

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

Determinación del porcentaje de remoción de nitrito y nitrato a través de  
proceso de nanofiltración en agua dulce

Proyecto para optar al título de Ingeniero Acuicultor

por

Cristian Anarte Torrejón Serrano

Valparaíso

2015

**Comité de Titulación:**

**Profesor Guía : Sr. Felipe Hurtado Ferreira**

**Profesor : Sr. Jaime Orellana Hurtado**

**Profesor : Srta. Beatriz Cancino Madariaga**

## **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.

---

Cristian Anarte Torrejón Serrano

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a mi familia, padres y hermanos, con los que aprendí las cosas más trascendentes e importantes de la vida, las que no se aprenden en las aulas.

“Nunca supe bien que es lo que yo quería, aunque siempre sospeché que a algún lado llegaría. La diferencia clave está en luchar con alegría, no importan lo que digan”

*Los Cafres*

## AGRADECIMIENTOS

Sin duda, a las primeras personas que debo agradecer son mis padres, Luisa y Antonio, infinitas gracias por apoyarme durante toda mi vida, dándome alas para volar hacia donde quise, por permitir que conociera esta vida a mi manera y regalarme espontáneamente valores y principios que, seguramente, han ayudado a cumplir esta meta.

En segundo lugar, pero no menos importante, agradezco el apoyo, cariño y consejos de mis hermanos, gracias por la constante preocupación que siempre han demostrado y por los cuatro lindos sobrinos que tengo, por como alegran nuestros días viéndolos crecer.

Un afectuoso saludo y agradecimiento a la comisión de este Proyecto. Al profesor Felipe Hurtado F., guía durante este proceso, muchas gracias por confiar en mí, por escuchar y considerar las ideas. También, al profesor Jaime Orellana H. por aceptar ser parte de este Proyecto y tener siempre la disposición para aportar, guiar y sumar rigurosidad al estudio. Del mismo modo, agradezco la colaboración e interés de la Profesora Beatriz Cancino M., ya que gran parte de este trabajo se basó en el vuestro.

No puedo dejar de mencionar a la queridísima “ECM”, imposible no tomarle aprecio a un lugar tan distinto, fuera del frenesí de la ciudad, abrigada por el mar y el viento. Una mención especial a los funcionarios que mantienen la Escuela, gracias por el trato y la buena disposición que siempre mostraron para conmigo.

Será imposible olvidar tanta “Peña”, tantas caminatas por la costa, esas jornadas infinitas en el “ROMA”, miles de conversaciones, siempre acompañado por buenos muchachos. Disculpas por nombrar sólo a algunos, pero especiales saludos a Pancho, Edú y Jota Pe, excelentes personas y compañeros de tantas!...y no puedo dejar de saludar a mis grandes amigos de la vida, Daniel y Diego, sin lugar a dudas los mejores, seguramente con ellos entendí el significado de la amistad, muchas gracias por el apoyo de siempre.

Finalmente, agradecer a la mujer que me acompañó durante gran parte de esta etapa, Daniela, gracias por entregarme tu apoyo incondicional, por tu preocupación, por tu amistad y comprensión, por tu forma optimista de ver la vida y llenar la mía de amor, en definitiva... por haber sido una gran e incomparable compañera.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>TABLA DE CONTENIDOS</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1. Objetivo general .....	3
2.2. Objetivos específicos .....	3
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
3.1. Sistema de recirculación en acuicultura (RAS) .....	4
3.2. Remoción de compuestos nitrogenados en RAS .....	5
3.3. Parámetros de calidad de agua en RAS.....	6
3.4. Principios básicos de la tecnología de membrana.....	10
3.4.1. Procesos de membrana.....	10
3.4.1.1. Procesos de membrana impulsados por presión.....	12
3.4.1.2. Procesos de membrana de nanofiltración (NF) .....	15
3.4.1.3. Mecanismos de exclusión en procesos de NF .....	16
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
4.1. Diseño del proceso de membrana .....	22
4.2. Solución de alimentación .....	23
4.3. Determinación de la calidad de agua .....	24
4.4. Determinación de los parámetros de operación de membranas .....	25
4.5. Determinación de indicadores de rendimiento.....	26
4.6. Cambio de membrana .....	28
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
5.1. Selección de la membrana.....	29
5.2. Resistencia de las membranas ( $R_M$ ) .....	30
5.3. Etapa I. Experiencias en agua “Modelo” .....	31

5.3.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_2^-$ .....	31
5.3.2. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_3^-$ .....	32
5.3.3. Determinación de R $\text{NO}_2^-$ en concentración B y A .....	33
5.3.4. Determinación de R $\text{NO}_3^-$ en concentración B y A .....	34
<b>5.4. Etapa II. Experiencias en agua dulce estándar “Soft” .....</b>	<b>36</b>
5.4.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ . .....	36
5.4.2. Determinación de R $\text{NO}_2^-$ y R $\text{NO}_3^-$ en concentración B y A .....	37
5.4.3. Interacción con otros iones en agua “Soft” .....	39
<b>5.5. Etapa III. Experiencias en agua dulce estándar “Hard” .....</b>	<b>40</b>
5.5.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ . .....	40
5.5.2. Determinación de R $\text{NO}_2^-$ y R $\text{NO}_3^-$ en concentración B y A .....	41
5.5.3. Interacción con otros iones en agua “Hard” .....	43
5.6. Otros parámetros de exclusión .....	44
5.7. Indicadores de rendimiento .....	47
<b>6. DISCUSIÓN .....</b>	<b>48</b>
6.1. Etapa I .....	48
6.2. Etapa II y III .....	51
<b>7. CONCLUSIÓN .....</b>	<b>55</b>
<b>8. REFERENCIAS .....</b>	<b>57</b>
<b>9. ANEXOS .....</b>	<b>63</b>
9.1. Análisis estadístico Etapa I .....	63
9.1.1. Flux de permeado en experiencia con $\text{NaNO}_2^-$ .....	63
9.1.2. Remoción de iones en experiencia con $\text{NaNO}_2^-$ .....	63
9.1.3. Flux de permeado en experiencia con $\text{NaNO}_3^-$ .....	66
9.1.4. Remoción de iones en experiencia con $\text{NaNO}_3^-$ .....	66
9.2. Análisis estadístico Etapa II .....	69
9.2.1. Flux de permeado experiencia con dureza “Soft” .....	69
9.2.2. Remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en experiencia con dureza “Soft” .....	69
9.2.3. Remoción de aniones en experiencia con dureza “Soft” .....	71

9.2.4.	Remoción de cationes en experiencia con dureza “Soft” .....	73
9.2.5.	Remoción considerando todos los iones en solución, dureza “Soft” .....	74
9.3.	Análisis estadístico Etapa III.....	77
9.3.1.	Flux de permeado experiencia con dureza “Hard” .....	77
9.3.2.	Remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en experiencia con dureza “Hard” .....	77
9.3.3.	Remoción de aniones en experiencia con dureza “Hard” .....	79
9.3.4.	Remoción de cationes en experiencia con dureza “Hard” .....	81
9.3.5.	Remoción considerando todos los iones en solución, dureza “Hard” .....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema general de un RAS comercial para el cultivo de peces.....	4
Figura 2: Porcentaje de amonio ionizado y no ionizado dependiendo del pH.....	8
Figura 3: Esquema de un sistema de dos fases separadas a través de membrana (A). Representación de un proceso de membrana (B).....	10
Figura 4: Esquema de un proceso de membrana con y sin recirculación del flujo de alimentación.....	13
Figura 5: Representación de los mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas....	14
Figura 6: Potencial zeta (mV) en función del pH para la membrana NF270.....	17
Figura 7: Representación del modelo ADS-AMF. Interfaz capa activa/alimentación con la sal NaCl y pH ácido. Sitios hidrofóbicos (RH) y los hidrofílicos (R <sub>1</sub> H): no protonado (R <sub>1</sub> <sup>-</sup> ), protonado (R <sub>1</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) y no cargados (R <sub>1</sub> H).....	18
Figura 8: Representación del efecto Donnan en membrana cargada negativamente.....	19
Figura 9: Representación ideal de la exclusión Dieléctrica en un poro, se puede observar: anión repelido (A), catión repelido (B), iones solvatados con orientación aleatoria (C) y ion solvatado orientado según polarización (D).....	20
Figura 10: Representación esquemática del sistema utilizado en el estudio.....	22
Figura 11: Flux de permeado durante la medición de la resistencia para la membrana NF270-1 (A), NF270-2 (B), NF270-3 (C), NF270-4 (D) y NF270-5 (E).....	31
Figura 12: Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> a PTM igual a 6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Etapa I.....	32
Figura 13: Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a PTM igual a 6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Etapa I.....	33
Figura 14: Porcentaje de remoción de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> en agua Modelo en concentración B (A) y en concentracion A (B). Etappa I.....	34
Figura 15: Porcentaje de remoción de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en agua Modelo en concentración B (A) y en concentracion A (B). Etapa I.....	35
Figura 16: Flux de permeado en concentración baja(C-B) y alta (C-A) de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> y NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a PTM igual a 6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar(H). Etapa II.....	37

Figura 17: Porcentaje de remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en concentración B (A) y A (B). Etapa II.....	38
Figura 18: Comparación entre el porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Soft, concentración B (A) y A (B). Etapa II.....	40
Figura 19: Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ a PTM igual a 6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar(H).Etapa II.....	41
Figura 20: Porcentaje de remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en concentración B (A) y A (B). Etapa III.....	42
Figura 21: Comparación entre el porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Hard, concentración B (A) y A (B).....	44
Figura 22: Porcentaje de remoción promedio de $\text{NO}_2^-$ (A) y $\text{NO}_3^-$ (B) en función del peso molecular (MW) y el radio hidratado (Rs) (C) y (D), respectivamente. Cada anión acompañado de su par iónico ( $\text{Na}^+$ ). Etapa I.....	45
Figura 23: R promedio de aniones y cationes en función de: peso molecular (MW) en concentración B (A) y A (B); radio hidratado (Rs) concentración A (C) y B (D); valencia en concentración B (E) y A (F). Etapa II.....	46
Figura 24: Fig. 24. R promedio de aniones y cationes en función de: peso molecular (MW) en concentración B (A) y A (B); radio hidratado (Rs) concentración A (C) y B (D); valencia en concentración B (E) y B (F). Etapa III.....	47
Figura 25: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_2^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Además, el mismo tratamiento para el $\text{RNa}^+$ , PTM=6 bar (D), 19 bar (E) y 30 bar (F). Etapa I.....	65
Figura 26: Test de Tukey para la remoción del par iónico en concentración B a PTM=6 bar (A), 19 bar(B), 30 bar (C) y en concentración A a PTM=6 bar (D), 19 bar (E), 30 bar(F). Etapa I.....	66
Figura 27: Test de Tukey para el $\text{RNO}_2^-$ en función de PTM, concentración B (A) y A (B). Además, el mismo tratamiento para el $\text{RNa}^+$ en función de PTM, concentración B (C) y A (D). Etapa I.....	67

Figura 28: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_3^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Además, el mismo tratamiento para el $\text{RNa}^+$ , PTM=6 bar (D), 19 bar (E) y 30 bar (F). Etapa I.....	68
Figura 29: Test de Tukey para la remoción del par iónico en concentración B a PTM=6 bar (A), 19 bar (B), 30 bar (C) y en concentración A a PTM=6 bar (D), 19 bar (E), 30 bar (F). Etapa I.....	69
Figura 30: Test de Tukey para el $\text{RNO}_3^-$ en función de PTM, concentración B (A) y A (B). Además, el mismo tratamiento para el $\text{RNa}^+$ en función de PTM, concentración B (C) y A (D). Etapa I.....	70
Figura 31: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_2^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.....	71
Figura 32: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_3^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.....	72
Figura 33: Test de Tukey para la comparación entre remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del $\text{RNO}_2^-$ (A y B), $\text{RNO}_3^-$ (C y D) y $\text{RSO}_4^-$ (E y F). Etapa II.....	74
Figura 34: Test de Tukey para la comparación entre remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del $\text{RNa}^+$ (A y B), $\text{RCa}^+$ (C y D) y $\text{RMg}^+$ (E y F). Etapa II.....	76
Figura 35: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración B y A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.....	77
Figura 36: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.....	78
Figura 37: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_2^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.....	79

