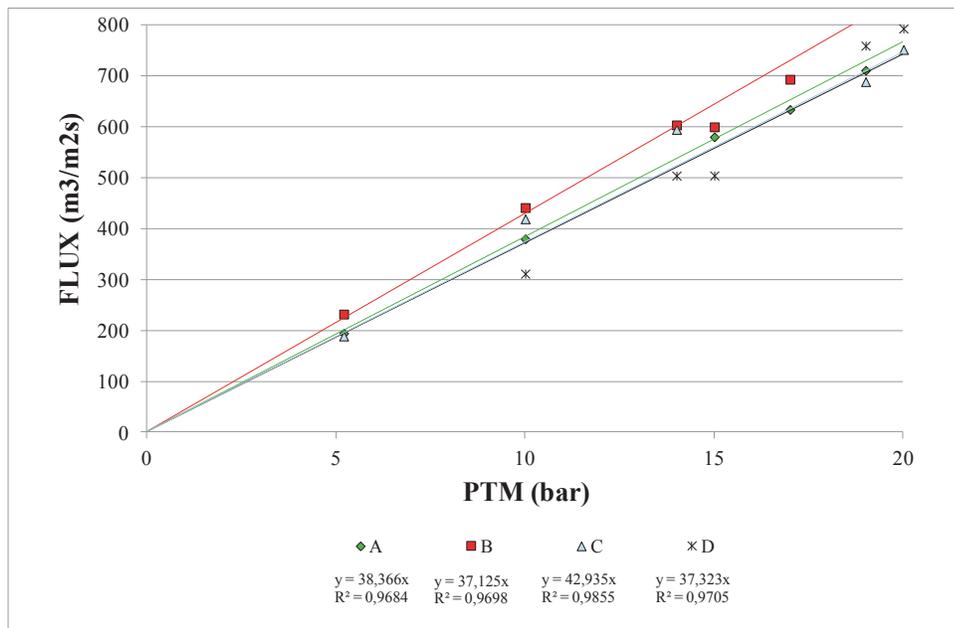


Fig. 12. Permeación de flux a diferentes PTM para muestras de agua A, B, C, D.

6. DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos en esta investigación se puede observar un %RTAN por parte de la membrana NF270 por sobre el 79 % en todas las experiencias (en aguas dulces de diferentes durezas y a diferentes PTM), lo cual contrasta con experiencias similares realizadas con agua desionizada (Cancino, 2011) que mostraron un comportamiento similar en PTM bajas (5-10 bar) con % RTAN de alrededor de 78%, pero que al aumentar las PTM sufrieron caídas en su porcentaje de RTAN llegando a un 50% en las PTM más altas.

Es por ello que se hace relevante considerar la diferencia fundamental entre el agua dulce y el agua desionizada (presencia de sales en el agua dulce), ya que al existir iones en el agua dulce se produce una gran concentración de cationes libres en el medio acuoso (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+}), los que al ser atraídos por el potencial electronegativo de la membrana (NF270) generan una capa positiva sobre ésta para mantener la electroneutralidad del sistema (Schaep *et al.*, 2001), la que provoca que aumente el rechazo del TAN (exclusión de Donnan).

Es por tal motivo que en la presente investigación se obtuvieron resultados positivos en relación al %RTAN. Sin embargo, en agua dulce con presencia de cationes como Ca^{+2} y Mg^{+} y de aniones como SO_4^{-} principalmente, existiría una adsorción de competencia entre iones positivos y negativos, en los grupos hidrofóbicos funcionales de la membrana. Resultado que no coincide con lo expuesto por Voorthuizen en el 2005, quien observó una disminución en los %RTAN en presencia de otros cationes con mayor valencia en aguas ionizadas. Esto se puede contrastar con las investigaciones de Paugam *et al.*, (2004) y Freger *et al.*, (2000), en donde se menciona que al existir interacción entre los iones, se pueden formar complejos o interacciones disolución-soluto, soluto-soluto y soluto-membrana interfiriendo en el comportamiento del %RTAN observado por Voorthuizen (2005).

En este sentido, se hace necesario considerar las características de las membranas de nanofiltración como el tamaño de sus poros, los radios iónicos, así como los radios de hidratación (tamaño efectivo de un ión en una disolución acuosa) y las valencias de cada uno de los solutos presentes que producen un cambio en la secuencia de retención.

Respecto al porcentaje de retención de calcio, los resultados obtenidos sugieren que éste es mayor en aguas con menor concentración de TAN, lo que es posible asociar a que los iones de TAN y Ca^+ poseen una valencia similar (+1) por lo que al existir una mayor concentración de NH_4^+ en las aguas B y D, se obtienen menores %RCa, ya que, los iones competirán entre sí. Asimismo, en el agua blanda con alta concentración de TAN y en la agua dura con baja concentración de TAN, B y C respectivamente, los resultados proponen que no existen diferencias significativas en los porcentajes de retención de calcio, induciendo a la suposición de que las cargas positivas aportadas por el amonio en el agua B se realizan en cantidades similares a las aportadas por las otras sales en el agua más dura (C).

Del mismo modo, los resultados de porcentaje de retención de magnesio presentan un comportamiento similar a los obtenidos para el calcio, obteniéndose las mayores retenciones en aguas con baja concentración de TAN, respaldando lo planteado anteriormente, donde se sugiere para éste caso, que las cantidades de cargas positivas aportadas por el TAN y el Mg^+ se presentan en forma semejante, a pesar de que la valencia del magnesio es mayor (+2 por sobre +1 de sodio y amonio).

Igualmente, es posible señalar que no se presentaron diferencias significativas entre las aguas con las mismas concentraciones de TAN, A-C y B-D respectivamente; permitiendo inferir que el TAN presente en la disolución acuosa actúa directamente en el porcentaje de retención de magnesio (a mayor concentración de TAN, menor es la retención de magnesio). Además se debe destacar que la retención de magnesio por parte de la membrana sin considerar la concentración de TAN en dichas aguas, es mayor en aguas blandas, lo que permite sugerir de que existe una relación directa entre el potencial

electrónico de la membrana y la interacción que genera con las cargas de los iones disueltos en el agua.

Respecto a los porcentajes de retención de sulfato es posible determinar que en los resultados no se observaron diferencias significativas entre las aguas. No obstante, en las aguas blandas, la membrana presentó mayor retención de esta sal que en aguas de mayor dureza, permitiendo inferir que la concentración de TAN no sería el factor que aumenta o disminuye el $\%R\text{SO}_4^-$, sino que éste se vería afectado directamente por las otras sales disueltas en el agua.

En relación, al porcentaje de retención de sodio, no se obtuvo un patrón constante, más bien existieron diferencias significativas en todas las comparaciones. Sin embargo, se logró vislumbrar que los porcentajes de retención fueron mayores para las aguas con menor concentración de TAN (agua A y C), comportamiento que es posible asociar a una suerte de competencia entre estos dos iones al momento de interactuar con la membrana, pudiendo ser ocasionada por su valencia (los dos poseen +1) o bien, por un fenómeno de exclusión ocasionado por su peso molecular (ya que ambos poseen un peso similar).

En el caso del bicarbonato se obtuvieron resultados muy diversos, pero aun así, diferenciados entre las aguas blandas y aguas duras. En esta investigación se determinó que existe una mayor estabilidad en las pruebas con aguas duras, específicamente entre las presiones transmembrana de 10 a 20 bar, esto puede ser producto de las cargas eléctricas aportadas por la gran concentración de sales, en contraste a lo observado en aguas blandas, las que resultaron ser más inestables, ya que presentan en casi su totalidad diferencias significativas. A partir de esto se infiere que ocurre por su pobre concentración de sales, la que disminuye la posibilidad de que se genere este ion tampón.

En añadidura, se observó que los mayores $\%R\text{HCO}_3$ se obtuvieron en aguas duras, siendo más alta en las con altas concentraciones de TAN, mientras que en aguas blandas ocurrió que el mayor $\%R\text{HCO}_3$ se obtuvo para el agua preparada con baja concentración de

TAN, permitiendo inferir que el amonio no posee mayor influencia en la retención de bicarbonato por parte de la membrana, lo que podría asociarse a que poseen valencias distintas y con cargas opuestas.

Para un mayor entendimiento de los fenómenos que ocurrieron en procesos de nanofiltración recientemente descritos y que tiene relación con la retención de solutos en la membrana, es importante mencionar que la separación en términos generales se produce en su mayor grado por el fenómeno de difusión y por la separación por tamaño. Sin embargo, estos dos efectos se explican por un conjunto de fenómenos: separación por tamaño, exclusión de Donnan, exclusión dieléctrica y sumado a esto, la electromigración que mejora la separación de solutos cargados y orgánicos (Hussain *et al.*, 2007). Respecto a la exclusión dieléctrica es importante mencionar que este efecto se ha investigado rigurosamente ya que surgió debido a diferencias en la carga de polarización, la que resulta en diferencias en la constante dieléctrica, entre la alimentación y la nanocavidad del poro. En este sentido Bandini *et al.* (2009) ha estudiado este fenómeno de manera extensiva ya que pasa a jugar un rol fundamental en el rechazo de iones divalentes y monovalentes, en especial de bajo peso molecular como es el caso del catión amonio (NH_4^+) y otros de similares características como el Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , que de no ser por estos efectos principalmente de propiedades electroquímicas, debiesen pasar a través de la membrana debido a que presenta un peso molecular muy por debajo de lo permitido para ser retenido por las membranas de nanofiltración.

En cuanto a los efectos de exclusión relacionados con las características físicas mencionados anteriormente para todas las sales, se considera que no son los principales causantes de su retención durante la investigación, ya que según lo descrito por Van der Bruggen *et al.* (1999), estos se aprecian mejor en solutos no cargados (que no es el caso en esta experiencia). No obstante se aprecia que los iones con mayor peso molecular presentan un mayor porcentaje de retención, aunque en el caso del Mg^{+2} la diferencia de peso molecular es despreciable en comparación a la de sodio, se obtuvieron porcentajes de remoción sustancialmente superiores (cabe señalar que el magnesio presenta una valencia

+2 mientras que sodio solo posee +1). Por otra parte al considerar el radio de hidratación de los iones (radio iónico no se considero por presentarse todos en una solución acuosa) se obtuvo que los que poseen menor radio de hidratación (radio de Stoke) presentaron mayores porcentajes de retención por parte de la membrana coincidiendo con lo descrito por Van der Bruggen *et al.* (1999), aunque la sal sulfato no cumplió con este comportamiento. Cabe señalar que esta sal también posee una valencia de 2, aunque a diferencia del magnesio en esta ocasión es una carga negativa (-2). Esto sugiere que los iones con valencias mayores, ya sean positivas o negativas (como el caso de Mg y SO₄) no cumplen 100% con los efectos de exclusión relacionados con las características físicas descritas por Van der Bruggen *et al.*

Vale la pena señalar además, que existen autores (Van der Bruggen *et al.* 1999; Yaroushchuk, 2001; Bouranene, 2009), que coinciden en que la concentración de sales, influye en la secuencia de rechazo por parte de la membrana, ya que se observó un aumento en la retención, a medida que aumento la concentración. Esto concuerda con lo obtenido en esta experiencia para algunos iones, pero no para la totalidad de ellos, probablemente esto ocurre porque existe una gran interacción de cargas entre todos los componentes del agua dulce artificial.

El flux promedio obtenido en la investigación fue de 179,5 L/h m², operando entre las presiones transmembrana de 5 a 30 bar, muy similar a lo obtenido en la investigación de Cancino *et al.* (2011) y de Mänttari *et al* (2006) que obtuvieron 186,5 y 125 L/h m² respectivamente, utilizando la membrana NF270. Estos flux altos son atribuibles a que la membrana está compuesta principalmente de polipiperacina (material altamente polar), que hace que sea altamente hidrofílico (Hurtado, 2010). Por otro lado existen factores operacionales a los que se les puede atribuir los valores de estos flux, uno de ellos es que el pH en el que se trabajo es 7 o superior, lo que hace que el tamaño del poro aumente y por ende aumente el flujo de agua que puede pasar por ellos (Mänttari *et al*, 2006). Además cabe señalar que la resistencia promedio obtenida en los análisis fue de 2,5178E+13, que es muy similar a la obtenida en las investigaciones de Hilial *et al* (2008) y Cancino *et al*

(2011), que fueron $1,43E+13$ y $2,58E+13$ respectivamente, ya que este parámetro afecta directamente el flujo de permeación de las membranas, explicaría que los Flux obtenidos sean similares entre estos trabajos.