Figura 38: Test de Tukey para la comparación del $\text{RNO}_3^-$ entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.....	80
Figura 39: Test de Tukey para la comparación entre remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del $\text{RNO}_2^-$ (A y B), $\text{RNO}_3^-$ (C y D) y $\text{RSO}_4^-$ (E y F). Etapa III.....	82
Figura 40: Test de Tukey para la comparación entre remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del $\text{RNa}^+$ (A y B), $\text{RCa}^+$ (C y D) y $\text{RMg}^+$ (E y F). Etapa III.....	84
Figura 41: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración B y A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.....	85
Figura 42: Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.....	86

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Ranking de parámetros de calidad de agua de acuerdo a su influencia en la tasa de nitrificación de un biofiltro.....	6
Tabla 2: Promedio anual ( $\pm$ SD) de concentración de compuestos nitrogenados y oxígeno, temperatura y pH en tres pisciculturas de Chile.....	9
Tabla 3: Composición recomendada para elaboración de agua dulce estándar.....	9
Tabla 4: Principales características de los procesos de membrana según tamaño de poro..	12
Tabla 5: Características físicas de algunos iones en solución acuosa.....	21
Tabla 6: Etapas del estudio y sus características principales.....	23
Tabla 7: Membranas utilizadas en cada prueba.....	28
Tabla 8: Características de la membrana NF270.....	30
Tabla 9: Valores de resistencia de membrana.....	32
Tabla 10: Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado ( $L/h\ m^2$ ) en ambas concentraciones. Etapa I.....	33
Tabla 11: Porcentajes de remoción promedio ( $\pm$ SD) de $NO_2^-$ y $Na^+$ en solución Modelo. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba. Etapa I.....	35
Tabla 12: Porcentajes de remoción promedio ( $\pm$ SD) de $NO_3^-$ y $Na^+$ en solución Modelo. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba. Etapa I.....	36
Tabla 13: Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado ( $L/h\ m^2$ ) en ambas concentraciones. Etapa II.....	38
Tabla 14: Porcentaje de remoción (R) en agua Soft, concentración B y A. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba.....	39
Tabla 15: Valores de dureza y alcalinidad promedio ( $\pm$ SD) Etapa II, expresados como mg/L de $CaCO_3$ .....	40
Tabla 16: Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado ( $L/h\ m^2$ ) en ambas concentraciones.....	42
Tabla 17: Porcentaje de remoción (R) en agua Hard, concentración B y A. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba.....	43
Tabla 18: Valores de dureza y alcalinidad promedio ( $\pm$ SD) Etapa III, expresados como mg/L de $CaCO_3$ .....	44

Tabla 19: Indicadores de rendimiento para la remoción del $\text{NO}_2^-$ .....	48
Tabla 20: Indicadores de rendimiento para la remoción del $\text{NO}_3^-$ .....	48
Tabla 21: Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa I.....	65
Tabla 22: Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa I.....	65
Tabla 23: Valor P (ANOVA) para la remoción del par iónico en concentración B y A, en cada PTM. Etapa I.....	66
Tabla 24: Valor P (ANOVA) para el $\text{RNO}_2^-$ y $\text{RNa}^+$ en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.....	66
Tabla 25: Test de Tukey para el $\text{RNO}_2^-$ y $\text{RNa}^+$ en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.....	67
Tabla 26: Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa I.....	67
Tabla 27: Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa I.....	68
Tabla 28: Valor P (ANOVA) para la remoción del par iónico en concentración B y A, en cada PTM. Etapa I.....	69
Tabla 29: Valor P (ANOVA) para el $\text{RNO}_2^-$ y $\text{RNa}^+$ en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.....	70
Tabla 30: Test de Tukey para el $\text{RNO}_2^-$ y $\text{RNa}^+$ en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.....	70
Tabla 31: Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa II.....	71
Tabla 32: Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa II.....	72
Tabla 33: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.....	73
Tabla 34: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.....	73

Tabla 35: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.....	75
Tabla 36: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.....	75
Tabla 37: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración B y A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.....	76
Tabla 38: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.....	77
Tabla 39: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.....	78
Tabla 40: Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa III.....	79
Tabla 41: Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa III.....	79
Tabla 42: Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.....	81
Tabla 43: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.....	81
Tabla 44: Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.....	83
Tabla 45: Valor P (Test de Tukey) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.....	83
Tabla 46: Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración B y A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.....	84
Tabla 47: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.....	85
Tabla 47: Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.....	86

## RESUMEN

En el cultivo de peces en sistemas de recirculación para acuicultura (RAS) existe un parámetro crítico, la concentración de nitrógeno amoniacal total (TAN), el cual es producto, principalmente, del metabolismo de las proteínas consumidas por los peces, alimento no consumido y heces. Para controlar este parámetro, la industria cuenta con tecnología específica basada en procesos de biofiltración, donde bacterias nitrificantes oxidan el amonio a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), con una forma intermedia llamada nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ).

La biofiltración se convierte en pieza fundamental del RAS, con niveles de remoción hasta de un 80% de compuestos nitrogenados, cumpliendo con estrictos parámetros operacionales, los que pueden limitar significativamente su eficiencia.

En este contexto, surge el interés por buscar una alternativa a los procesos de biofiltración, que idealmente ofrezca similar eficiencia y mayores ventajas. En este caso, se estudió el desempeño de una membrana de nanofiltración (NF270) en términos del flux de permeado ( $\text{L/h m}^2$ ) y el porcentaje de remoción (R) de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , principalmente.

En el estudio (dividido en tres partes), se utilizó un proceso de membrana compuesto por tres módulos de filtración en serie, donde se hizo recircular distintas soluciones acuosas. La Etapa I se llevó a cabo con agua desionizada más  $\text{NaNO}_2$  o  $\text{NaNO}_3$ . En la Etapa II y III, se operó con soluciones con dureza tipo “Soft” y “Hard”, respectivamente, en distinta concentración y presión transmembrana (PTM).

Los principales resultados demuestran un alto R promedio de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en solución con agua desionizada, con un 82,8% y 77,1%, respectivamente. En cambio, al agregar las sales constituyentes de la dureza, el R promedio disminuye hasta un 52,8% en el caso del  $\text{NO}_2^-$  y a un 40,9% en el caso del  $\text{NO}_3^-$ , ambos en agua Soft. Por su parte, en agua Hard el R promedio para el  $\text{NO}_2^-$  fue de 34,0 % y 29,0% para el  $\text{NO}_3^-$ .

De acuerdo al análisis realizado, se puede concluir que la concentración de iones (o sales) en la solución influye significativamente en el flux de permeado y la remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Además, se consideran otros aspectos que pueden influir en la remoción, como el peso molecular (MW) y la valencia de los iones.

## ABSTRACT

In fish farming in recirculation aquaculture systems (RAS) there is a critical parameter, the concentration of total ammonia nitrogen (TAN), which is the mainly result of protein metabolism consumed by fish, uneaten food and feces. To control these parameters, there is specific technology based on biofiltration processes where nitrifying bacteria oxidize ammonium to nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), with an intermediate form called nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ).

Biofiltration becomes a fundamental part of RAS, with removal levels up to 80% of nitrogen compounds, complying with strict operational parameters, which can significantly limit their efficiency.

In this context, the interest arises to seek an alternative to biofiltration processes, which ideally provide similar efficiency and greater benefits. In this case, the performance of a nanofiltration membrane (NF270) was studied in terms of permeate flux ( $\text{L/h m}^2$ ) and removal percentage (R) of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ , mainly.

Membrane process consists of three filter modules in series, which were recirculated different aqueous solutions that were used in the study (three-part). Stage I was carried out with deionized water, adding  $\text{NaNO}_2$  or  $\text{NaNO}_3$ . Stage II and III, were operated with solutions like "Soft" hardness and "Hard", respectively, in different concentration and transmembrane pressure (TMP).

The main results demonstrate a high average R for  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  in solution with deionized water, 82.8% and 77.1%, respectively. However, by adding the salts of the hardness constituents, the average R decreases to 52.8% in case of  $\text{NO}_2^-$  and 40.9% in case of  $\text{NO}_3^-$ , both in Soft water. Meanwhile, the R average Hard water for  $\text{NO}_2^-$  was 34.0% and 29.0% for  $\text{NO}_3^-$ .

According to the analysis, it can be concluded that the concentration of ions (or salts) in solution significantly influences in the permeate flux and removal of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . Besides, considering other factors influencing the removal like molecular weight (MW) and the valence of the ions.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la acuicultura es esencial para satisfacer la alta demanda mundial de proteína derivada de productos del mar de una manera sustentable (Timmons et al., 2002). Una alternativa para lograr una actividad sustentable es el uso de sistemas de recirculación para acuicultura (RAS). Sin embargo, para que un RAS logre una operación con éxito, debe contar con un sistema de tratamiento de agua que sea capaz de eliminar de forma continua y eficiente los productos de desecho producidos por el proceso de cultivo, antes de que éstos puedan tener un efecto perjudicial sobre los parámetros de calidad de agua que se requieren y en consecuencia afectar a los organismos en cultivo (Dolan et al., 2013).

En el cultivo de peces en RAS existe un parámetro crítico, la concentración de nitrógeno amoniacal total (TAN) que es producto del metabolismo de las proteínas consumidas por los peces, alimento no consumido y heces, principalmente (Walsh and Wright, 1995; Timmons et al., 2002).

En la actualidad, la industria ha encontrado una solución mediante procesos biológicos (biofiltro) para controlar la concentración de TAN presente en el RAS. Esta solución se ofrece en el mercado como tecnología específica para la acuicultura y se convierte en pieza fundamental del RAS (Timmons et al, 2002; Gutiérrez - Wing & Malone, 2006).

El biofiltro se utiliza por su comprobada eficiencia en comparación con el recambio gradual de agua (Cancino-Madariaga et al., 2011). Sin embargo, el mantenimiento y operación del biofiltro trae consigo una serie de consideraciones a cumplir para garantizar su buen funcionamiento, como el mantenimiento de las bacterias nitrificantes, cantidad de alimento suministrado y parámetros de calidad de agua como el pH, la temperatura y la salinidad (Chen et al., 2006; Emparanza, 2009).

En este contexto nace el interés por la búsqueda de una alternativa a la filtración biológica que, idealmente, ofrezca similar eficiencia y mayores ventajas. En este caso, se optó por un sistema de membranas de nanofiltración, el cual se clasifica dentro de la filtración por principio físico.

En la actualidad, la investigación sobre procesos de membrana cada vez se realiza de forma más específica. Sin embargo, aún son algo escasos los estudios en el área de la acuicultura y específicamente en la remoción de amonio u otro compuesto del proceso de nitrificación o desnitrificación.

Considerando lo indicado anteriormente, este trabajo pretende buscar evidencia sobre el potencial uso de esta tecnología en la acuicultura, enfocándola como alternativa total, parcial o de respaldo a la biofiltración.

## 2. OBJETIVOS

### Hipótesis

Es factible la remoción de compuestos de bajo peso molecular como el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  a través de un proceso de nanofiltración.

### 2.1. Objetivo general

Determinar el porcentaje de remoción de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a través de un proceso de membrana de nanofiltración en distintas condiciones de operación.