Para terminar solo resta señalar, que se observó una tendencia directamente proporcional entre las presiones operacionales utilizadas y los porcentajes de retención de amonio por parte de las membranas, observándose que a medida que aumentaba la presión aumentaba el porcentaje de retención, hasta 19 bar de trabajo, a presiones mayores a 15 bar se presentaron diferencias, esto coincide con lo descrito por otros autores como Pontalier *et al* (1999), Paumam *et al.* (2004) & Cancino *et al.* (2011), que explican que este fenómeno se debe a que los solutos son retenidos por fuerzas superficiales y estas fuerzas son independientes de la presión aplicada, pero estas fuerzas superficiales 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. CONCLUSIÓN

Los resultados de la investigación indican que la remoción de TAN mediante procesos de nanofiltración en aguas dulces es factible de realizar y que la eficacia ésta depende de la dureza del agua, concentración de TAN presente en ésta y presión transmembrana.

La dependencia de la eficacia de la remoción de TAN respecto a la dureza del agua se debe a la interacción de las sales disueltas en el agua con la membrana NF270, la que genera fenómenos de exclusión electroquímicos. En relación a la concentración de TAN es posible indicar que la dependencia se debe a la competencia generada entre el amonio e iones de valencia similar presentes en el agua. Finalmente, refiriéndose a la presión transmembrana es factible señalar que la remoción de TAN aumenta a medida que ésta lo hace, sin embargo, se estableció que la presión óptima de trabajo corresponde a 15 bar, debido que sobre este límite de PTM la remoción de TAN no presentó diferencia significativa.

Asimismo, se determinó que los flux y la remoción se ven influenciados por la concentración de TAN y la dureza del agua, producto de las interacciones entre los iones y co-iones con la membrana utilizada, por lo que los flux en aguas blandas son mayores que para las duras. Del mismo modo, se definió que el flux y los porcentajes de retención de TAN en nanofiltración son mayores para agua dulce con concentraciones menores de TAN

Finalmente, se estableció que la membrana NF270 por poseer un potencial negativo, genera una interacción en su capa activa con los iones disueltos en el agua, provocando que aumente el rechazo de TAN, y a su vez generando que este metabolito se concentre en el flujo mayor, junto con la mayoría de las sales, y que el permeado (el flujo menor) quede casi sin presencia de TAN y con baja cantidad de iones. Esto determina que a pesar de que

la investigación demostró que es posible remover TAN en agua dulce eficazmente, la membrana utilizada no es la correcta para esta filtración en la industria acuícola, por concepto de flujos y resultados, por lo que se postula la teoría de que una membrana con potencial más positivo obtendrá mejores resultados en esta industria concentrando solo el agua sin TAN y con un flujo mayor.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Bandini S. and L. Bruni., 2009. Studies on the role of site-binding and competitive adsorption in determining the charge of nanofiltration membranes. *Desalination* 241, 315–330 pp.
- Bellona, C., Drew J., Xu, P., Amy., G. 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 38 2795–2809 pp.
- Bodzek, M., Konieczny, K., 1998. Comparison of Various Membrane Types and Module Configurations in the Treatment of Natural Water by Means of Low Pressure Membrane Methods. *Separation and Purification Technology*, 14, 69–78 pp.
- Boussu, K., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B., 2008. Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 310. 51–65 pp.
- Braghetta, A. Digiano, F., Ball, W., 1997. Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *J Environ Eng* 1997;123(7):628–40 pp.
- Cancino-Madariaga, B. Hurtado, C. Ruby, R., 2011. Effect of pressure and pH in ammonium retention for nanofiltration and reverse osmosis membranes to be used in recirculation aquaculture systems (RAS). *Aquacultural Engineering* 45 103-108 pp.
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltración and Microfiltración Handbook*. Technomics Publishing Co., Inc. U.S.A. 527 pp.

- Childress, A., Elimelech, M., 1996. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 119, 253–268 pp.
- Cuartas, B. 2005. Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. Tesis para optar al grado de doctor. Departamento de ingeniería química y nuclear. Universidad politécnica de Valencia. 308 pp.
- Culp, H., Wesner, G., Culp, G., 1978. *Handbook of Advanced Waste-Water Treatment*, 2nd Ed.; Van Nostrand Reinhold Co.: New York.
- 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*. Volume 39, 6-15 pp.
- Freger V.; Arnot T.; Howell J., 2000. Separation of concentrated organic/ionorganic salt mixtures by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 178, 185-193 pp.
- Gang, Q., Clark C., Liu. Richman, N. Moncur. J., 2005. Aquaculture wastewater treatment and reuse by wind-driven reverse osmosis membrane technology: a pilot study on Coconut Island, Hawaii *Aquaculture Engineering* 20, 191-208 pp.
- Gutierrez-Wing, M., Malone, R., 2006. Biological filters in aquaculture: Trends and research directions for freshwater and marine applications. *Aquacultural Engineering* 34, 163–171pp.
- Hagmeyer G. 1998. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination* 117, 247-256 pp.

- Hurtado, C. F., 2010. Comportamiento de membranas de nanofiltración en la separación de amonio en solución modelo. Tesis para optar al grado de doctor en acuicultura, Universidad Católica de Valparaíso. 122 pp.
- Hussain A., Abashar. M Al-Mutaz, I. 2007. Influence of ion size on the prediction of nanofiltration membrane systems, *Desalination* 214 150–166 pp.
- Jiang, Ch., Wang, Q., Li, Y., Wang, Y., Xu, T., 2015. Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis, *Desalination* 365 204–212 pp.
- Koyuncu, I., Turan, M., Topacik, D., Ates 2000. Application of Low Pressure Nanofiltration Membranes for the Recovery and Reuse of Dairy Industry Effluents. *Water Science and Technology*. 41(1), 213–221 pp.
- Koyuncu, I., Yazgan, M., Topacik, D., Sarikaya, H.Z., 2001a. Evaluation of the Low Pressure RO and NF Membranes for an Alternative Treatment of Buyukcekmece Lake. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(1), 107–115 pp.
- Ling, J., Chen. S., 2005. Impact of organic carbon on nitrification performance of different types of biofilters. *Aquacultural Engineering* 33 (162), 150–162 pp.
- 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 pp.
- 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 (1), 36-45 pp.

- NIVA, 2012. Definición teórica de tres calidades de agua para la realización de estudio de filtración por membranas en sistemas de recirculación de aguas. Informe técnico. 56 pp.
- Paugam L. *et al.* 2004. Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition, *Journal of Membrane Science* 231, 37-46 pp.
- Roger, C., Viadero, Jr., Noblet, A., 2002. Membrane filtration for removal of solids from aquaculture process water. *Aquaculture Engineering* 26, 151-169 pp.
- Rossignol, N., Vandanjon, L., Jaouen, P., Quemenneuer, F., 2002 Membrane filtration for removal of solids from aquaculture process water. *Aquaculture Engineering* 20, 191- 208 pp.
- 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 pp.
- Schaep, J., Vandecasteele, C., 2001. Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 188, 129–136 pp.
- Schäfer, A., Fane, A., Waite, T., 2005. *Nanofiltration principles and applicatios.* Elsevier, New York. 560 pp.
- Scott, K., Hugues, R., 1996. *Industrial Membrane Separation Technology.* © Chapman & Hall. 306 pp.
- Spotte, S., 1979. *Seawater aqueriums: the captive environment.* New York: wiley 413 pp.

- Sharma, B. and R. C. Ahelert. 1977. Nitrification and nitrogen removal, *Water Research*, 11:897- 925 pp.
- Tang C.Y, Y.-N. Kwon and J.O. Leckie, 2009. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 242 (2009) 149–167 pp.
- Teixeira, M., Rosa, M., Nyström, M., 2005. The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.* 265, 160-166 pp.
- Timmons, M., Ebeling, J., Wheaton, F., Summerfelt, S., Vinci, B., 2002. *Recirculating Aquaculture Systems*, 2nd ed. Cayuga Aqua Ventures, Ithaca, NY. 948 pp.
- US APHA, 1999. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington.
- US EPA., 2005. *Membrane filtration guidance manual*. EPA 815-R-06-009
- Voorthuizen, E. Zwijnenburg. A Wessling, M. 2005. Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system. *Water Research* 39 3657–3667 pp.
- Wheaton, F., Hochheimer J., and Kaiser G. 1991. Fixed film nitrification filters for aquaculture. 272-303 pp.
- Yaroshchuk A. *et al.* 2000. Non steady state membrane potential: theory and measurements by a novel technique to determine the iron transport numbers in active layers of nanofiltration membranes, *Journal of membrane science* 172, 203-221 pp.

Zhu, S., Chen, S., 2002. The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering* 26, 221–237 pp.

9. ANEXOS

I. Ficha técnica membrana NF270



FILMTEC Membranes

FILMTEC NF270-400 Nanofiltration Element

The FILMTEC® NF270-400 Nanofiltration element is a high area, high productivity element designed to remove a high percentage of TOC and THM precursors while having a medium to high salt passage; medium hardness passage.

The FILMTEC NF270-400 element is an ideal element for surface and ground water applications where good organic removal is desired with partial softening in order to maintain a minimum level of hardness for organoleptic properties and preservation of distribution networks.

The high active area membrane combined with low net driving pressure of the membrane allows the removal of these compounds at low operating pressure.

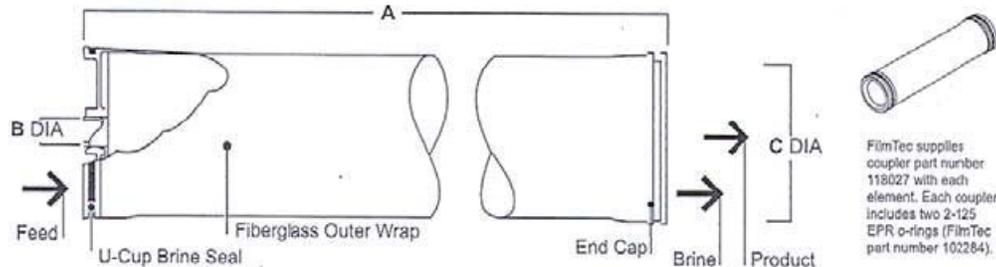
Product Specifications

Product	GMID	Nominal Active Surface Area ft ² (m ²)	Product Water Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Passage (%)
NF270-400	148822	400 (37)		
CaCl ₂			14,700 (55.6)	40 - 60
MgSO ₄			12,500 (47)	<3

1. Permeate flow and salt passage based on the following test conditions:
500 mg/l CaCl₂, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C), and 15% recovery.
2000 mg/l MgSO₄, 70 psi (0.48 MPa), 77°F (25°C), and 15% recovery.

2. Flow rates for individual elements may vary ±15%.

3. The above specifications are benchmark values. Please be sure to operate according to our system design guidelines.



FilmTec supplies coupler part number 118027 with each element. Each coupler includes two 2-125 EPR o-rings (FilmTec part number 102284).

Product	Single-Element Recovery	Dimensions – Inches (mm)		
		A	B	C
NF270-400	15%	40 (1,016)	1.5 (38)	7.9 (201)

1. Consult the most recent DESIGN GUIDELINES for multiple-element applications and recommended element recovery rates for various feed sources.
2. Element to fit nominal 8.00-inch (203 mm) I.D. pressure vessel.

1 inch = 25.4 mm

Operating Limits

Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
Maximum Operating Pressure	600 psig (41 bar)
Maximum Pressure Drop	15 psig (1.0 bar)
pH Range, Continuous Operation ^a	3–10
pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1–12
Maximum Feed Flow	70 gpm (15.9 m ³ /h)
Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
Free Chlorine Tolerance ^c	<0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010/CH 172-088-E.

^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010/CH 172-144-E for more information.

*Trademark of The Dow Chemical Company

FILMTEC Membranes • FilmTec Corporation is a wholly owned subsidiary of The Dow Chemical Company.