### 2.2. Objetivos específicos

Determinar el desempeño del flux de permeado y porcentaje de remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  utilizando una concentración baja y alta de aniones a distintas PTM de operación en solución modelo.

Determinar el desempeño del flux de permeado y porcentaje de remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  utilizando una concentración baja y alta de aniones a distintas PTM de operación en solución Soft y Hard.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Sistema de recirculación en acuicultura (RAS)

Los RAS son sistemas de cultivo intensivo cada vez más utilizados por la industria, debido a las limitaciones de los recursos hídricos, normas más estrictas de descarga de desechos, la bioseguridad y el menor impacto ambiental que representan, además, ofrecen la opción de controlar cada parámetro del ambiente, lo que permite el cultivo de peces a mayor densidad. En los RAS modernos se puede operar con agua de mar artificial y con tasas de renovación de agua menores al 1%, con respecto al volumen total (Timmons et al., 2002; Orellana et al., 2014). Estos sistemas son igualmente utilizados en cultivos con agua dulce, agua salobre y de mar. Sin embargo, en el cultivo de peces como salmónidos, se utilizan principalmente para etapas de agua dulce y salobre.

El componente esencial de un RAS (Fig. 1) es su unidad de tratamiento de agua, la que busca principalmente remover sólidos, compuestos nitrogenados, desgasificar y oxigenar el agua que retornará a los estanques de cultivo (Emparanza, 2009).

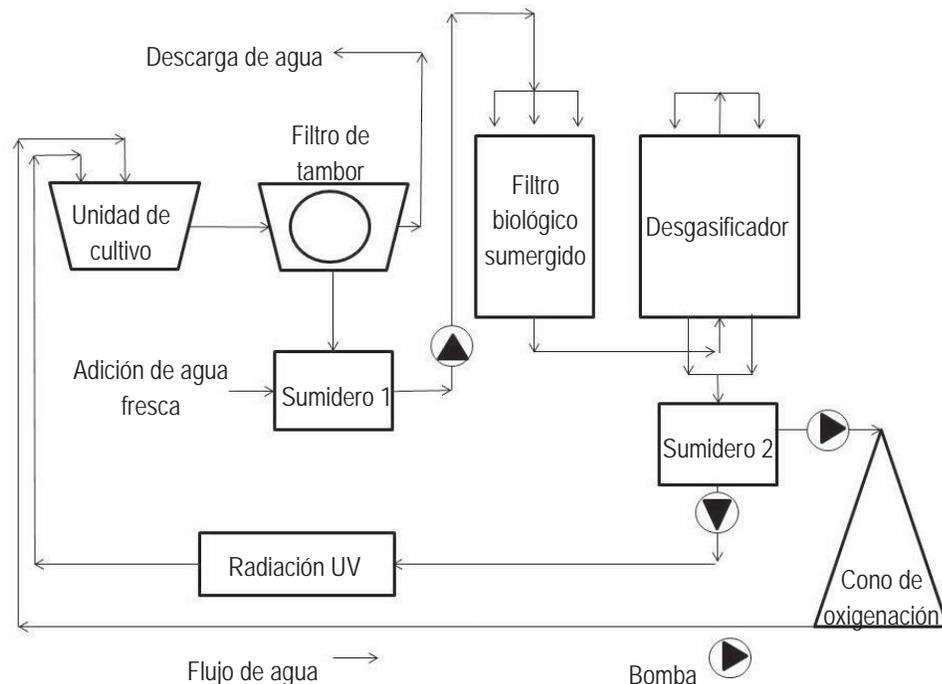


Fig. 1. Esquema general de un RAS comercial para el cultivo de peces.

Fuente: Modificado de Emparanza (2009).

### 3.2. Remoción de compuestos nitrogenados en RAS

Los compuestos nitrogenados presentes en el cultivo de peces son producto del metabolismo de las proteínas consumidas, alimento no consumido y heces, principalmente. Los principales compuestos a remover son el amonio, el nitrito y el nitrato. (Walsh and Wright, 1995; Timmons et al., 2002).

Para la remoción de estos compuestos se utilizan procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación, de aireación, de intercambio iónico y de procesos por membrana (Culp et al., 1978). Sin embargo, en la actualidad se utilizan los procesos biológicos (biofiltro) como constante en los RAS comerciales, sobre todo los de gran escala. (Emparanza, 2009; Cancino-Madariaga et al., 2011).

La biofiltración se define como la conversión bacteriológica de compuestos nitrogenados orgánicos a nitrato, a través del proceso de nitrificación. Este último cuenta de dos pasos, el primero es la oxidación de amonio a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y luego la oxidación de nitrito a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), ambos pasos realizados a través de grupos específicos de bacterias. (Wheaton, 1977; Timmons et al., 2002).

Aunque existen distintos tipos de biofiltro, uno de uso común en la industria es el “biofiltro de lecho fijo”. Este último consiste en una gran estructura de hormigón, alimentado por una o más bombas exclusivas para el equipo. Sus dimensiones nominales son de 3,3 m de ancho, 3,8 m de largo y 3,4 m de alto, lo que en espacio significa un volumen de  $42,6 \text{ m}^3$ . Un equipo de dicha dimensiones es capaz de remover  $0,4$  a  $0,6 \text{ g/m}^2$  día de nitrógeno amoniacal total. Dentro del biofiltro las bacterias necesitan de un medio donde asentarse y desarrollarse. Actualmente, este medio se fabrica en polietileno de alta densidad (HDPE), formando bloques que ofrecen una gran área o superficie libre. (Emparanza, 2009).

A pesar de la gran eficiencia del biofiltro, posee algunas desventajas del tipo operativo y de mantención, debido que se deben asegurar varias condiciones para que estos operen eficientemente. Chen et al. (2006) entrega una lista jerárquica de los parámetros de calidad de agua que influyen en la tasa de nitrificación del biofiltro (Tabla 1), donde se encuentran la turbulencia y alcalinidad como parámetros más importantes. Por otra parte,

Emparanza (2009) plantea que un biofiltro de lecho fijo tarda entre 24-26 días en entrar en completa operación (maduración) manteniendo un pH igual a 8 y con temperaturas entre 16-18°C. Además, de su trabajo se concluye que variaciones en la cantidad de alimento entregado por día y recambios de agua mayores al 25% también afectarían el proceso de nitrificación.

Tabla 1. Ranking de parámetros de calidad de agua de acuerdo a su influencia en la tasa de nitrificación de un biofiltro. Modificado de Chen et al. (2006).

Parámetro	Ranking	Recomendación
Turbulencia/mezcla	1	Adecuada
Alcalinidad	2	>200 mg/L como CaCO <sub>3</sub>
pH	3	7,5 – 9
Oxígeno disuelto (DO)	4	DO/TAN >2,5
Materia orgánica	5	Minimizar
Concentración de sustrato	6	Rango de seguridad
Temperatura	7	Óptima
Salinidad	8	Óptima

### 3.3. Parámetros de calidad de agua en RAS

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

Timmons & Ebeling (2010) sostienen que de los parámetros de calidad de agua, la concentración de oxígeno disuelto es el más importante y crítico. Requiere de constante monitoreo en sistemas de producción intensiva. En general, los peces de agua cálida se alimentan mejor, crecen más rápido y son más saludables en concentraciones superiores a 5 mg/L. Por su parte, peces de aguas frías como los salmónidos, necesitan de 6 a 8 mg/l de oxígeno disuelto.

En segundo lugar de importancia se encuentra la temperatura. Esta, afecta directamente en los procesos fisiológicos, como la tasa de respiración, eficiencia de alimentación y asimilación, crecimiento, comportamiento y reproducción. (Timmons & Ebeling, 2010). El rango óptimo de temperatura para el crecimiento de smolts de salmón del Atlántico es de 13°C en agua de mar, pero el crecimiento se sigue produciendo hasta temperaturas de 19-20°C (Handeland et al., 2003).

Los peces excretan distintos compuestos nitrogenados principalmente por sus branquias (difusión e intercambio catiónico), orina y heces. Además, estos desechos se pueden producir por la degradación de organismos muertos, moribundos y/o alimento no consumido. De los compuestos nitrogenados, tienen particular importancia el amonio o nitrógeno amoniacal total (TAN), el nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y, hasta cierto punto, el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), todos altamente solubles en agua. (Timmons & Ebeling, 2010).

El TAN se compone de dos formas en equilibrio, la ionizada  $\text{NH}_4^+$  (amonio ionizado) y no ionizada  $\text{NH}_3$  (amonio no ionizado o amoniaco). La presencia (o proporción) de ambas formas en el agua depende del pH, la temperatura y la salinidad. El TAN, en forma de amoniaco ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), es la forma más tóxica por su habilidad de atravesar las membranas celulares, por lo que la toxicidad del TAN depende del porcentaje de la forma no ionizada presente en el medio. Un aumento de pH, temperatura o salinidad aumenta la proporción de la forma no ionizada. El TAN afecta directamente en el crecimiento de los animales acuáticos y es tóxico para los peces a bajas concentraciones, con  $\text{LC}_{50}$  de 96 horas que puede variar entre 0,08 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$  para salmón rosa y 2,2 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$  para la carpa común. En general, para peces de agua fría se recomienda concentraciones  $< 1$  mg/L de  $\text{NH}_3\text{-N}$  (Timmons & Ebeling, 2010).

El  $\text{NO}_2^-$  es un compuesto nitrogenado de bajo peso molecular, 46 Dalton (46 Da), y corresponde a la forma intermedia en el proceso de nitrificación. Este compuesto se considera tóxico, porque afecta la habilidad de la hemoglobina para transportar oxígeno a través de la sangre y produce desbalance de electrolitos (Timmons & Ebeling, 2010; Jiang et al., 2013). El  $\text{NO}_2^-$  puede causar estrés en los animales acuáticos, y por lo tanto puede retardar el crecimiento, dañar órganos, disminuir la tolerancia a las enfermedades bacterianas o parasitarias e incluso causar alta mortalidad (Camargo & Alonso, 2006;

Romano & Zeng, 2009). La concentración recomendada en estanques de bagre de canal, tilapia y trucha arcoíris es de 20:1 relación Cloruro:  $\text{NO}_2^-$ -N en el agua (Timmons et al., 2002), debido que el cloruro competiría con el nitrito durante transporte activo de iones en las branquias del pez (Jensen, 1995). El  $\text{NO}_2^-$  es tóxico en bajos niveles, Wedemeyer (1996) indica que una concentración de 13 mg/L y 0,3 mg/L son suficientes para causar problemas fisiológicos en peces como el bagre de canal y los salmónidos, respectivamente. En general, para peces de agua fría Timmons et al. (2002) recomienda concentraciones  $< 1$  mg/L.

El  $\text{NO}_3^-$  es el producto final del proceso de nitrificación y el menos tóxico de los compuestos nitrogenados. Al igual que el  $\text{NO}_2^-$ , también se considera una especie de bajo peso molecular (63 Da). Algunos autores recomiendan concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  de 200 a 500 mg/L (Hugueniny & Colt, 1989; Wedemeyer, 1996; Colt, 2006). Los niveles de nitrato son usualmente controlados con el recambio diario de agua. (Timmons & Ebeling, 2010).

Los pH óptimos para el crecimiento y salud de los animales acuáticos de agua dulce más relevantes están en el rango de 6,5 a 9. La exposición a pH extremos puede ser estresante o letal para los organismos, pero los efectos más importantes son los que tienen que ver con la interacción con otras variables del cultivo. El pH controla el equilibrio de algunas reacciones, la más importante corresponde al equilibrio entre la forma ionizada y no ionizada del amonio (Fig. 2) (Timmons & Ebeling, 2010), un aumento del pH en una unidad (*i.e.* 6,5 a 7,5) la concentración de amoniaco aumenta en un factor de diez (Timmons et al., 2002).

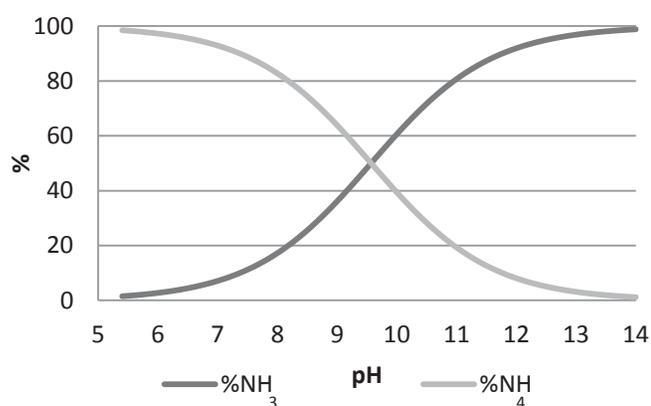


Fig. 2. Porcentaje de amonio ionizado y no ionizado dependiendo del pH.

Modificado de Atland & Bjerknes (2009).

La situación en Chile, con respecto a la calidad de agua en RAS, se puede apreciar en el trabajo de Emparanza (2009), donde se entregan valores promedio de algunos parámetros (Tabla 2) para el cultivo de Salmón del Atlántico en tres pisciculturas (A, B y C) de Chile que operan con RAS.

Tabla 2. Promedio anual ( $\pm$ SD) de concentración de compuestos nitrogenados y oxígeno, temperatura y pH en tres pisciculturas de Chile. Modificado de Emparanza (2009).

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

En términos químicos, la dureza se define como la concentración total de calcio (Ca<sup>+2</sup>) y magnesio (Mg<sup>+2</sup>) principalmente, además de hierro y manganeso en términos de mg/L de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). Los rangos de dureza total en aguas naturales van desde 5 a sobre 10.000 mg CaCO<sub>3</sub>/L y son tradicionalmente clasificadas en agua Soft (0-75 mg/L), Moderately Hard (75-150 mg/L), Hard (150-300 mg/L) o Very Hard (>300 mg/L). (Timmons & Ebeling, 2010). Gutiérrez & Pessot (2012) describen la calidad de agua (Tabla 3), en términos de dureza (mgCaCO<sub>3</sub>/L), para pisciculturas que operan con agua dulce en Chile y las clasifica como: Very Soft, Soft, Moderately, Hard y Very Hard.

Tabla 3. Composición recomendada para elaboración de agua dulce estándar. Modificado de Gutiérrez & Pessot, 2012.

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

La alcalinidad es una medida de la concentración total de sustancias alcalinas disuelta en el agua o la medida de su capacidad neutralizante del pH (Timmons & Ebeling, 2010). Por lo anterior, la alcalinidad es muy importante para el proceso de nitrificación, en su forma como carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) sirve como nutrientes para el cultivo de las bacterias (Chen et al., 2006). Para el cultivo intensivo de peces se recomienda una alcalinidad (como  $\text{CaCO}_3$ ) de 100-150 mg/L, lo que sería suficiente para proveer la capacidad buffer necesaria para prevenir fluctuaciones de pH (Wedemeyer, 1996).

### 3.4. Principios básicos de la tecnología de membrana

#### 3.4.1. Procesos de membrana

La membrana es el componente principal de cualquier proceso de membrana que busque una separación en particular. La membrana es una fina película que separa físicamente dos fases actuando como una barrera selectiva al transporte de materia, debido a un gradiente de potencial químico entre las dos fases situadas a ambos lados de la membrana. Este potencial (fuerza impulsora) puede trabajar con distintos principios, como diferencias de concentración ( $\Delta C$ ), presión ( $\Delta P$ ), temperatura ( $\Delta T$ ) o diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta E$ ). La corriente (flujo) que entra se denomina “alimentación” y las que salen “permeado” y “concentrado”. La corriente de permeado contiene especies que lograron atravesar la membrana, mientras que el concentrado contiene aquellas especies que no lo lograron. Para constituir un módulo de filtración se necesita de al menos un medio de soporte para instalar la membrana, un sistema de energía e impulso y la canalización pertinente. El sistema descrito conforma un proceso de membrana (Fig. 3) (Mulder, 1996).

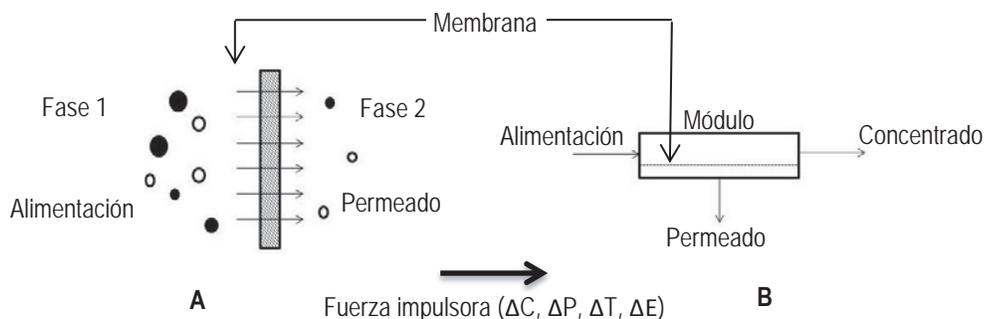


Fig. 3. Esquema de un sistema de dos fases separadas a través de membrana (A). Representación de un proceso de membrana (B). Modificado de Mulder (1996).

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

Los procesos de membrana ofrecen la posibilidad de ser combinados con otros tratamientos de agua sin afectar la calidad del sistema o los requerimientos de espacio, además, permiten la automatización del proceso (Bodzek & Konieczny, 1998; Paugam et al., 2000). Otras ventajas corresponden a una alta eficiencia de separación, ahorro de energía, amigable con el medio ambiente, fácil de ampliar y operar (Zhu et al., 2014).

Otro factor importante en cualquier proceso de membrana corresponde a la resistencia mecánica de la membrana ( $R_M$ ), la cual debe ofrecer valores que permitan flexibilidad operacional, como variación en un rango amplio de PTM (Cuartas, 2005; EPA, 2005). Además, la  $R_M$  es un parámetro importante debido a que influye en el consumo energético de la fuerza impulsora (Galama et al., 2014). En el trabajo de Cancino-Madariaga et al. (2011) se aprecian valores de  $R_M$  para algunas membranas de NF comerciales (NF90, NF200 y NF 270) con un rango de PTM de 3,5 a 16 bar. Se aprecia que la membrana NF270 presenta una  $R_M=2,58 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ , la menor resistencia en comparación a las otras membranas. Sin embargo, la membrana NF270 presentó el mayor flux de permeado (J), con 56,2 a 186,6 L/m<sup>2</sup> h en el rango de PTM que se aplicó. Lo anterior también coincide con experiencias realizadas por Hilal et al. (2008), quien compara  $R_M$  y J de permeado entre la membrana NF90 y NF270. En este trabajo, la membrana NF270 resultó con la menor  $R_M$  ( $1,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ ) y mayor J de permeado (157,4 a 236,7 L/m<sup>2</sup> h) en un rango de PTM de 6 a 9 bar. Los valores de J son considerados altos por Cancino-Madariaga et al. (2011). Por otra parte, Ali et al. (2005) utiliza una membrana de polietersulfona (PES) y baja presión, al igual que los autores mencionados anteriormente. En sus resultados se aprecia una  $R_M=4,86 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  lo que también se considera una baja  $R_M$ .

Se recomienda, que previo al inicio de un proceso de membrana se lleve a cabo un procedimiento de limpieza, con el fin de remover agentes que puedan alterar la estructura de la membrana. También, se debe realizar una etapa de compactación a PTM acorde a la de operación, de modo de conseguir flux de permeado ( $L/m^2 h$ ) estables durante el proceso. Además, se estima que a una alta compactación se logra una baja permeación de solutos, ya que se consigue una membrana más densa, por lo mismo, también una mayor  $R_M$  y por ende flux menores. Se recomienda realizar la compactación a temperatura de operación (Ballet et al., 2007; Nilsson et al., 2008; Cancino-Madariaga et al., 2011).

### 3.4.1.1. Procesos de membrana impulsados por presión

Considerando el tamaño de poro de la membrana, los procesos se pueden clasificar en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI). Cada proceso posee características que le otorgan un uso en particular (Tabla 4).

Tabla 4. Principales características de los procesos de membrana según tamaño de poro. Modificado de Mulder (1996), Cheyran (1998), Schaffer (2006) y Ballet et al. (2007).

Proceso	Material capa activa	Tamaño de poro (nm)	Presión de operación (bar)	Principio de separación	Uso
MF	Poliméricos Cerámicos	50-100	1-5	Tamizado	Separación de partículas y bacterias. Purificación de agua.
UF	Poliméricos Cerámicos	2-50	1-10	Tamizado	Separación de contaminantes microbiológicos, coloides y macronutrientes. Industria textil, metalurgia, alimentos.
NF	Poliamida (PA)	<1- 2	5-50	Tamizado Solubilidad Difusividad Carga	Desalinación de agua salobre. Remover microcontaminantes. Ablandamiento de agua. Retención de colorantes (textil). Tratamiento de efluentes.
OI	PA aromática. Triacetato de celulosa	<1- 2	15-25 <sup>a</sup> 40-80 <sup>b</sup>	Solubilidad Difusividad	Desalinación de agua salobre y de mar. Concentración de jugos, leche y azúcares.

<sup>a</sup> Valor en agua salobre. <sup>b</sup> Valor en agua de mar.

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

En la literatura revisada se encuentran diseños de procesos de membrana, donde especifican componentes y sus funciones básicas, además, pueden trabajar tanto con flujo abierto o en recirculación. En general, en los procesos revisados se puede distinguir un volumen inicial ( $V_I$ ), volumen del permeado ( $V_P$ ), volumen concentrado ( $V_C$ ) y la membrana en un módulo ( $M$ ) (Fig. 4) (Mulder, 1996; Gorenglo, 2003; Cancino-Madariaga et al., 2011).

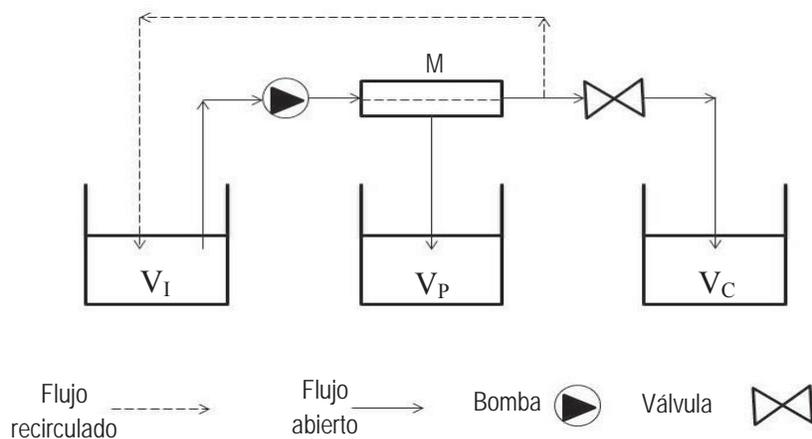


Fig. 4. Esquema de un proceso de membrana con y sin recirculación del flujo de alimentación. Modificado de Mulder (1996).

Un parámetro de operación importante es la PTM, la que depende principalmente del material y estructura de la membrana a utilizar. En algunos casos las especificaciones técnicas son entregadas por el fabricante. Sin embargo, es posible no encontrar toda la información necesaria. No obstante, existe trabajo de investigación científica que buscan

caracterizar membranas bajo distintos criterios de evaluación. La MF, UF, NF y OI se consideran procesos de media, media-baja, media-alta y alta presión, respectivamente (Tabla 4).