Form No. 609-00346-201XQRP

II. Análisis de varianza de %RTAN entre aguas para cada presión transmembrana

Analisis de Varianza PTM 5

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	239,979	3	79,993	22,667	0
Error	28,232	8	3,529		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	2,646	0,121

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,19	0,287
Shapiro-Wilk Test	0,968	0,885
Anderson-Darling Test	0,275	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	7,92	0,004	3,008	12,832
A	C	12,088	0	7,176	17
A	D	9,143	0,002	4,231	14,055
B	C	4,167	0,099	-0,745	9,079
B	D	1,223	0,854	-3,689	6,135
C	D	-2,944	0,293	-7,856	1,968

Analisis de Varianza PTM 10

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	50,946	3	16,982	6,752	0,014
Error	20,12	8	2,515		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	2,319	0,152

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,238	0,06
Shapiro-Wilk Test	0,924	0,325
Anderson-Darling Test	0,578	0,105

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	2,832	0,206	-1,315	6,978
A	C	5,811	0,009	1,664	9,958
A	D	2,525	0,281	-1,621	6,672
B	C	2,979	0,177	-1,167	7,126
B	D	-0,306	0,995	-4,453	3,841
C	D	-3,286	0,128	-7,432	0,861

Analisis de Varianza PTM 14

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	19,103	3	6,368	1,455	0,298
Error	35,015	8	4,377		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	2,279	0,156

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,167	0,517
Shapiro-Wilk Test	0,953	0,686
Anderson-Darling Test	0,293	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,605	0,786	-3,866	7,075
A	C	1,208	0,892	-4,263	6,678
A	D	3,512	0,246	-1,958	8,982
B	C	-0,397	0,995	-5,867	5,073
B	D	1,907	0,69	-3,563	7,378
C	D	2,304	0,561	-3,166	7,774

Analisis de Varianza PTM 15

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	171,138	3	57,046	17,599	0,001
Error	25,932	8	3,242		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,262	0,351

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,149	0,754
Shapiro-Wilk Test	0,971	0,926
Anderson-Darling Test	0,193	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	8,356	0,002	3,649	13,064
A	C	8,02	0,003	3,313	12,728
A	D	9,507	0,001	4,799	14,215
B	C	-0,336	0,995	-5,044	4,372
B	D	1,15	0,86	-3,557	5,858
C	D	1,486	0,748	-3,221	6,194

Analisis de Varianza PTM 17

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	348,489	3	116,163	45,571	0
Error	20,392	8	2,549		

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,135	0,963
Shapiro-Wilk Test	0,954	0,694
Anderson-Darling Test	0,244	>0.15

Durbin-Watson D Statistic	3,42
First Order Autocorrelation	-0,725

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	10,239	0	6,064	14,413
A	C	8,783	0,001	4,608	12,958
A	D	14,888	0	10,714	19,063
B	C	-1,456	0,69	-5,63	2,719
B	D	4,65	0,03	0,475	8,824
C	D	6,105	0,007	1,931	10,28

Analisis de Varianza PTM 19

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	424,864	3	141,621	53,048	0
Error	21,358	8	2,67		

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,12	1
Shapiro-Wilk Test	0,969	0,904
Anderson-Darling Test	0,18	>0.15

Durbin-Watson D Statistic	2,863
First Order Autocorrelation	-0,439

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	10,518	0	6,246	14,79
A	C	7,292	0,003	3,02	11,565
A	D	16,491	0	12,219	20,764
B	C	-3,226	0,151	-7,498	1,046
B	D	5,973	0,009	1,701	10,246
C	D	9,199	0,001	4,927	13,471

Analisis de Varianza PTM 20

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	199,493	3	66,498	26,277	0
Error	20,245	8	2,531		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,283	0,345

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,109	1
Shapiro-Wilk Test	0,99	1
Anderson-Darling Test	0,134	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	8,335	0,001	4,175	12,494
A	C	5,944	0,008	1,784	10,103
A	D	11,048	0	6,889	15,208
B	C	-2,391	0,323	-6,551	1,768
B	D	2,713	0,235	-1,446	6,873
C	D	5,104	0,018	0,945	9,264

Analisis de Varianza PTM 30

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	203,645	3	67,882	15,745	0,001
Error	34,491	8	4,311		

Test for Homogeneity

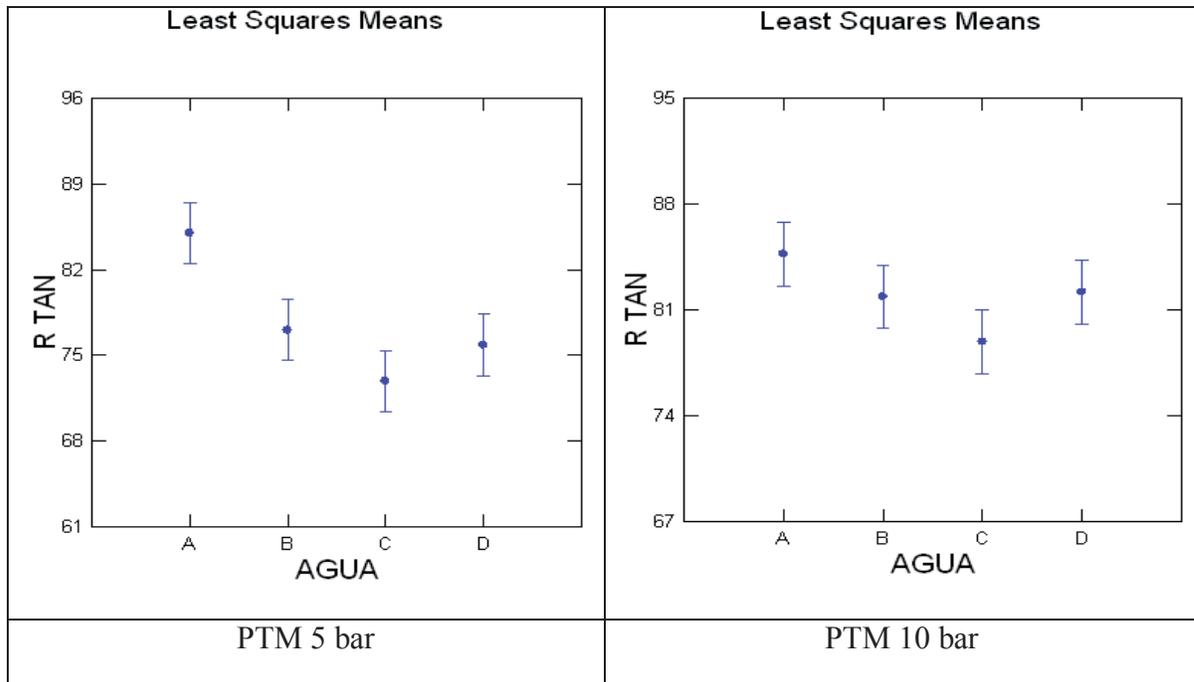
	Test Statistic	p-value
Levene's Test	4,853	0,033

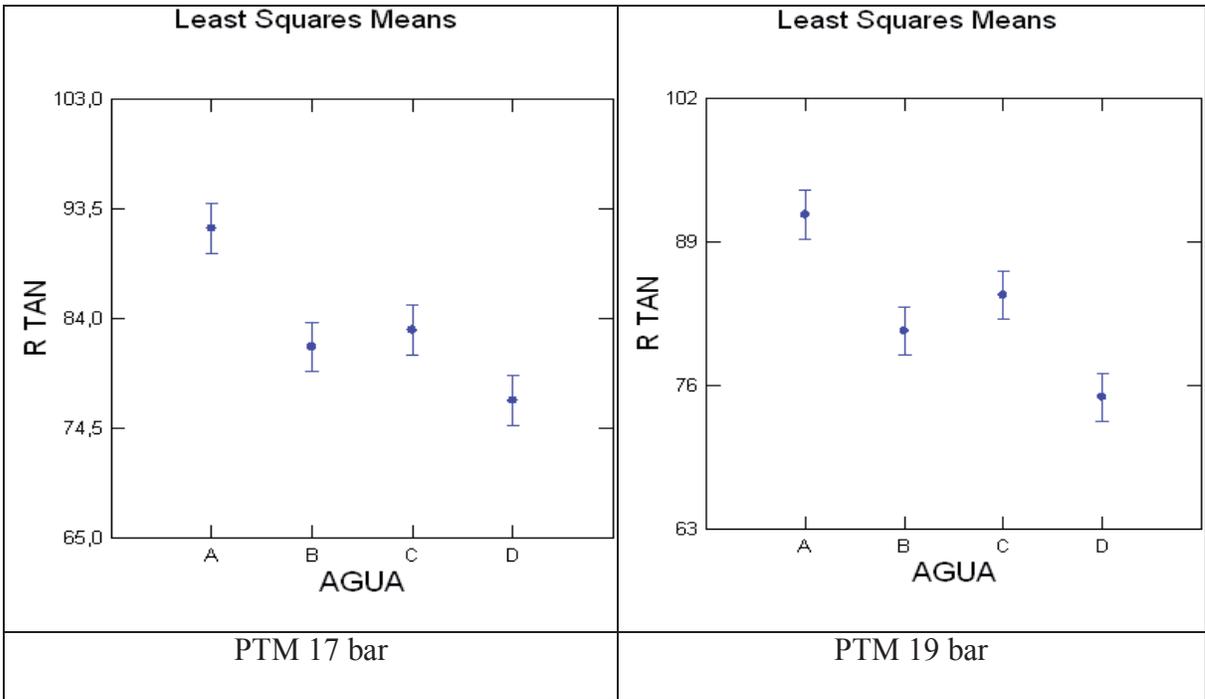
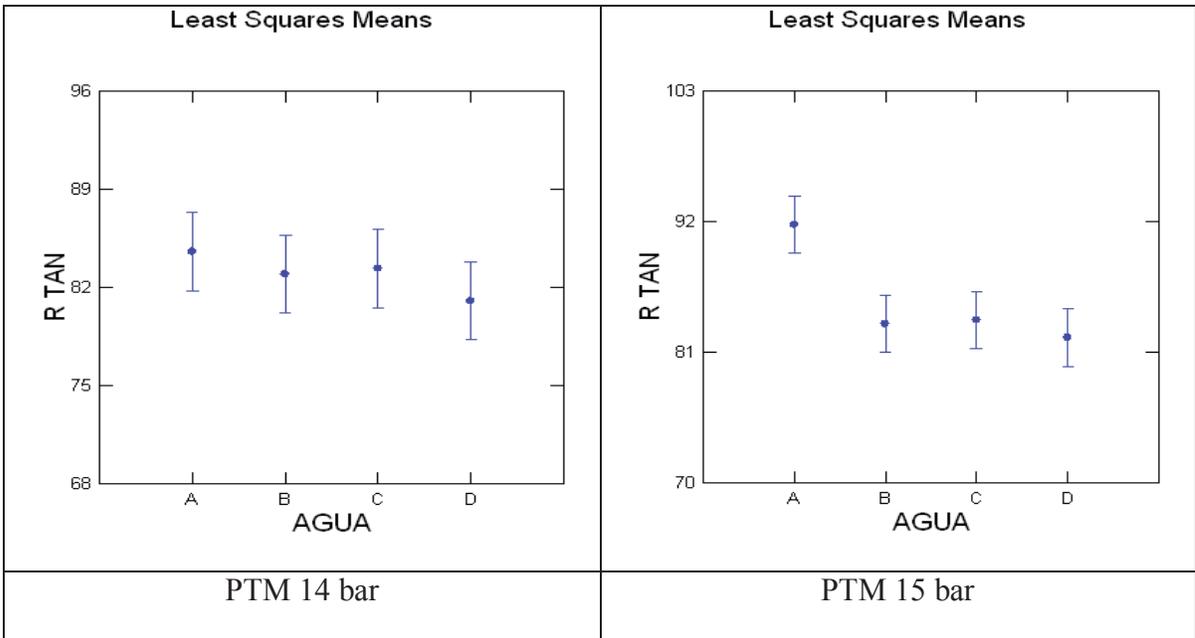
Test for Normality