Mulder (1996) indica que en estos procesos es común observar que cambie el desempeño del sistema en el tiempo, específicamente una disminución en el flux a través de la membrana. Una membrana puede retener solutos hasta un cierto punto, por lo que en el tiempo se genera una capa altamente concentrada de solutos debido a una excesiva acumulación gradual de estos cerca de la superficie de la membrana. El fenómeno descrito se define como polarización por concentración. Esta concentración puede ser tan alta que puede formar una capa “gel” muy próxima a la superficie de la membrana y es típica de procesos con soluciones que contienen proteínas y/o alta variedad de iones. Otra situación posible es el bloqueo de un poro por un soluto y/o la adsorción de estos por la superficie de la membrana o de un poro (Fig. 5). Cualquiera de las circunstancias descritas pueden causar disminución en el flux debido a ensuciamiento de la membrana (Mulder, 1986; Cuartas, 2005).

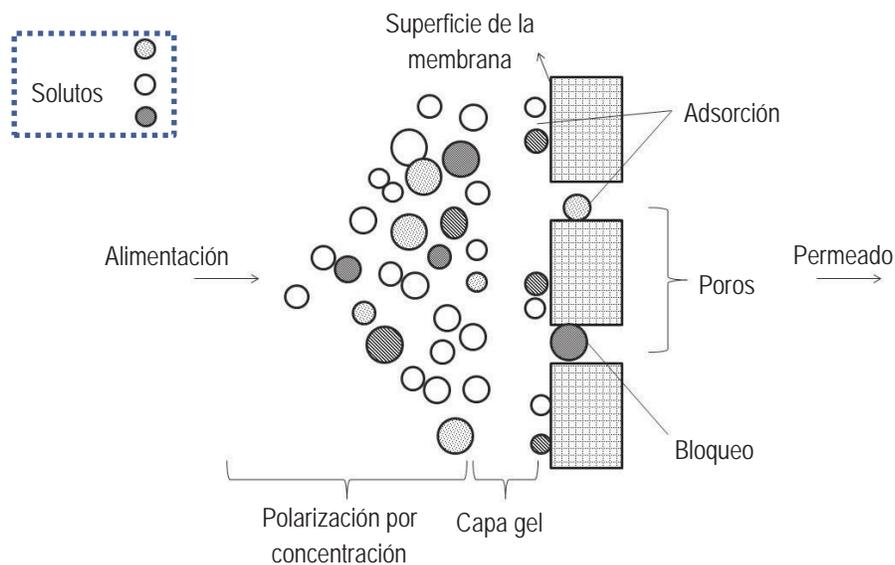


Fig. 5. Representación de los mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas.

Modificado de Mulder (1996).

### 3.4.1.2. Procesos de membrana de nanofiltración (NF)

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

La NF es usada para la separación de solutos con un bajo peso molecular como sales inorgánicas o pequeñas moléculas orgánicas como la glucosa en solventes (Mulder 1996). Su corte de peso molecular (MWCO) se encuentra entre los 70 Da y 1000 Da. Además, posee una alta selectividad de iones (cargados y no cargados) en operación continua, sin la necesidad de un monitoreo constante (Ballet et al., 2007; Wang et al., 2009). En cuanto a la temperatura de operación, el sistema puede llegar a los 50-60°C y es en esos valores que la membrana obtiene su mejor desempeño (Nilsson et al., 2008).

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

La superficie de la membrana puede ser hidrofílica o hidrofóbica. Estos términos describen la facilidad con la que las membranas pueden humedecerse, así como también la

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

Cancino-Madariaga et al. (2011) utilizó en su trabajo tres membranas de NF (NF90, NF200 y NF270) y una de OI, todas probadas en la remoción amonio ionizado ( $\text{NH}_4^+$ ) en solución modelo. El mayor porcentaje de remoción de  $\text{NH}_4^+$  se obtuvo con la membrana de OI con 99,7% a una PTM=24,5 bar, mientras que las membranas NF90, NF200 y NF270 obtuvieron un 100%, 98,4% y 87,4% a una PTM=16 bar, respectivamente. Como se puede observar, todas las membranas entregaron un alto porcentaje de remoción de  $\text{NH}_4^+$ . En cuanto a los flux de permeado (J), la situación cambia, ya que fue la membrana NF270 la que presentó un J significativamente mayor, siendo 2,8 veces mayor que en proceso de OI, 1,8 veces que la NF200 y 2,6 veces que la NF90, lo que se traduce en mayor eficiencia en masa de amonio removida por unidad de área ( $\text{MR}_A$ ). Además, los máximos niveles de remoción se obtuvieron a pH 7 o cerca de la neutralidad. Autores como Mänttari et al. (2004) y Tang et al. (2009) también evalúan el desempeño de la membrana NF270 en sus respectivos trabajos, donde la destacan por el aceptable flux de permeación ( $\text{L/m}^2 \text{ h}$ ) y retención en condiciones de pH neutro (o cercano).

### **3.4.1.3. Mecanismos de exclusión en procesos de NF**

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

En un proceso de NF la exclusión de partículas, moléculas o iones se realiza a través de métodos de exclusión por carga o tamaño (Seidel et al., 2001; Ballet et al., 2007; Nilsson et al., 2008). Principalmente, la exclusión por carga de iones depende de la carga de la

membrana (capa activa), la fuerza iónica y la valencia de los iones presentes en la solución de alimentación. Por su parte, la fuerza iónica y la valencia de los iones influyen en la densidad de la carga (signo y magnitud). Dependiendo del material de la membrana y el pH de operación, la capa activa se carga negativa o positivamente si opera por sobre o debajo del punto isoeléctrico (PIE) (Fig. 6). Por otro lado, la exclusión por tamaño depende de la estructura de la membrana y características de los iones en solución.

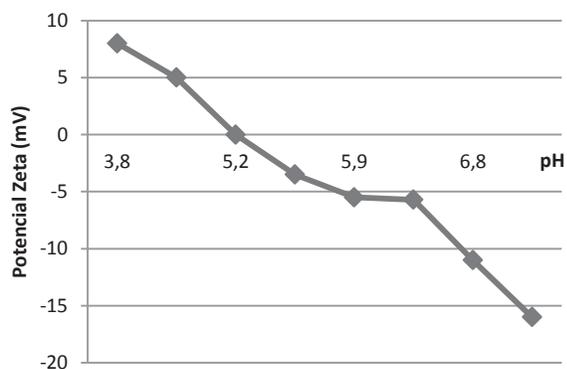


Fig. 6. Potencial zeta (mV) en función del pH para la membrana NF270.

Modificado de Mänttari et al. (2007) y Tang et al. (2009).

En el proceso de formación de la carga de la membrana (Fig. 6) influyen más de un parámetro, Bruni & Bandini (2007) explican este proceso a través del modelo ADS-AMF, en él se consideran tres fenómenos que tienen que ver con las características de la solución electrolítica en contacto con la membrana y por el tipo/concentración de las especies iónicas. El primer fenómeno es la disociación ácido/base de los grupos hidrofílicos (polares) de la capa activa de la membrana. El segundo es la adsorción competitiva de iones (aniones y cationes) en los grupos hidrofóbicos (apolares). En tercer lugar se encuentra el fenómeno de sitios de unión de contra iones en los grupos hidrofílicos. Los autores revisan cada modelo por separado y el caso real de superposición de efectos (Fig. 7).

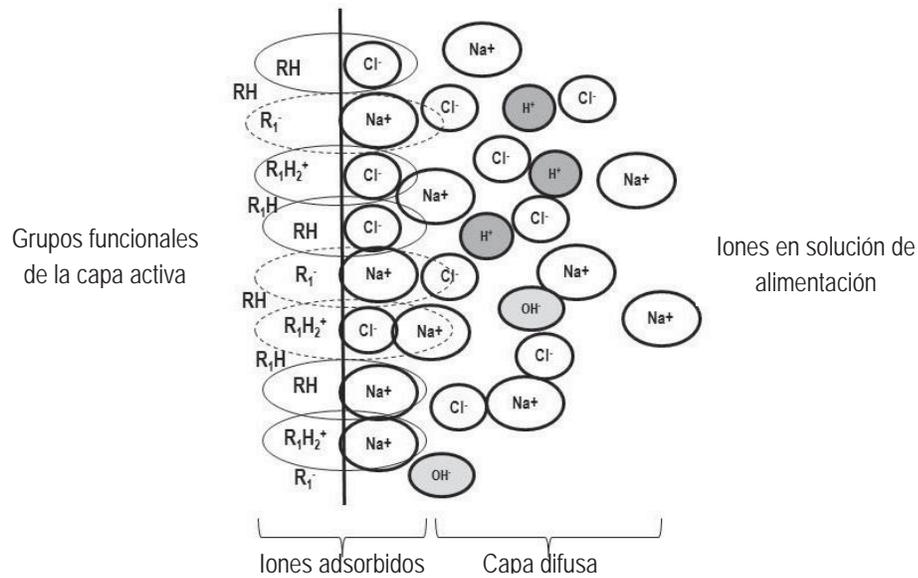


Fig. 7. Representación del modelo ADS-AMF. Interfaz capa activa/alimentación con la sal NaCl y pH ácido. Sitios hidrofóbicos (RH) y los hidrofílicos ( $R_1^-$ ), protonado ( $R_1H_2^+$ ) y no cargados ( $R_1H$ ). Modificado de Bruni & Bandini (2007).

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

El efecto Donnan se basa principalmente en la diferencias de cargas entre las especies en separación y la superficie de la membrana. Si la membrana posee una carga superficial determinada, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra iones) son atraídos, mientras que los solutos con la misma carga que la membrana (co-iones) son repelidos (Fig. 8). En la superficie de la membrana se producirá una distribución de contra y co-iones, causando de este modo una separación adicional de los solutos cargados.

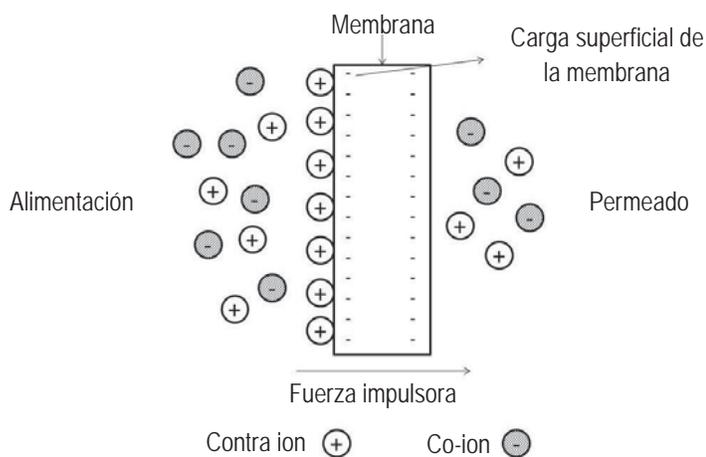


Fig. 8. Representación del efecto Donnan en membrana cargada negativamente.  
Modificado de Cuartas (2005).

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

Yaroshchuk (2001) evalúa mecanismos no estéricos (tamaño/estructura) como el efecto de Donnan, pero además, considera otro efecto con gran connotación: el efecto dieléctrico. Este último, tiene que ver con la interacción de los iones con interfaces polarizadas y entre medios con distinta constante dieléctrica (CD). Cuando los iones se encuentran en un medio con mayor CD (como el agua, solvente polar) inducen una carga

eléctrica (de su mismo signo) en la interface con menor CD (materiales poliméricos como membranas inorgánicas), por lo tanto resulta la repulsión y exclusión del ion. Vezzani & Bandini (2002) concuerdan con Yaroshchuk (2001) al estimar el efecto dieléctrico como un muy importante mecanismo de exclusión independiente del signo del soluto y en que la carga de la polarización es proporcional a la carga del ion. También, coinciden en que los iones divalentes o multivalentes son mejor rechazados que los monovalentes, lo que se acentúa al aumentar la concentración de contraiones divalentes. No obstante, la literatura no entrega una postura estricta sobre los fenómenos que dominan estas interacciones, ya que se registran evidencias teóricas y prácticas que muestran disminuciones y aumentos en las CD de las fases en interacción. El efecto dieléctrico contempla una reorganización de las moléculas en el poro de acuerdo a las cargas que se presenten, por lo que se estima que este es un efecto que mezcla exclusión por estructura/tamaño y por carga (Fig. 9) (Tang et al., 2009).