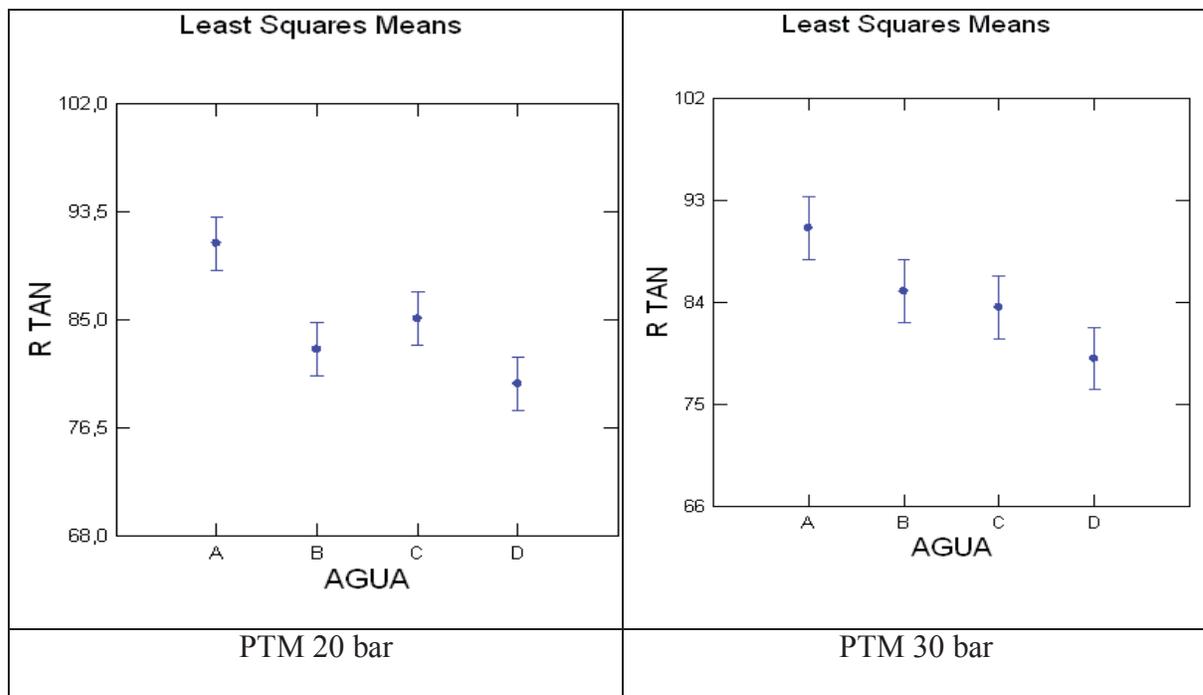
	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,223	0,1
Shapiro-Wilk Test	0,924	0,32
Anderson-Darling Test	0,419	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	5,596	0,044	0,167	11,025
A	C	7,013	0,014	1,584	12,442
A	D	11,541	0,001	6,111	16,97
B	C	1,417	0,836	-4,012	6,846
B	D	5,944	0,033	0,515	11,374
C	D	4,527	0,106	-0,902	9,957







III. Analisis de %RMg entre aguas para cada presión transmembrana

PTM 5

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	64,451	3	21,484	8,718	0,007
Error	19,715	8	2,464		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,228	0,082

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,173	0,447
Shapiro-Wilk Test	0,945	0,563
Anderson-Darling Test	0,402	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	5,1	0,017	0,995	9,204
A	C	4,625	0,028	0,52	8,729
A	D	5,976	0,007	1,872	10,081
B	C	-0,475	0,981	-4,58	3,63
B	D	0,877	0,9	-3,228	4,981
C	D	1,352	0,724	-2,753	5,456

PTM 10

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	39,605	3	13,202	5,374	0,026
Error	19,654	8	2,457		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	2,623	0,123

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,186	0,318
Shapiro-Wilk Test	0,923	0,313
Anderson-Darling Test	0,407	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	4,574	0,03	0,476	8,673
A	C	3,993	0,056	-0,106	8,091
A	D	3,889	0,063	-0,209	7,987
B	C	-0,582	0,967	-4,68	3,517
B	D	-0,685	0,948	-4,784	3,413
C	D	-0,104	1	-4,202	3,995

PTM 14

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	66,604	3	22,201	22,526	0
Error	7,885	8	0,986		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,638	0,256

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,125	1
Shapiro-Wilk Test	0,984	0,994
Anderson-Darling Test	0,163	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	6,647	0	4,052	9,243
A	C	3,697	0,008	1,101	6,293
A	D	3,586	0,01	0,99	6,182
B	C	-2,95	0,027	-5,546	-0,354
B	D	-3,062	0,023	-5,657	-0,466
C	D	-0,111	0,999	-2,707	2,485

PTM 15

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	61,101	3	20,367	7,766	0,009
Error	20,98	8	2,623		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	7,529	0,01

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,18	0,376
Shapiro-Wilk Test	0,918	0,273
Anderson-Darling Test	0,41	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	5,843	0,01	1,609	10,077
A	C	2,869	0,211	-1,366	7,103
A	D	5	0,022	0,766	9,234
B	C	-2,974	0,19	-7,208	1,26
B	D	-0,843	0,917	-5,077	3,391
C	D	2,131	0,424	-2,103	6,366

PTM 17

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	174,068	3	58,023	19,628	0
Error	23,649	8	2,956		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	5,886	0,02

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,203	0,196
Shapiro-Wilk Test	0,89	0,118

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	6,157	0,01	1,661	10,652
A	C	2,546	0,334	-1,95	7,042
A	D	10,101	0	5,605	14,597
B	C	-3,611	0,122	-8,106	0,885
B	D	3,944	0,087	-0,551	8,44
C	D	7,555	0,003	3,059	12,051

PTM 19

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	113,092	3	37,697	9,201	0,006
Error	32,777	8	4,097		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	5,024	0,03

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,23	0,081
Shapiro-Wilk Test	0,896	0,141
Anderson-Darling Test	0,592	0,096

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	2,559	0,455	-2,734	7,852
A	C	2,747	0,4	-2,545	8,04
A	D	8,401	0,004	3,108	13,693
B	C	0,188	0,999	-5,104	5,481
B	D	5,842	0,031	0,549	11,134
C	D	5,653	0,037	0,361	10,946

PTM 20

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	149,749	3	49,916	9,112	0,006
Error	43,823	8	5,478		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	5,311	0,026

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,204	0,191
Shapiro-Wilk Test	0,898	0,15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	8,642	0,008	2,523	14,762
A	C	2,323	0,635	-3,797	8,442
A	D	7,29	0,021	1,17	13,409
B	C	-6,32	0,043	-12,44	-0,2
B	D	-1,353	0,891	-7,473	4,767
C	D	4,967	0,117	-1,153	11,087

PTM 30

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
PTM\$	254,305	3	84,768	16,411	0,001
Error	41,322	8	5,165		

Test for Homogeneity

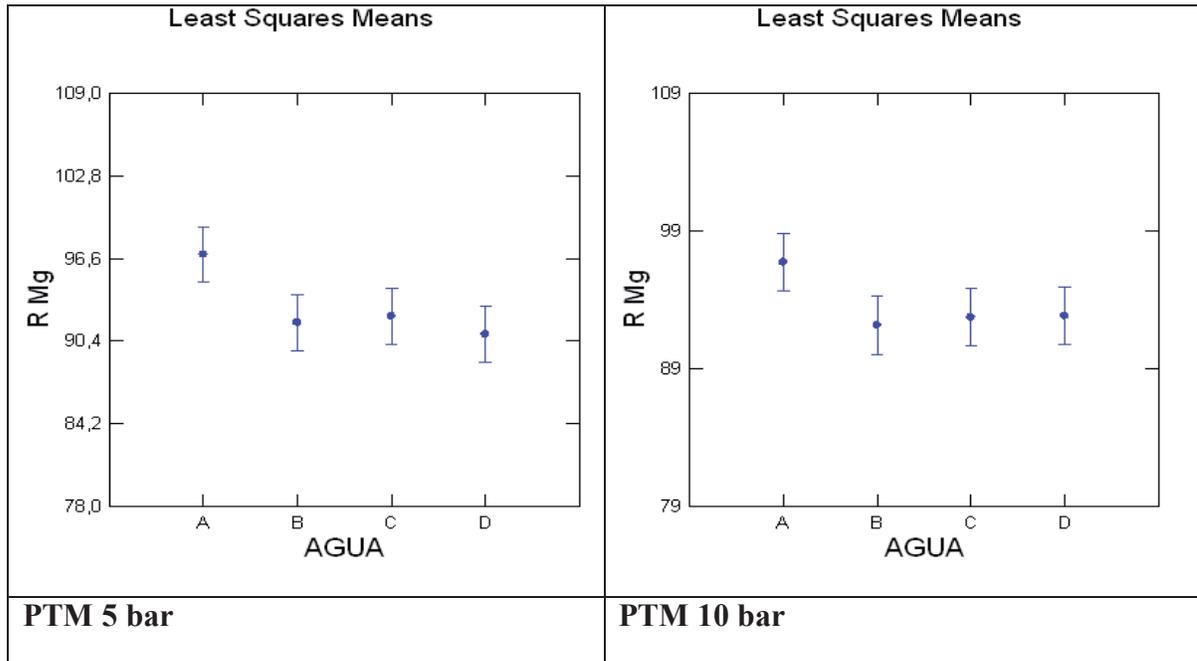
	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,466	0,071

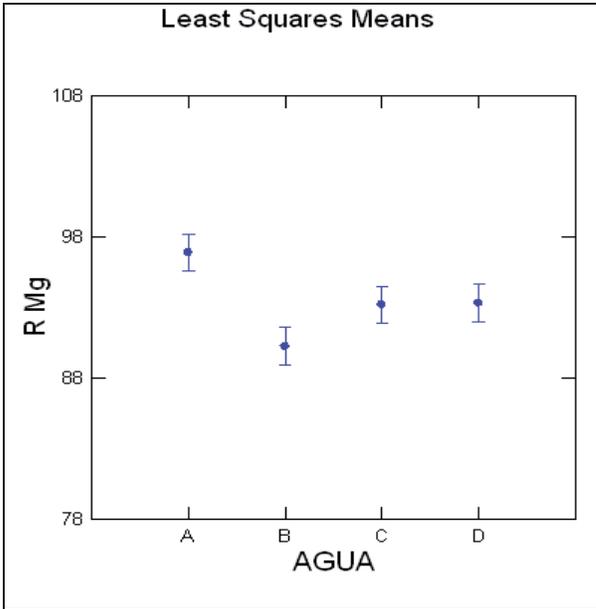
Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,134	0,974
Shapiro-Wilk Test	0,973	0,938
Anderson-Darling Test	0,218	>0.15

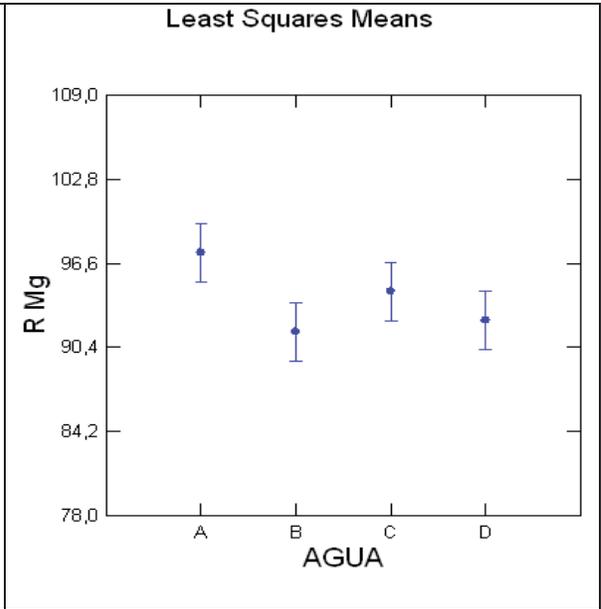
Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

PTM\$(i)	PTM\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	10,108	0,003	4,166	16,051
A	C	3,727	0,261	-2,215	9,67
A	D	11,195	0,001	5,253	17,138
B	C	-6,381	0,036	-12,324	-0,438
B	D	1,087	0,934	-4,856	7,03
C	D	7,468	0,016	1,525	13,411

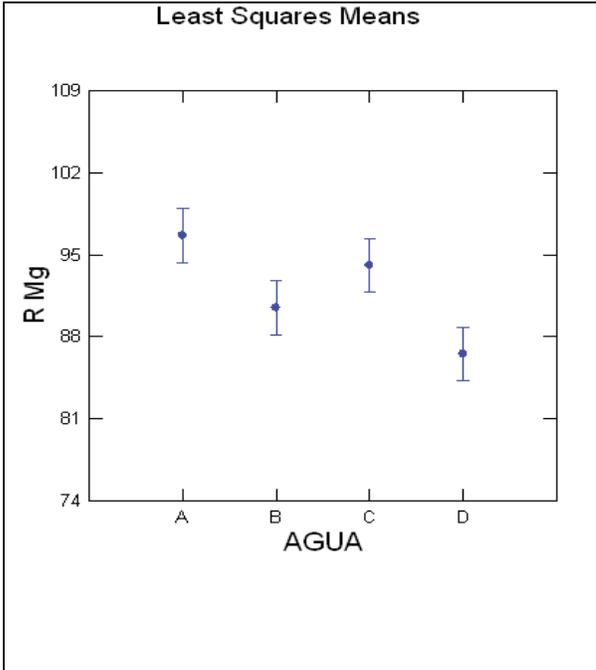




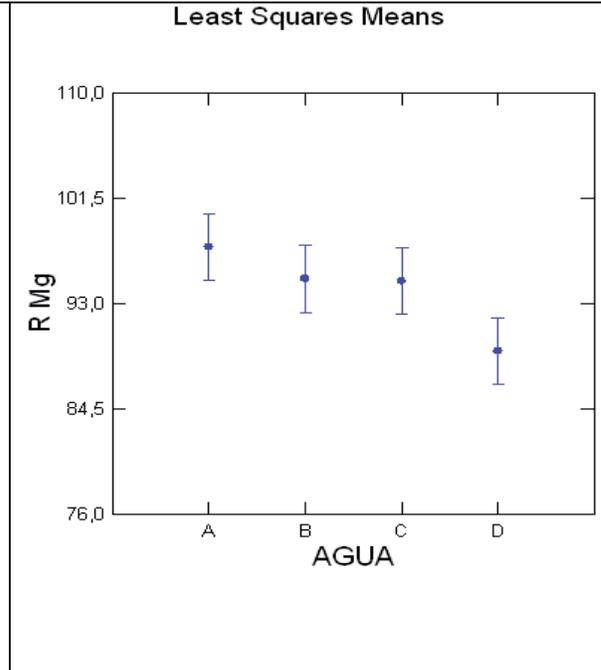
PTM 14 bar



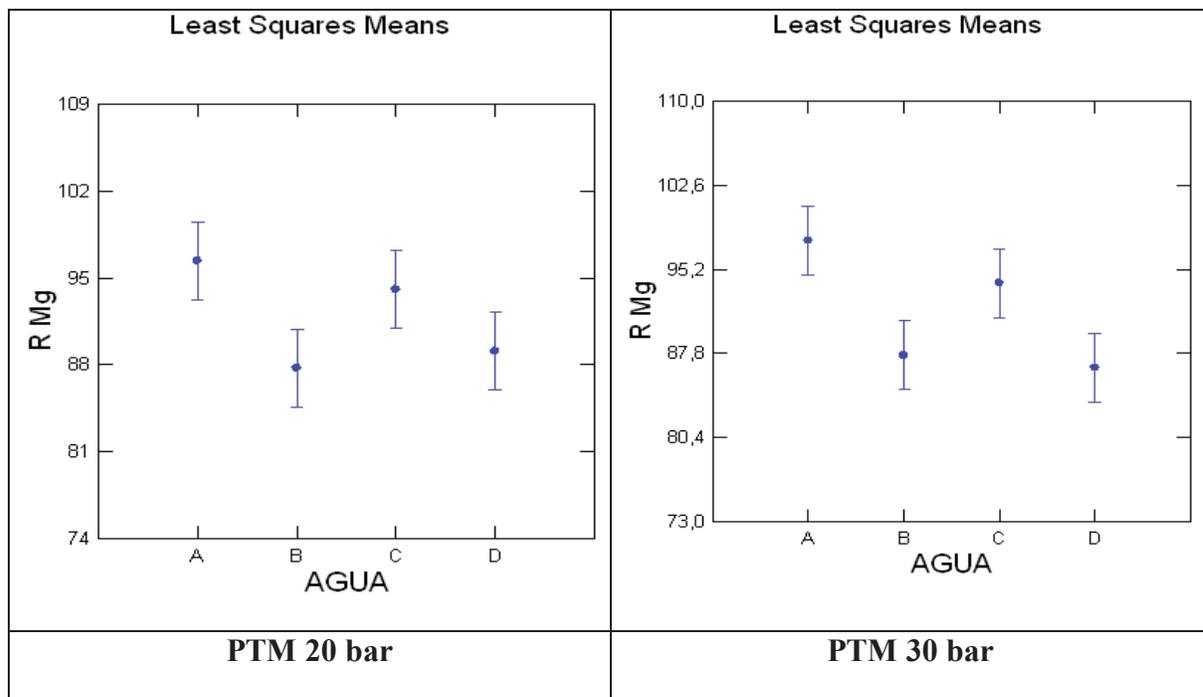
PTM 15 bar



PTM 17 bar



PTM 19 bar



IV. Análisis de %RSO₄ entre aguas para cada presión transmembrana

PTM 5

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	11,226	3	3,742	3,641	0,064
Error	8,222	8	1,028		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	8,026	0,009

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,333	0,001
Shapiro-Wilk Test	0,86	0,05
Anderson-Darling Test	0,916	0,013

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0	1	-2,651	2,651
A	C	1,515	0,327	-1,136	4,166
A	D	2,222	0,104	-0,429	4,873
B	C	1,515	0,327	-1,136	4,166
B	D	2,222	0,104	-0,429	4,873
C	D	0,707	0,828	-1,944	3,358

PTM 10

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	2,957	3	0,986	0,315	0,815
Error	25,075	8	3,134		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	4,91	0,032

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,246	0,043
Shapiro-Wilk Test	0,88	0,087
Anderson-Darling Test	0,637	0,073

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-0,833	0,936	-5,463	3,796
A	C	0,455	0,988	-4,175	5,084
A	D	0,294	0,997	-4,335	4,923
B	C	1,288	0,81	-3,341	5,917
B	D	1,127	0,861	-3,502	5,757
C	D	-0,16	0,999	-4,79	4,469

PTM 14

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	8,628	3	2,876	1,906	0,207
Error	12,074	8	1,509		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	6,961	0,013

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,167	0,517
Shapiro-Wilk Test	0,975	0,957
Anderson-Darling Test	0,232	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,852	0,321	-1,36	5,064
A	C	2,121	0,227	-1,091	5,333
A	D	1,852	0,321	-1,36	5,064
B	C	0,269	0,993	-2,943	3,482
B	D	0	1	-3,212	3,212
C	D	-0,269	0,993	-3,482	2,943

PTM 15

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	9,222	3	3,074	3,046	0,092
Error	8,072	8	1,009		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,395	0,074

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,25	0,037
Shapiro-Wilk Test	0,932	0,401
Anderson-Darling Test	0,447	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0,813	0,758	-1,814	3,44
A	C	2,121	0,119	-0,505	4,748
A	D	2	0,146	-0,627	4,627
B	C	1,308	0,432	-1,318	3,935
B	D	1,187	0,508	-1,44	3,814
C	D	-0,121	0,999	-2,748	2,505

PTM 17

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	40,318	3	13,439	5,203	0,028
Error	20,662	8	2,583		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	6,358	0,016

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,25	0,037
Shapiro-Wilk Test	0,913	0,232
Anderson-Darling Test	0,512	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0,855	0,912	-3,347	5,057
A	C	2,727	0,238	-1,475	6,929
A	D	4,762	0,028	0,56	8,964
B	C	1,873	0,518	-2,33	6,075
B	D	3,907	0,069	-0,295	8,109
C	D	2,035	0,454	-2,167	6,237

PTM 19

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	37,87	3	12,623	4,525	0,039
Error	22,32	8	2,79		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	9,761	0,005

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,333	0,001
Shapiro-Wilk Test	0,807	0,011
Anderson-Darling Test	1,18	<0.01

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0	1	-4,367	4,367
A	C	1,818	0,569	-2,549	6,186
A	D	4,333	0,052	-0,034	8,701
B	C	1,818	0,569	-2,549	6,186
B	D	4,333	0,052	-0,034	8,701
C	D	2,515	0,322	-1,852	6,883

PTM 20

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	28,301	3	9,434	1,64	0,256
Error	46,014	8	5,752		

Test for Homogeneity

Levene's Test	8,773	0,007

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,25	0,037
Shapiro-Wilk Test	0,871	0,067
Anderson-Darling Test	0,708	0,047

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-1,667	0,829	-7,938	4,604
A	C	1,364	0,896	-4,907	7,635
A	D	2,436	0,619	-3,835	8,707
B	C	3,03	0,456	-3,241	9,301
B	D	4,103	0,233	-2,168	10,374
C	D	1,072	0,945	-5,199	7,343

PTM 30

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	29,999	3	10	1,547	0,276
Error	51,717	8	6,465		

Test for Homogeneity

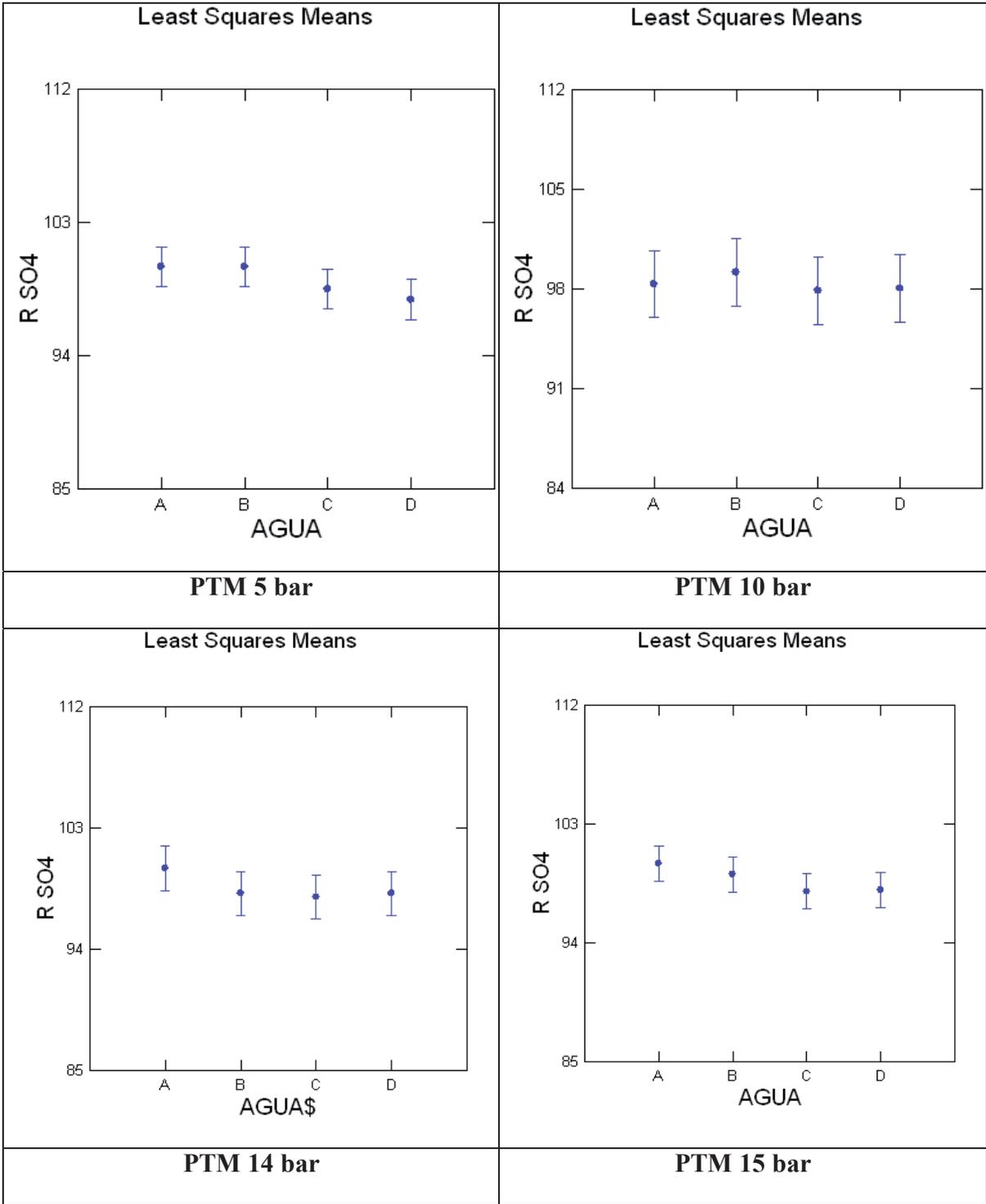
	Test Statistic	p-value
Levene's Test	5,285	0,027