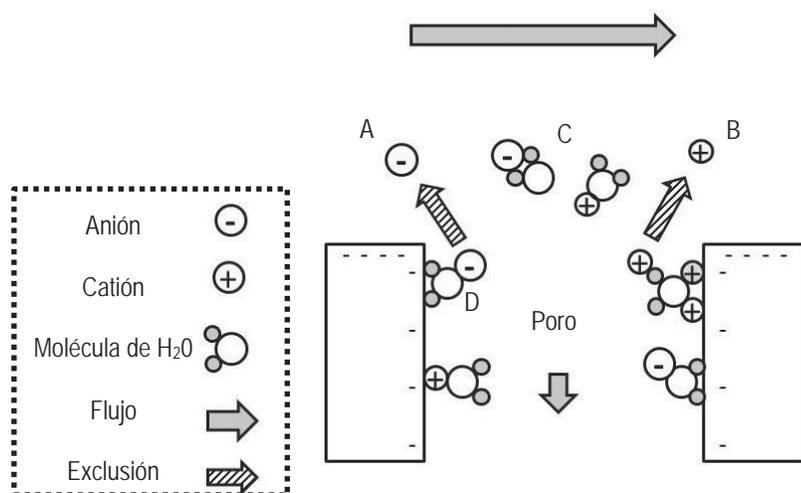


Fig. 9. Representación ideal de la exclusión dieléctrica en un poro, se puede observar: anión repelido (A), catión repelido (B), iones solvatados con orientación aleatoria (C) y ion solvatado orientado según polarización (D). Modificado de Yaroshchuk (2001) y Vezzani & Bandini (2002).

En los estudios realizados más actualmente, Bouranene et al. (2009) también evalúa mecanismos de exclusión (estérico, Donnan y dieléctrico) en soluciones multi-iónicas (3 y 4 iones) a través de una membrana de poliamida. Allí se estimó que la carga de la capa activa es igual en la superficie como en los poros. Cancino-Madariaga et al. (2011) se aprecia una revisión de la literatura relacionada a procesos de membranas (NF y RO) en el

ámbito de la acuicultura. Los autores, al igual que otros (Ali et al., 2005; Bódalo et al., 2005; Quin et al., 2005; Liu et al., 2007), se enfocaron en la remoción de amonio, obteniendo altos valores de remoción, hasta 97%. Sin embargo, no se encontró trabajos con soluciones multi-iónicas como la que considera el presente trabajo, mezclando aniones y cationes (mono y divalentes) para simular la remoción de nitrito y nitrato en agua dulce.

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

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

Teniendo en cuenta lo anterior, se agrega información recopilada desde la literatura sobre los iones de interés (Tabla 5).

Tabla 5. Características físicas de algunos iones en solución acuosa. Modificado de Wang et al., 2005, Tansel et al. (2006) y Tansel (2012).

Ion	MW (Da)	Valencia	Difusividad ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	Radio iónico (nm)	Radio Stoke (nm)
$\text{NO}_2^-$	46	-1	*	0,155	0,17
$\text{NO}_3^-$	63	-1	1,902	0,179	0,34
$\text{SO}_4^{-2}$	96	-2	1,065	0,215	0,3
$\text{Na}^+$	23	+1	1,333	0,1011	0,178
$\text{Ca}^{+2}$	40	+2	0,718	0,1005	0,26
$\text{Mg}^{+2}$	24	+2	0,706	0,072	0,3

\*sin información

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. Diseño del proceso de membrana

El diseño consiste en una bomba hidráulica que es capaz de hacer recircular un volumen desde el acopio o solución de alimentación hacia los 3 módulos de filtración en serie (membranas) y de cuyo permeado se recolecta la muestra, para luego volver a la solución de alimentación (concentrado). Además, el sistema cuenta con dos manómetros y una válvula, con el fin de determinar la PTM. Para mantener una temperatura de operación constante se cuenta con un sistema de enfriamiento, el cual se compone de un chiller, una bomba hidráulica y un estanque con agua potable. La energía que genera la bomba permite recircular el volumen de agua entre el estanque y el chiller (enfriador). Este último se encarga de mantener el agua en una temperatura constante. El estanque de acopio se encuentra sumergido en el estanque de enfriamiento (Fig. 10).

La metodología para la elección de la membrana se realiza en base a la literatura revisada, características de los compuestos en solución y a la disponibilidad del producto en el mercado, considerando su posible uso en la acuicultura.

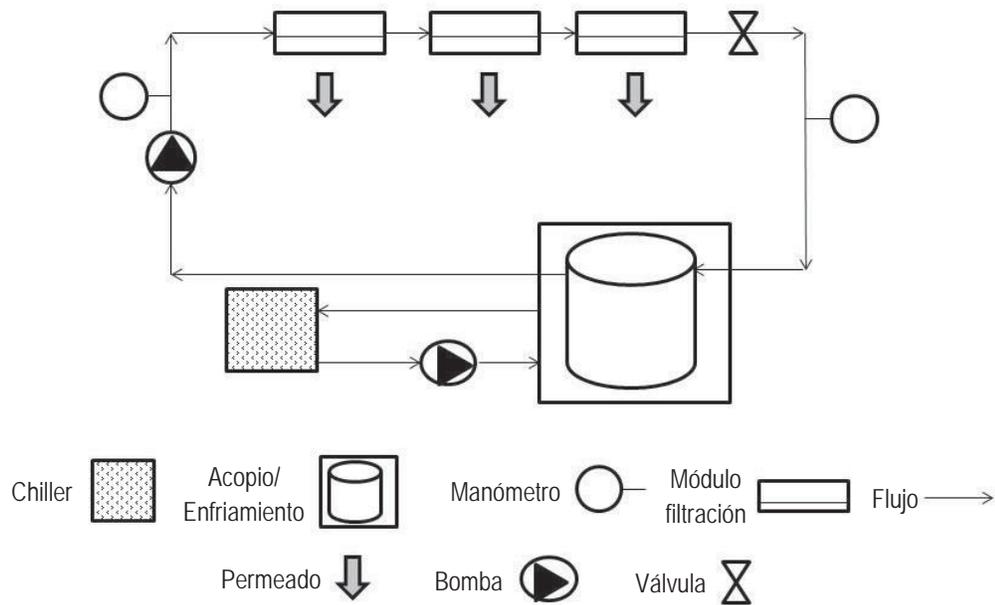


Fig. 10. Representación esquemática del sistema utilizado en el estudio.

## 4.2. Solución de alimentación

Los aniones de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  fueron obtenidos a partir de las sales de  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ , las cuales se agregaron en agua desionizada (agua tipo Modelo) y a solución con dureza constituida, de manera de obtener características de agua dulce estándar del tipo Soft y Hard (utilizando agua desionizada como solvente). El volumen inicial utilizado para realizar cada experiencia fue de 5 litros y el total del agua utilizada registró una conductividad  $< 1 \mu\text{S/cm}$ .

El estudio se separó en tres etapas (Tabla 6), la etapa I correspondió a las pruebas realizadas sólo con agua desionizada más  $\text{NO}_2^-$  o  $\text{NO}_3^-$ , ambos en concentración baja y luego en alta, cada una por separado. En la etapa II, se operó con agua dulce estándar del tipo Soft. Además, se agregó  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en conjunto, ambos con el mismo tipo de concentración por prueba, es decir, se realizó una prueba con agua Soft y concentración baja de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ , luego, otra prueba con agua Soft y concentración alta de ambos aniones. En la etapa III, se realizó el mismo procedimiento que en la etapa II, a excepción del tipo de agua, el cual cambió de Soft a Hard.

Tabla 6. Etapas del estudio y sus características principales

Etapa	Tipo de agua	Concentración (mg/L)		Tipo concentración*	PTM (bar)
		$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$		
I	Modelo	0,5	3,5	B	6-19-30
		3,5	150,0	A	
II	Soft	0,5	5,0	B	6-10-14-15- 17-19-20-30
		3,5	150,0	A	
III	Hard	0,5	5,0	B	
		3,5	150,0	A	

\*A: concentración alta, B: concentración baja

En consecuencia a los antecedentes sobre calidad de agua en pisciculturas en Chile y los límites recomendados, se fijó las concentraciones iniciales de los aniones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  (Tabla 5), de este modo, se utilizó el límite inferior y superior de cada compuesto en estudio. Del mismo modo, se fijó el pH, el cual se estableció en 7 (neutro), mientras que la temperatura promedio de operación fue de  $15^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Determinación de la calidad de agua

Para realizar cada conjunto de mediciones, se necesitó una muestra aproximada de 200-300 ml de la muestra inicial, de cada permeado y del concentrado. Cada conjunto de mediciones consideró los siguientes parámetros:

Concentración de Nitrito (mg/L): se determinó en su forma en su forma  $\text{NO}_2^-$  a través del espectrofotómetro marca Hach modelo DR3900. Utilizando el programa 371 N y el método Hach 8507 de Diazotización.

Concentración de Nitrato (mg /L): se determinó en su forma en su forma  $\text{NO}_3^-$  este anión se determinó utilizando la sonda selectiva de iones de nitrato, modelo ISENO318101, marca Hach.

Concentración de Sulfato (mg/L): se determinó en su forma  $\text{SO}_4^{-2}$  a través del espectrofotómetro marca Hach modelo DR3900. Utilizando el programa 680 Sulfate y el método Hach Sulfaver 4, turbidimétrico.

Concentración de Sodio (mg/L): este catión se determinó utilizando la sonda selectiva de iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) modelo ISENa38101, marca Hach.

Alcalinidad (mg/L): se determinó en su forma  $\text{CaCO}_3$  a través del espectrofotómetro marca Hach modelo DR3900. Utilizando el programa de código de barras TNT 870. El método consiste en reacciones buffer de carbonatos con el reactivo de la cubeta, causando cambio en el pH, el cual sirve de indicador para la evaluación fotométrica.

Dureza total y Dureza Calcio (mg/L): se determinaron en su forma  $\text{CaCO}_3$  a través del método de titulación, incluido en el kit HA-DT de la marca Hach. Para la dureza total se utilizó el método 8213 y el 8204 para la dureza calcio, ambos usando EDTA.

pH y Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): se determinaron a través de la sonda de pH conectadas al medidor de sobremesa Spercientific 860031. En la opción “pH” se hace lectura tanto del pH como de la temperatura de la muestra.

Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ): se determinó a través de la sonda de conductividad conectada al medidor de sobremesa Spercientific 860031, opción “Conductividad”.

#### 4.4. Determinación de los parámetros de operación de membranas

Para lograr evaluar cada proceso de membrana es necesario conocer los parámetros de operación que resultó de cada una de ellas. Para este caso se utilizó dos parámetros:

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

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

Donde

PTM: presión transmembrana (bar)

P<sub>A</sub>: presión en la alimentación (bar)

P<sub>C</sub>: presión en el concentrado (bar)

P<sub>P</sub>: presión en el permeado (bar)

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

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

Donde

V: flujo volumétrico (m<sup>3</sup>/s)

A: área de la membrana en (m<sup>2</sup>)

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

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

Donde

μ: viscosidad cinemática (Pa s)

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

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

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

Donde

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

$m$ : pendiente de la curva

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

#### 4.5. Determinación de indicadores de rendimiento

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

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

Donde

$R_i$ : porcentaje de remoción del soluto i (%)

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

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

**Área de membrana requerida:** a través de este indicador se puede conocer la superficie de membrana que requiere en función de los flujos del proceso (Ec.6) (Hurtado, 2010).

$$A_m = \frac{F_r}{Flux} \quad \text{Ec.6}$$

Donde

$A_m$ : área de la membrana ( $m^2$ )

$F_r$ : flujo requerido (L/h)

Flux: flux del permeado (L/m<sup>2</sup> h)

**Masa removida:** se utiliza para conocer la masa del compuesto o soluto en remoción (Ec.7) (Hurtado, 2010).

$$MR_i = \frac{C_i \times F_r \times 24}{R_i \times 100} \quad \text{Ec.7.1}$$

Donde

$MR_i$ : masa removida del compuesto i (mg/día) 7.1

$F_r$ : flujo requerido (L/h)

$C_i$ : concentración inicial del compuesto i (mg/L)

$R_i$ : porcentaje de remoción del compuesto i

Además, se puede obtener  $MR_i$  en relación al área requerida de membrana (Ec.8) (Hurtado, 2010)

$$MR_A = \frac{MR_i}{A_m} \quad \text{Ec.8}$$

Donde

$MR_A$ : masa removida del compuesto i por área de membrana (mg/m<sup>2</sup> h)

$MR_i$ : masa removida del compuesto i (mg/día)

$A_m$ : área de membrana requerida (m<sup>2</sup>)

Para verificar si existen diferencias significativas en el flux de permeado, se aplica la prueba análisis de la varianza (ANOVA) de dos factores y con una muestra, a través de la herramienta de análisis de datos de Microsoft Excel 2010®. Para evaluar la remoción en cada etapa, se efectuó un ANOVA con el programa estadístico SYSTAT 12 ®. Además, se aplicó el test de Tukey con el fin de determinar específicamente los grupos diferentes dentro del total de la comparación.

#### 4.6. Cambio de membrana

Con el objetivo de minimizar los efectos por ensuciamiento, se realizó cambios de membrana a lo largo de la experiencia. Estos cambios consistieron en reemplazar la membrana utilizada por otra del mismo tipo (NF-270). Debido a lo anterior se enumeró cada membrana utilizada y se asoció a un estado de operación (Tabla 6).

Tabla 7. Membranas utilizadas en cada prueba.

Membrana	Agua	Concentración
NF270-1	Modelo	B y A
NF270-2	Soft	B
NF270-3	Soft	A
NF270-4	Hard	B
NF270-5	Hard	A

Antes de operar con la nueva membrana, cada una de ellas pasó por el siguiente procedimiento:

**Limpieza:** se preparó una solución del detergente Ultrasil 10 al 0,25% (p/p) en agua destilada a 45°C de temperatura. Luego, se hizo recircular esta solución a una PTM=4,74 bar durante 45 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los restos de detergente sin dejar recircular. Luego, se hizo recircular un volumen similar de agua desionizada fría a modo de enjuague por 3 minutos, el cual también se retira sin dejar recircular.

**Neutralización:** una vez retirado todo el detergente utilizado, se vuelve a recircular un volumen de agua destilada de aproximadamente 3-4 litros y a una PTM=4,75 bar. El volumen se recircula por aproximadamente 15 minutos. Al finalizar este tiempo, se determina el pH de cada permeado (tiras de pH), si estos se encuentran a pH=7 o cercano, la membrana se considera neutralizada.

**Compactación:** este paso operacional se realiza recirculando 2 litros de agua desionizada a través del sistema, por un tiempo de 1 hora y a 20 bar. Terminado este proceso la membrana se encuentra lista para medir su resistencia.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Selección de la membrana

Basado en los antecedentes reunidos y revisados relacionados a las características del material de la membrana, principalmente de su capa activa, y las características de los compuestos a separar, los cuales tienen disímiles características, se escoge la membrana NF270, del fabricante Dow Filmtec. Entre sus características (Tabla 8), se trata de una membrana del tipo compuesta de capa activa ultra fina semipermeable (TFC), cuyo material es de poliamida polipiperazina, lo que le otorga atributos hidrófilos, debido a los ácidos carboxílicos, cetonas y aminas terciarias que contiene la polipiperacina. Además de la capa activa, la membrana se compone por una capa intermedia microporosa de polisulfona, anillos aromáticos, grupos metilos, oxígeno y grupos sulfónicos. Finalmente, una tercera capa de poliéster no tejido soporta las capas anteriores. Esta capa también tiene carácter hidrofílico, lo que proporciona una máxima resistencia y comprensión de la membrana, combinado con un alto flujo de permeado.

La NF270 es una membrana disponible en el mercado, evaluada por varios autores, pero principalmente se ha tomado en cuenta el trabajo de Cancino-Madariaga et al. (2011) y Hurtado & Madariaga-Cancino et al. (2014), ya que es uno de los pocos estudios enfocados a la remoción de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en el campo de la acuicultura y utilizando la membrana de nanofiltración NF270.

Tabla 8. Características de la membrana NF270. (Mäntäri et al., 2006; Tang et al., 2009).

NF270	Característica
Material	PA
Tipo *	TFC
MWCO (Da)	200-270
PIE, pH **	4,3-5,2
Ángulo contacto (°)	30-32,6
Potencial zeta (mV) @ pH 7,7	-16
pH	3-10
PTM max (bar)	41
T max (°C)	45

\*TFC: Thin film composite. \*\*PIE: punto aisléctrico

## 5.2. Resistencia de las membranas ( $R_M$ )

En la Fig. 11, se observa el comportamiento del flux del permeado en agua desionizada y en las PTM de operación, para cada membrana utilizada durante el estudio. Se puede apreciar la relación directamente proporcional entre la PTM y el flux de permeado.

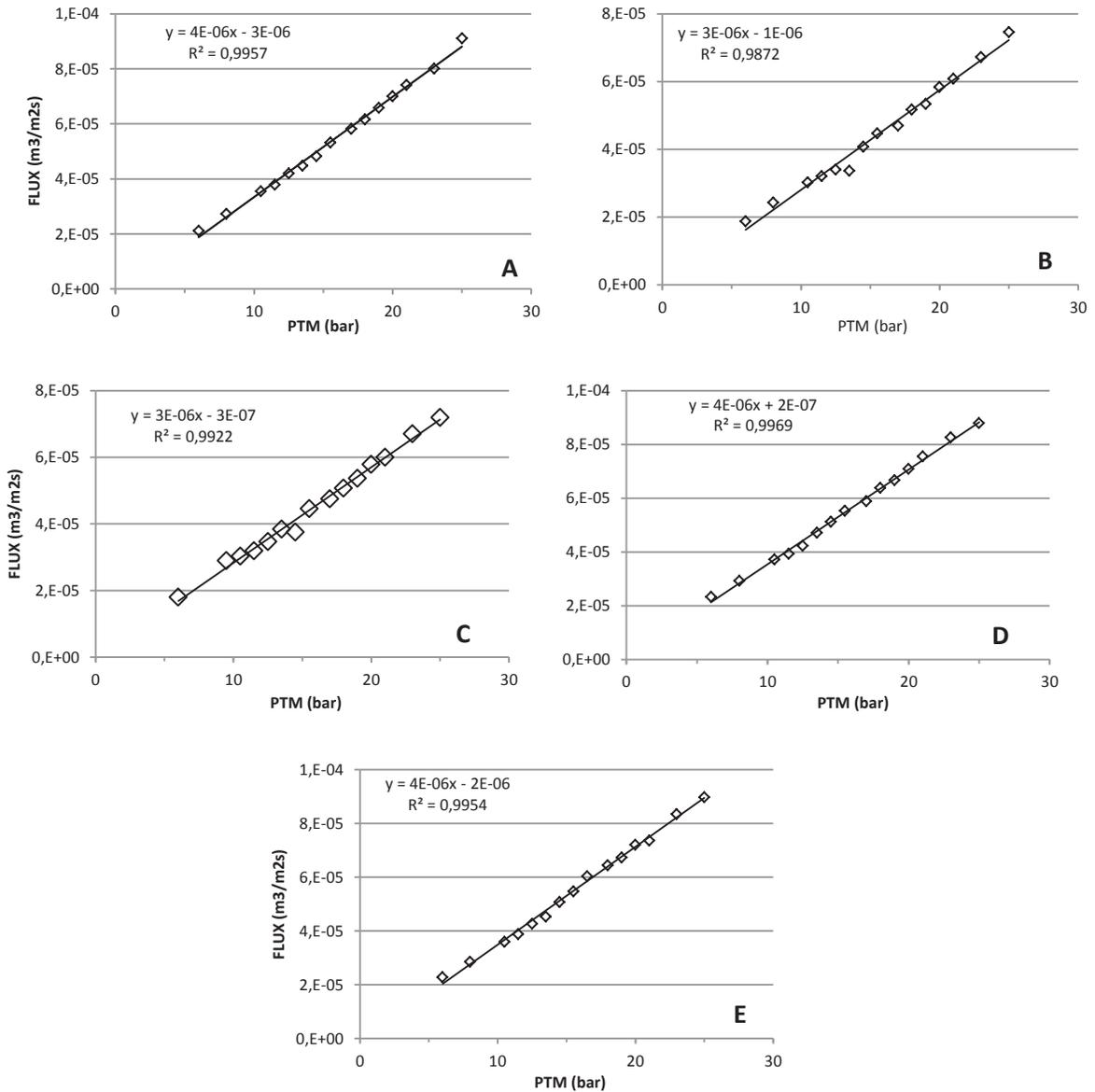


Fig. 11. Flux de permeado durante la medición de la resistencia para la membrana NF270-1 (A), NF270-2 (B), NF270-3 (C), NF270-4 (D) y NF270-5 (E).

A través de la metodología, se pudo obtener los valores de  $R_M$  de cada una de las cinco membranas utilizadas durante el experimento (Tabla 9). El rango de PTM de 6 a 25 bar. La mayor  $R_M$  se presentó en la membrana NF270-3, la cual posteriormente se utilizó para la experiencia con agua dulce Soft y concentración alta de aniones nitrito y nitrato.

Tabla 9. Valores de resistencia de membrana.

Membrana	$R_M$ ( $m^{-1}$ )
NF270-1	$2,41 \times 10^8$
NF270-2	$2,97 \times 10^8$
NF270-3	$3,06 \times 10^8$
NF270-4	$2,49 \times 10^8$
NF270-5	$2,41 \times 10^8$

### 5.3. Etapa I. Experiencias en agua “Modelo”

#### 5.3.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $NO_2^-$

Al comparar el flux entre concentraciones y a cada PTM de operación (Fig. 12) se puede observar que los mayores flux registran en concentración B, exceptuando en la PTM=19 bar. Se encontró diferencias significativas entre los flux a 6 bar ( $p=8,12E-07$ ), a los 19 bar ( $p=0,0001$ ) y a los 30 bar ( $4,43E-05$ ), comparando entre concentraciones. En cambio, al evaluar el flux en el tiempo sólo se observó una diferencia significativa a los 19 bar ( $p=0,032$ ) (Anexo 9.1.1).