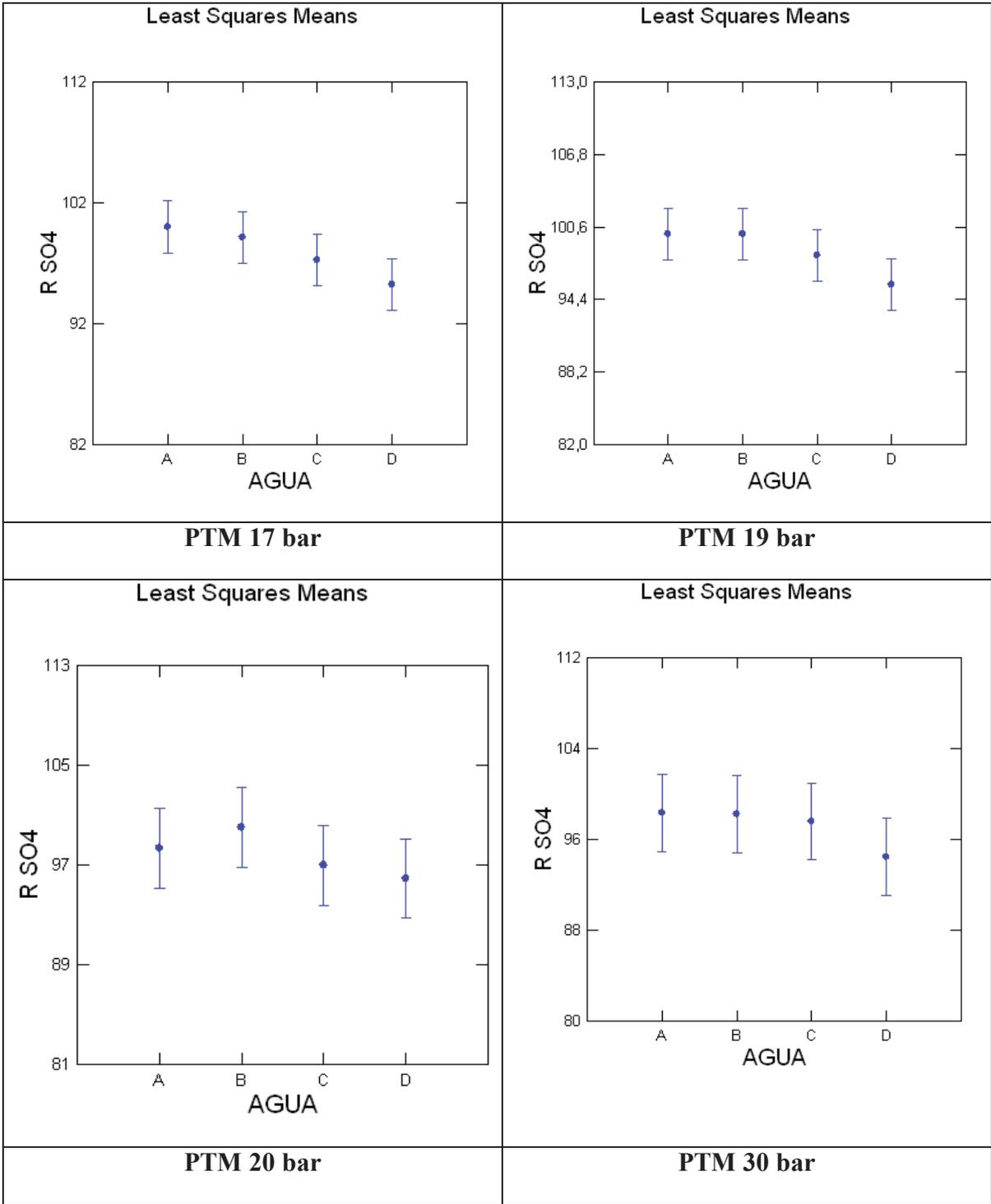
Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,196	0,243
Shapiro-Wilk Test	0,881	0,089
Anderson-Darling Test	0,553	0,122

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0,135	1	-6,513	6,783
A	C	0,758	0,982	-5,891	7,406
A	D	3,889	0,31	-2,759	10,537
B	C	0,622	0,99	-6,026	7,271
B	D	3,754	0,336	-2,894	10,402
C	D	3,131	0,476	-3,517	9,779





V. Análisis de %RCa entre aguas para cada presión transmembrana

PTM 5

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	59,828	3	19,943	15,587	0,001
Error	10,235	8	1,279		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,25	0,081

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,238	0,059
Shapiro-Wilk Test	0,89	0,119
Anderson-Darling Test	0,681	0,056

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,192	0,593	-1,765	4,15
A	C	5,21	0,002	2,252	8,168
A	D	4,726	0,004	1,769	7,684
B	C	4,018	0,01	1,06	6,976
B	D	3,534	0,021	0,577	6,492
C	D	-0,484	0,951	-3,441	2,474

PTM 10

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	12,184	3	4,061	1,215	0,365
Error	26,735	8	3,342		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,432	0,304

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,217	0,123
Shapiro-Wilk Test	0,885	0,103
Anderson-Darling Test	0,593	0,095

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-0,463	0,989	-5,243	4,317
A	C	-2,432	0,416	-7,212	2,348
A	D	-1,948	0,585	-6,728	2,831
B	C	-1,969	0,577	-6,749	2,811
B	D	-1,486	0,756	-6,265	3,294
C	D	0,484	0,987	-4,296	5,264

PTM 14

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	10,885	3	3,628	1,603	0,264
Error	18,106	8	2,263		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	0,5	0,693

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,197	0,234
Shapiro-Wilk Test	0,92	0,284
Anderson-Darling Test	0,415	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-1,516	0,624	-5,45	2,417
A	C	-2,667	0,211	-6,601	1,266
A	D	-1,651	0,564	-5,584	2,283
B	C	-1,151	0,787	-5,085	2,783
B	D	-0,134	0,999	-4,068	3,799
C	D	1,017	0,84	-2,917	4,95

PTM 15

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	15,238	3	5,079	3,403	0,074
Error	11,941	8	1,493		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	0,676	0,591

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,191	0,274
Shapiro-Wilk Test	0,873	0,071
Anderson-Darling Test	0,57	0,11

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	3,067	0,06	-0,127	6,262
A	C	1,321	0,574	-1,873	4,516
A	D	2,142	0,218	-1,053	5,336
B	C	-1,746	0,361	-4,94	1,449
B	D	-0,925	0,791	-4,12	2,269
C	D	0,821	0,842	-2,374	4,015

PTM 17

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	74,29	3	24,763	6,641	0,015
Error	29,83	8	3,729		

Test for Homogeneity

Levene's Test	2,769	0,111

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,175	0,426
Shapiro-Wilk Test	0,942	0,526
Anderson-Darling Test	0,367	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	2,708	0,375	-2,341	7,757
A	C	2,529	0,428	-2,52	7,578
A	D	6,932	0,01	1,883	11,981
B	C	-0,179	0,999	-5,228	4,87
B	D	4,224	0,105	-0,825	9,273
C	D	4,403	0,089	-0,646	9,452

PTM 19

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	54,429	3	18,143	6,959	0,013
Error	20,856	8	2,607		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,104	0,089

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,127	1
Shapiro-Wilk Test	0,966	0,869
Anderson-Darling Test	0,218	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	0,81	0,925	-3,412	5,032
A	C	1,968	0,484	-2,254	6,19
A	D	5,572	0,012	1,35	9,793
B	C	1,158	0,816	-3,064	5,38
B	D	4,761	0,028	0,54	8,983
C	D	3,604	0,097	-0,618	7,826

PTM 20

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	81,343	3	27,114	10,355	0,004
Error	20,948	8	2,618		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	4,714	0,035

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,217	0,126
Shapiro-Wilk Test	0,929	0,367
Anderson-Darling Test	0,449	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,412	0,717	-2,819	5,643
A	C	2,717	0,245	-1,514	6,948
A	D	6,965	0,003	2,733	11,196
B	C	1,305	0,76	-2,926	5,536
B	D	5,553	0,013	1,321	9,784
C	D	4,248	0,049	0,017	8,479

PTM 30

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	97,591	3	32,53	7,291	0,011
Error	35,694	8	4,462		

Test for Homogeneity

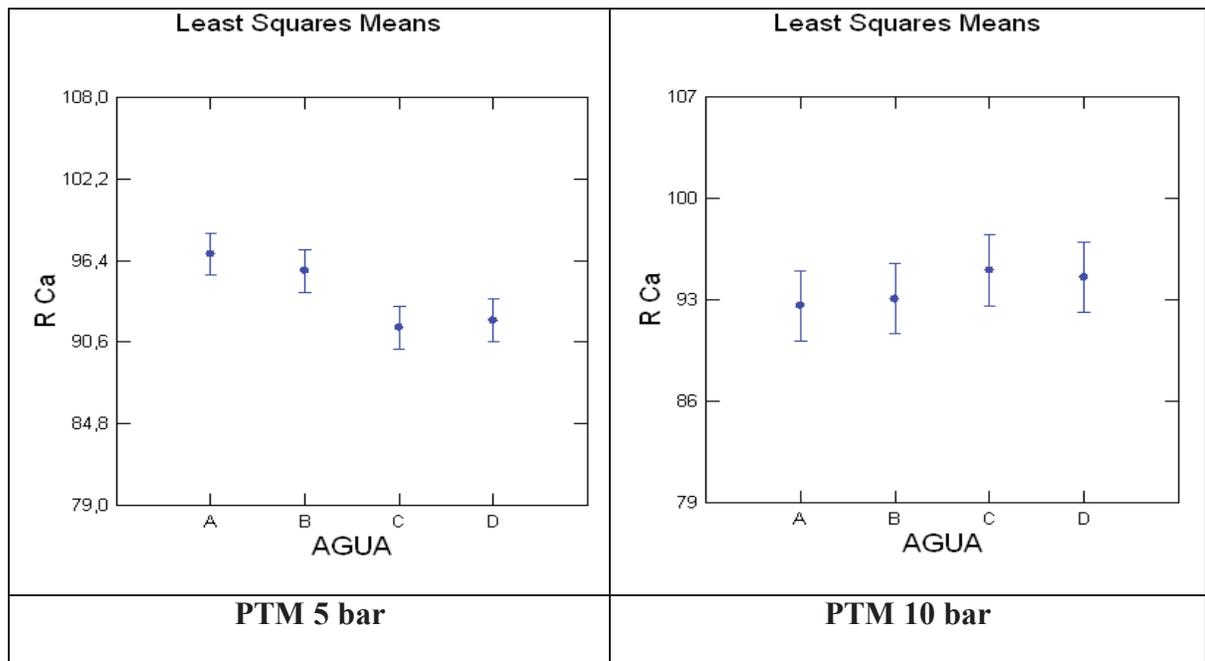
	Test Statistic	p-value
Levene's Test	4,47	0,04

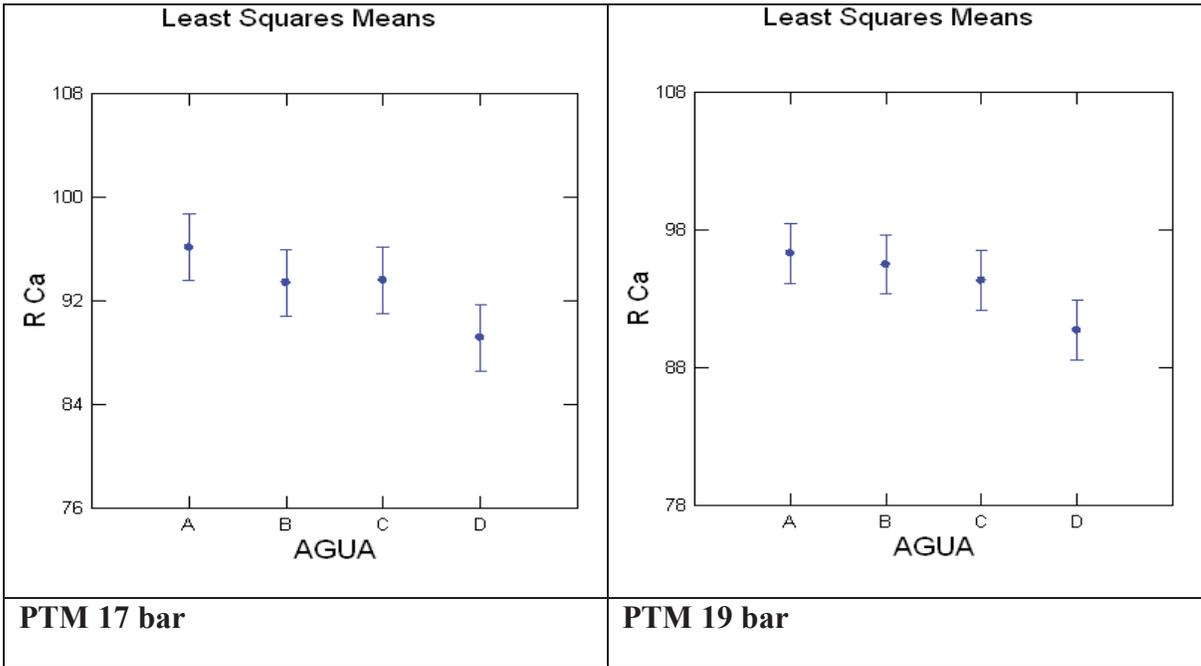
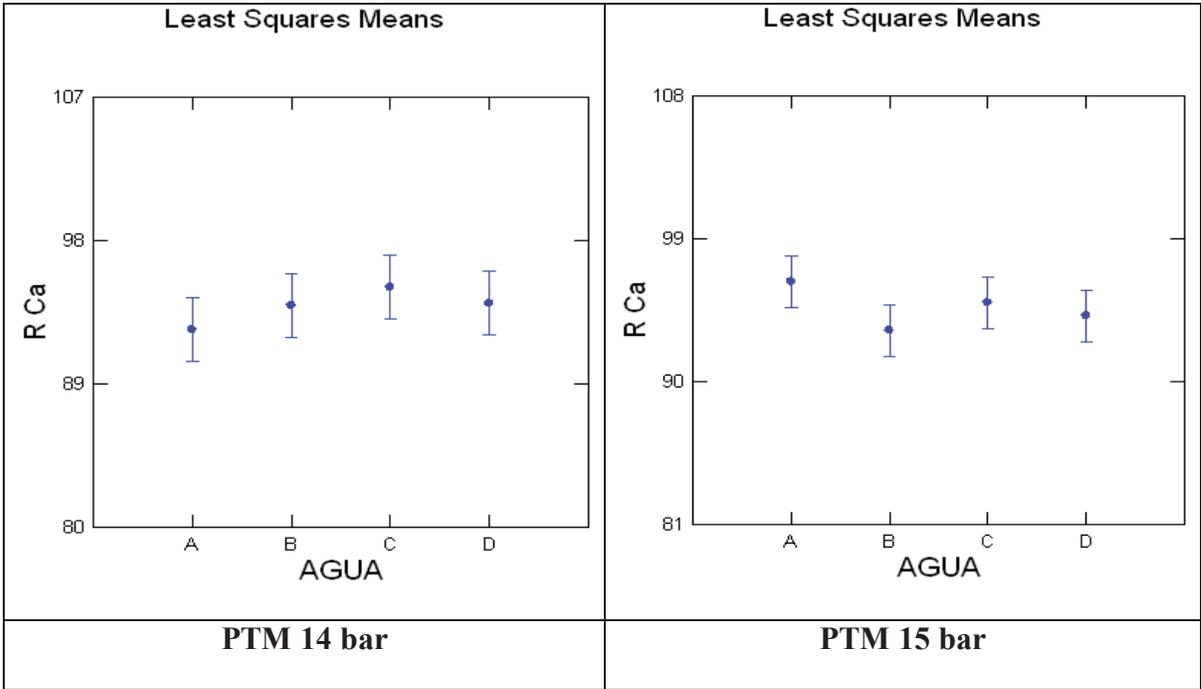
Test for Normality

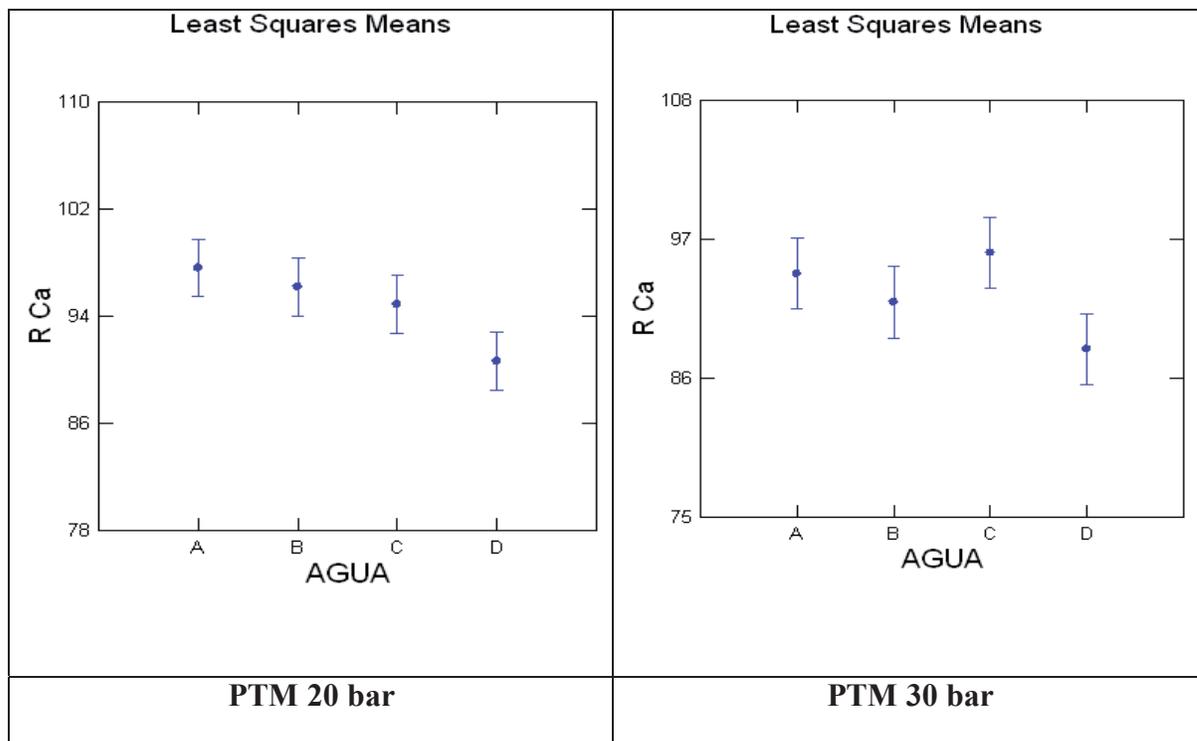
	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,163	0,567
Shapiro-Wilk Test	0,933	0,409
Anderson-Darling Test	0,399	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	2,245	0,587	-3,278	7,768
A	C	-1,661	0,773	-7,184	3,862
A	D	5,95	0,035	0,427	11,473
B	C	-3,907	0,186	-9,43	1,617
B	D	3,705	0,217	-1,818	9,228
C	D	7,611	0,01	2,088	13,134







VI. Análisis de %RNA entre aguas para cada presión transmembrana

PTM 5

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	3521,824	3	1173,941	2,529	0,131
Error	3712,876	8	464,11		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	14,68	0,001

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,373	0
Shapiro-Wilk Test	0,71	0,001
Anderson-Darling Test	1,681	<0.01

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	25,423	0,509	-30,907	81,753
A	C	24,273	0,544	-32,057	80,603
A	D	48,433	0,094	-7,897	104,763
B	C	-1,15	1	-57,48	55,18
B	D	23,01	0,583	-33,32	79,34
C	D	24,16	0,547	-32,17	80,49

PTM 10

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	230,054	2	115,027	1,875	0,233
Error	368,063	6	61,344		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	10,337	0,004

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,285	0,008
Shapiro-Wilk Test	0,822	0,017
Anderson-Darling Test	1,025	<0.01

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-11,238	0,261	-30,861	8,384
A	C	-10,125	0,322	-29,747	9,498
B	C	1,114	0,983	-18,509	20,736

PTM 14

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	162,292	2	81,146	13,26	0,006
Error	36,719	6	6,12		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	3,072	0,091

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,247	0,041
Shapiro-Wilk Test	0,864	0,056
Anderson-Darling Test	0,877	0,017

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	-10,391	0,005	-16,589	-4,193
A	C	-5,607	0,072	-11,805	0,591
B	C	4,783	0,121	-1,414	10,981

PTM 15

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	773,436	3	257,812	35,904	0
Error	57,444	8	7,181		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	4,458	0,04

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,165	0,534
Shapiro-Wilk Test	0,954	0,7
Anderson-Darling Test	0,301	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	20,518	0	13,511	27,524
A	C	9,326	0,012	2,319	16,332
A	D	17,842	0	10,836	24,849
B	C	-11,192	0,004	-18,199	-4,185
B	D	-2,676	0,631	-9,682	4,331
C	D	8,517	0,019	1,51	15,523

PTM 17

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	1024,244	3	341,415	72,618	0
Error	37,612	8	4,701		

Test for Homogeneity

Levene's Test	4,034	0,051

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,19	0,288
Shapiro-Wilk Test	0,933	0,416
Anderson-Darling Test	0,457	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,036	0,934	-4,634	6,706
A	C	8,917	0,004	3,247	14,586
A	D	23,112	0	17,442	28,781
B	C	7,881	0,009	2,211	13,55
B	D	22,076	0	16,406	27,745
C	D	14,195	0	8,525	19,864

PTM 19

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	1024,157	3	341,386	64,932	0
Error	42,061	8	5,258		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,812	0,223

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,18	0,376
Shapiro-Wilk Test	0,953	0,681
Anderson-Darling Test	0,359	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	23,357	0	17,361	29,352
A	C	7,895	0,012	1,9	13,891
A	D	19,293	0	13,297	25,288
B	C	-15,461	0	-21,457	-9,466
B	D	-4,064	0,211	-10,06	1,931
C	D	11,397	0,001	5,402	17,393

PTM 20

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	1568,294	3	522,765	108,982	0
Error	38,374	8	4,797		

Test for homogeneity

Levene's Test	1,964	0,198

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,199	0,22
Shapiro-Wilk Test	0,934	0,42
Anderson-Darling Test	0,521	0,149

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	29,073	0	23,346	34,8
A	C	12,704	0	6,977	18,431
A	D	25,351	0	19,624	31,078
B	C	-16,369	0	-22,096	-10,642
B	D	-3,722	0,238	-9,448	2,005
C	D	12,647	0	6,921	18,374

PTM 30

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	1045,529	3	348,51	42,505	0
Error	65,594	8	8,199		

Test for Homogeneity

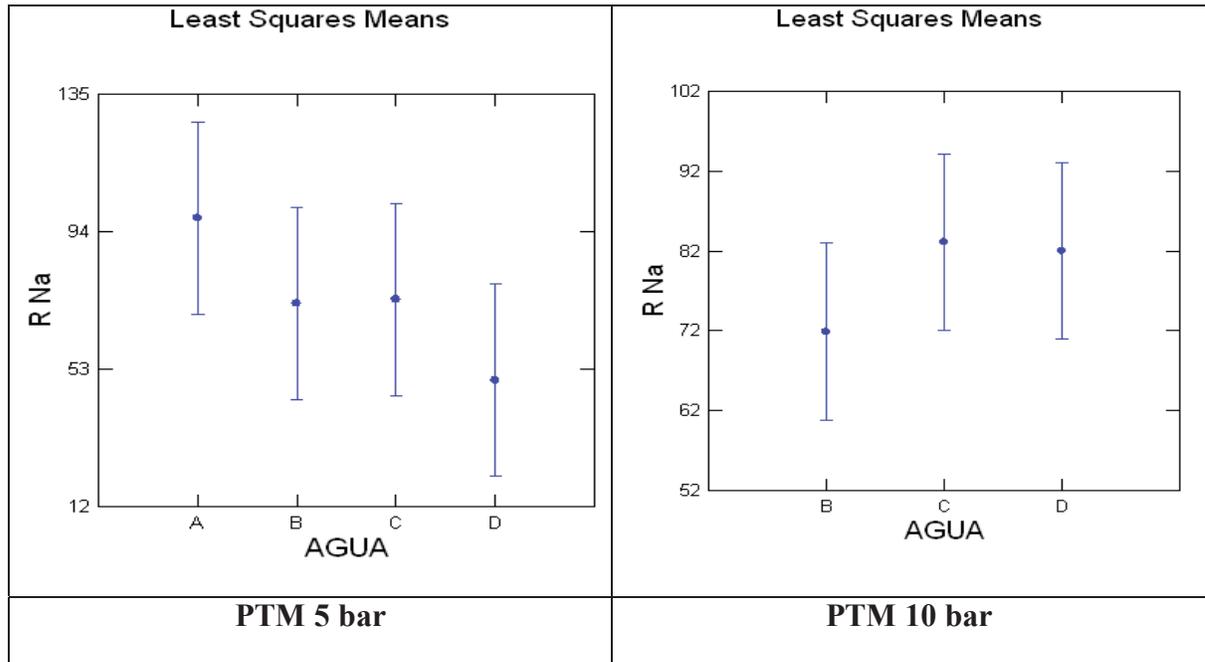
	Test Statistic	p-value
Levene's Test	2,908	0,101

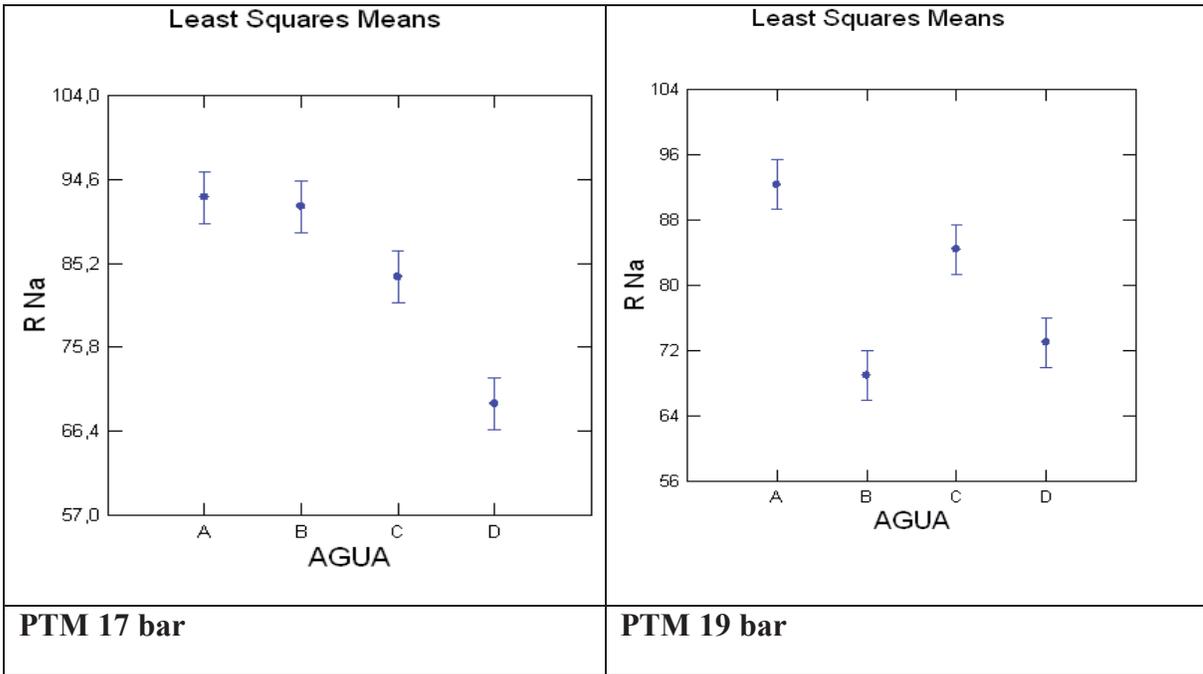
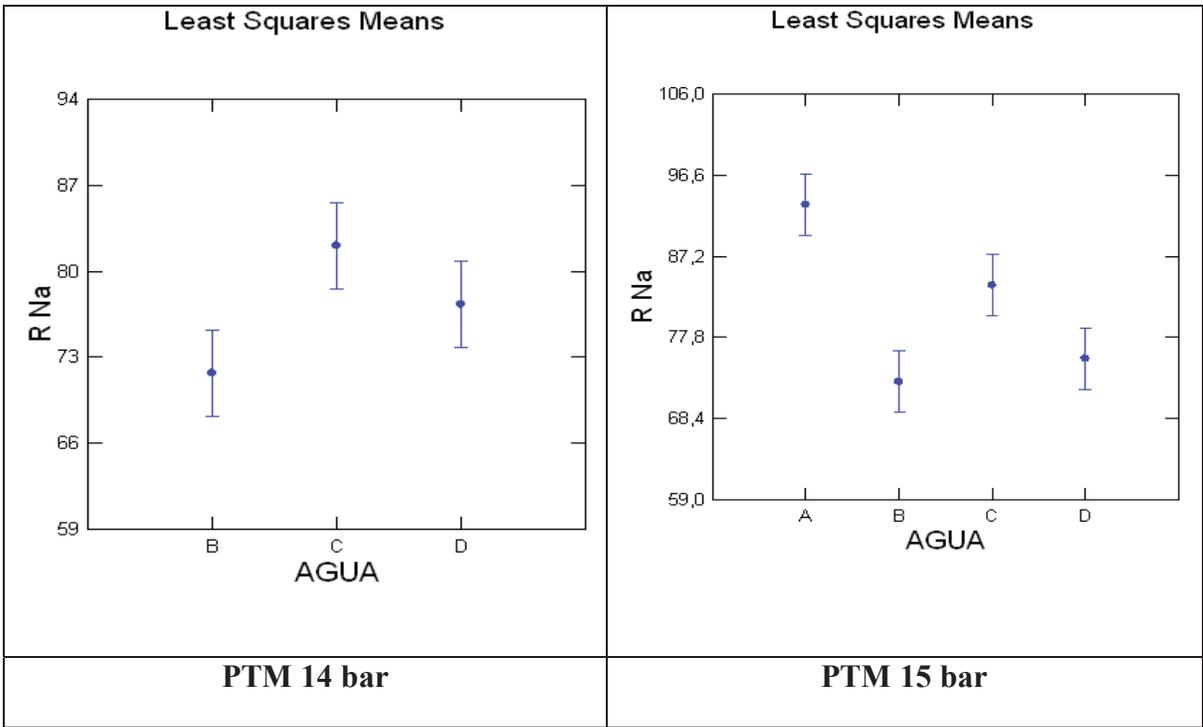
Test for Normality

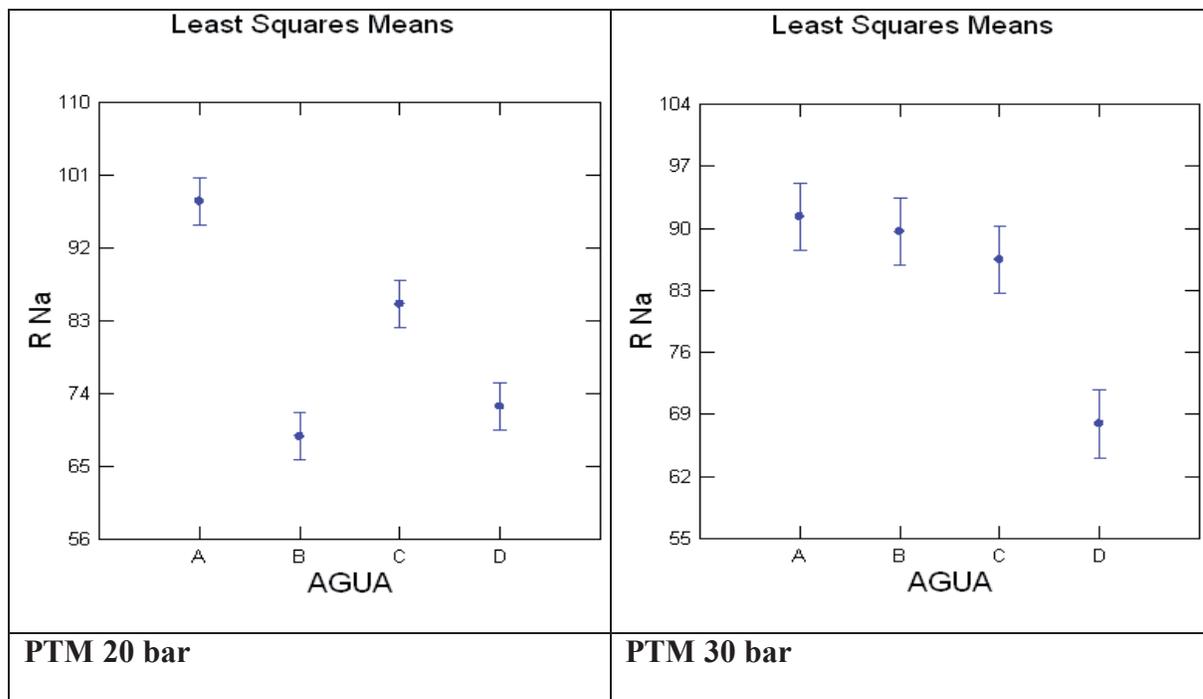
	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,146	0,803
Shapiro-Wilk Test	0,956	0,726
Anderson-Darling Test	0,286	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	1,687	0,886	-5,8	9,174
A	C	4,847	0,24	-2,64	12,334
A	D	23,357	0	15,87	30,844
B	C	3,16	0,559	-4,327	10,647
B	D	21,67	0	14,182	29,157
C	D	18,51	0	11,023	25,997







VII. Análisis de %R_{HCO₃} entre aguas para cada presión transmembrana

PTM 5

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	2927,723	3	975,908	21,388	0
Error	365,027	8	45,628		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	6,164	0,018

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,149	0,751
Shapiro-Wilk Test	0,91	0,211
Anderson-Darling Test	0,389	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	20,874	0,022	3,211	38,536
A	C	1,312	0,995	-16,35	18,974
A	D	-23,211	0,013	-40,873	-5,548
B	C	-19,562	0,031	-37,224	-1,899
B	D	-44,084	0	-61,747	-26,422
C	D	-24,523	0,009	-42,185	-6,86

PTM 10

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	1098,481	3	366,16	10,653	0,004
Error	274,983	8	34,373		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	0,358	0,785

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,252	0,033
Shapiro-Wilk Test	0,85	0,037
Anderson-Darling Test	0,816	0,024

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	25,39	0,003	10,061	40,72
A	C	14,866	0,057	-0,464	30,196
A	D	6,054	0,607	-9,276	21,384
B	C	-10,525	0,203	-25,855	4,805
B	D	-19,337	0,016	-34,667	-4,007
C	D	-8,812	0,323	-24,142	6,518

PTM 14

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	2530,9	3	843,633	56,792	0
Error	118,839	8	14,855		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,82	0,221

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,231	0,078
Shapiro-Wilk Test	0,908	0,2
Anderson-Darling Test	0,528	0,142

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	24,577	0	14,499	34,655
A	C	-6,343	0,259	-16,421	3,735
A	D	-14,259	0,008	-24,337	-4,181
B	C	-30,92	0	-40,998	-20,842
B	D	-38,836	0	-48,914	-28,758
C	D	-7,916	0,132	-17,994	2,162

PTM 15

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	501,162	3	167,054	2,33	0,151
Error	573,522	8	71,69		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	7,048	0,012

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,226	0,091
Shapiro-Wilk Test	0,88	0,088
Anderson-Darling Test	0,652	0,066

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	14,263	0,243	-7,876	36,402
A	C	2,466	0,983	-19,673	24,605
A	D	-2,656	0,979	-24,795	19,483
B	C	-11,797	0,38	-33,936	10,342
B	D	-16,919	0,145	-39,058	5,22
C	D	-5,122	0,878	-27,261	17,017

PTM 17

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	5683,085	3	1894,362	133,185	0
Error	113,788	8	14,224		

Test for Homogeneity

Levene's Test	0,966	0,455

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,202	0,204
Shapiro-Wilk Test	0,927	0,345
Anderson-Darling Test	0,462	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	47,146	0	37,285	57,008
A	C	-3,187	0,735	-13,049	6,674
A	D	-5,532	0,341	-15,393	4,33
B	C	-50,334	0	-60,195	-40,472
B	D	-52,678	0	-62,539	-42,817
C	D	-2,344	0,869	-12,206	7,517

PTM 19

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	4250,468	3	1416,823	21,613	0
Error	524,438	8	65,555		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	1,035	0,427

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,195	0,249
Shapiro-Wilk Test	0,926	0,34
Anderson-Darling Test	0,408	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	26,963	0,015	5,792	48,133
A	C	-16,47	0,136	-37,641	4,7
A	D	-21,14	0,05	-42,311	0,03
B	C	-43,433	0,001	-64,604	-22,263
B	D	-48,103	0	-69,273	-26,932
C	D	-4,67	0,892	-25,84	16,501

PTM 20

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	5516,066	3	1838,689	16,19	0,001
Error	908,552	8	113,569		

Test for Homogeneity

Levene's Test	4,746	0,035

Test for Normality

K-S Test (Lilliefors)	0,217	0,123
Shapiro-Wilk Test	0,928	0,356
Anderson-Darling Test	0,462	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	2,498	0,991	-25,367	30,363
A	C	-37,716	0,011	-65,581	-9,851
A	D	-44,873	0,004	-72,738	-17,008
B	C	-40,214	0,007	-68,079	-12,349
B	D	-47,371	0,003	-75,236	-19,506
C	D	-7,157	0,842	-35,022	20,708

PTM 30

Analysis of Variance

Source	Type III SS	df	Mean Squares	F-ratio	p-value
AGUA\$	4009,152	3	1336,384	95,714	0
Error	111,698	8	13,962		

Test for Homogeneity

	Test Statistic	p-value
Levene's Test	6,273	0,017

Test for Normality

	Test Statistic	p-value
K-S Test (Lilliefors)	0,167	0,517
Shapiro-Wilk Test	0,944	0,552
Anderson-Darling Test	0,262	>0.15

Tukey's Honestly-Significant-Difference Test

AGUA\$(i)	AGUA\$(j)	Difference	p-value	95,0% Confidence Interval	
				Lower	Upper
A	B	45,444	0	35,674	55,214
A	C	27,833	0	18,063	37,604
A	D	43,967	0	34,197	53,737
B	C	-17,611	0,002	-27,381	-7,84
B	D	-1,477	0,961	-11,247	8,293
C	D	16,134	0,003	6,363	25,904