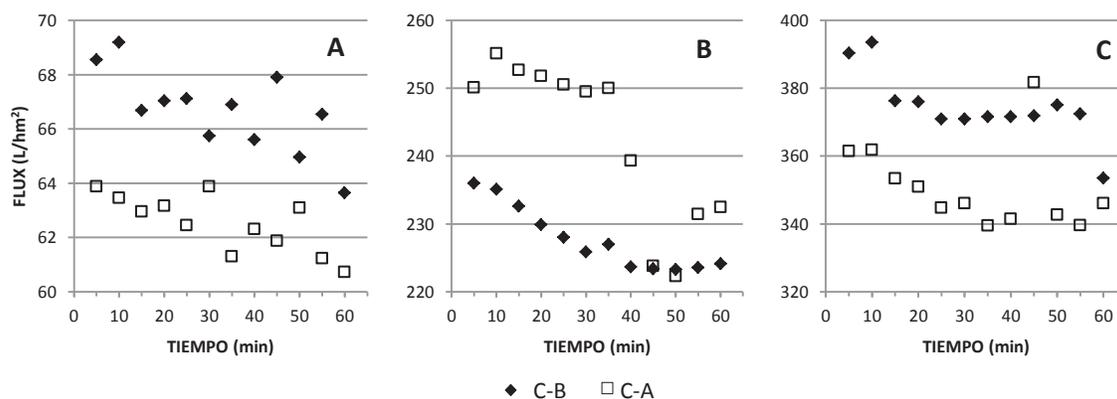


Fig. 12. Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de  $NO_2^-$  a PTM igual a 6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Etapa I.

### 5.3.2. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_3^-$

Al comparar el flux entre concentraciones y a cada PTM de operación (Fig. 13), se puede observar una clara tendencia de disminución a 19 bar y en ambas concentraciones, mientras que a 6 bar y 30 bar no es posible observar un tendencia absoluta en cada concentración. En consecuencia, se encontró diferencias significativas en el flux entre las concentraciones a 6 bar ( $p=0,0001$ ) y 30 bar ( $p=0,01$ ) (Anexo 9.1.3).

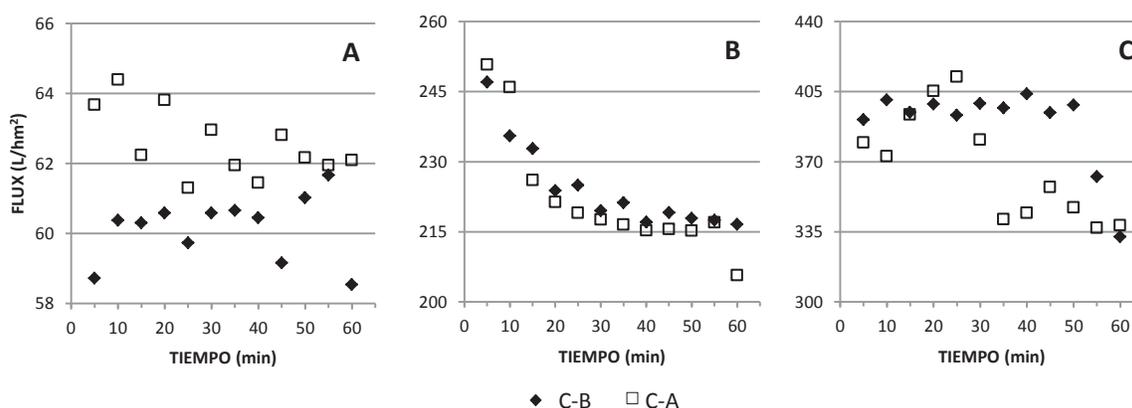


Fig. 13. Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de  $\text{NO}_3^-$  a PTM igual a 6 bar (A), 19 bar y 30 bar (C). Etapa I.

En cuanto a los flux promedio de permeado entre ambas concentraciones y aniones (Tabla 10), el mayor flux promedio corresponde a 388,8 (L/h  $\text{m}^2$ ) y se obtuvo a una PTM=30 bar y en concentración B, mientras que el menor flux fue 60,2 (L/h  $\text{m}^2$ ) y se presentó operando a 6 bar, en concentración A.

Tabla 10. Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado (L/h  $\text{m}^2$ ) en ambas concentraciones. Etapa I.

PTM (BAR)	B				A			
	$\text{NO}_2^-$		$\text{NO}_3^-$		$\text{NO}_2^-$		$\text{NO}_3^-$	
6	66,7	$\pm$ 1,5	60,2	$\pm$ 0,9	62,5	$\pm$ 1,1	62,6	$\pm$ 1,0
19	227,7	$\pm$ 4,7	224,4	$\pm$ 9,4	242,4	$\pm$ 11,9	222,2	$\pm$ 13,1
30	374,6	$\pm$ 10,1	388,8	$\pm$ 20,6	350,8	$\pm$ 12,4	367,5	$\pm$ 27,0

### 5.3.3. Determinación de $R_{NO_2^-}$ en concentración B y A

En las Fig. 14 se aprecia el  $R_{NO_2^-}$  en concentración B y A, a tres PTM de operación. Además, considerando que los aniones provienen de la sal  $NaNO_2$ , se presenta el porcentaje de retención del catión sodio ( $R_{Na^+}$ ).

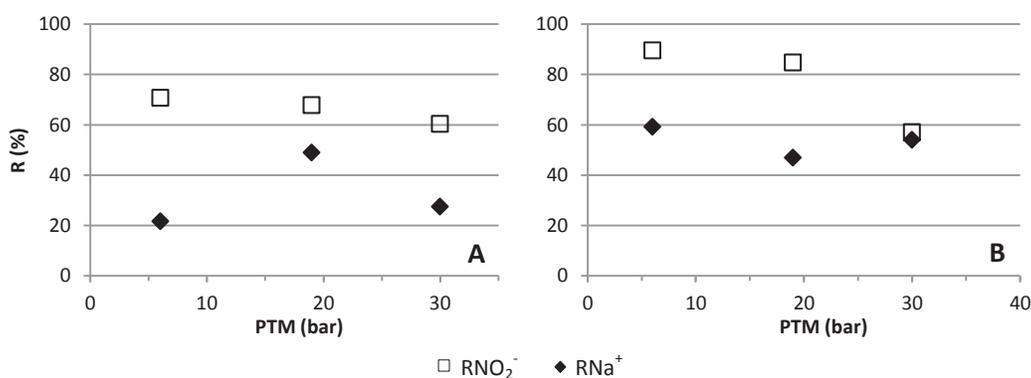


Fig. 14. Porcentaje de remoción de  $NO_2^-$  en agua Modelo en concentración B (A) y en concentración A (B).  
Etapa I.

En el caso del  $NO_2^-$ , la mayor remoción se observó en la PTM=6 bar y cuando operó en concentración A, con un  $R_{NO_2^-}$  de 89,6%. En el caso del  $Na^+$ , el mayor R se observó en concentración A y a PTM=6 bar. El mayor R promedio se observó en la remoción de  $NO_2^-$  en concentración A, con un 77,1% versus un 66,3% en concentración B. El análisis de varianza no entrega diferencias significativas al comprar el  $R_{NO_2^-}$  entre cada PTM en concentración B, mientras que, en concentración A se aprecia una disminución significativa al pasar de 6 bar a 30 bar ( $p=0,001$ ) y de 19 bar a 30 bar ( $p=0,002$ ). Al comparar el  $R_{NO_2^-}$  entre concentración B y A, el análisis de varianza indica que existe una diferencia significativa al operar a 6 bar ( $p=0,000$ ) y 19 bar ( $p=0,024$ ) de PTM. En el caso del  $R_{Na^+}$ , se observó diferencias significativas entre concentraciones (B y A) operando a 6 bar ( $p=0,013$ ) y 30 bar ( $p=0,039$ ). También, se pueden indicar diferencias significativas al comparar la remoción entre  $NO_2^-$  y  $Na^+$  (ambos iones en la misma solución) en concentración B a 6 bar ( $p=0,002$ ), 19 bar ( $p=0,017$ ) y 30 bar ( $p=0,021$ ), al igual que en concentración B, donde se observó diferencias a 6 bar ( $p=0,007$ ) y 19 bar ( $p=0,037$ ) (Anexo 9.1.2). En la Tabla 11 se puede apreciar un resumen de la experiencia considerando la remoción de los iones en la solución y el pH de la muestra (permeado).

Tabla 11. Porcentajes de remoción promedio ( $\pm$ SD) de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{Na}^+$  en solución Modelo. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba. Etapa I.

PTM (bar)	B			A		
	pH	R $\text{NO}_2^-$	R $\text{Na}^+$	pH	R $\text{NO}_2^-$	R $\text{Na}^+$
6	8,4	70,8	21,7	8,7	89,6	59,3
19	7,8	67,8	49,0	9,4	84,7	47,0
30	7,5	60,4	27,5	8,2	57,0	54,1
Promedio	7,9	66,3	32,7	8,8	77,1	53,5
$\pm$ SD	0,5	5,4	14,4	0,6	17,6	6,2

### 5.3.4. Determinación de R $\text{NO}_3^-$ en concentración B y A

En las Fig. 15 se aprecia el R  $\text{NO}_3^-$  en concentración B y A, a tres PTM de operación. Además, considerando que los aniones provienen de la sal  $\text{NaNO}_3$ , se presenta el porcentaje de retención del catión sodio (R  $\text{Na}^+$ ).

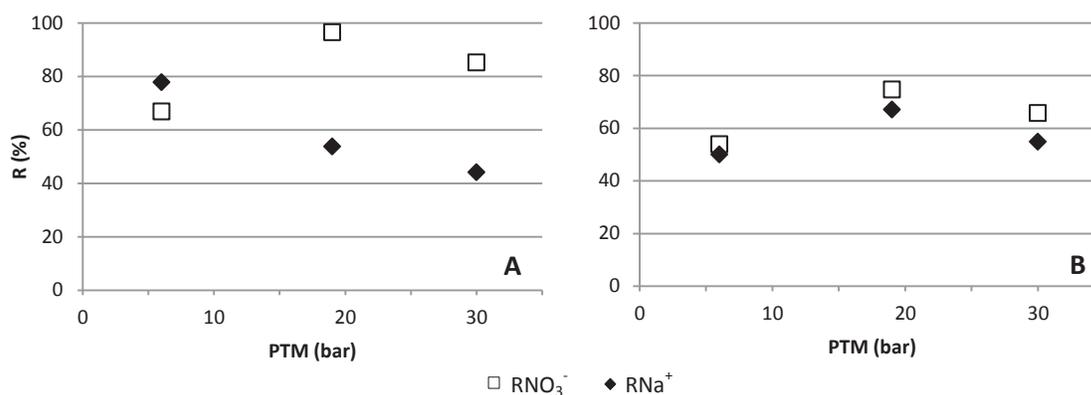


Fig. 15. Porcentaje de remoción de  $\text{NO}_3^-$  en agua Modelo en concentración B (A) y en concentración A (B). Etapa I.

En el caso del  $\text{NO}_3^-$ , la mayor remoción se observó en la PTM=19 bar y cuando operó en concentración B, con un R  $\text{NO}_3^-$  de 96,4%. En el caso del  $\text{Na}^+$ , el mayor R se observó en concentración B y a PTM=6 bar. El mayor R promedio se observó en la remoción de  $\text{NO}_3^-$  en concentración B, con un 82,8% versus un 64,7% en concentración A. El análisis de varianza considera un aumento significativo en el R $\text{NO}_3^-$ , en concentración B, al pasar de 6 bar a 19 bar ( $p=0,006$ ) y en menor medida al pasar de 6 bar a 30 bar ( $p=0,049$ ), al igual que en concentración A, donde se observa un aumento significativo en

la remoción al pasar de 6 bar a 19 bar ( $p=0,003$ ) y de 6 bar a 30 bar ( $p=0,037$ ). Al comparar el  $RNO_3^-$  entre concentración B y A, el análisis de varianza indica que existe una diferencia significativa al operar a 6 bar ( $p=0,030$ ) y 19 bar ( $p=0,001$ ) de PTM. En el caso del  $RNa^+$ , se observó diferencias significativas entre concentraciones (B y A) operando a 6 bar ( $p=0,000$ ) y 30 bar ( $p=0,022$ ). Al comparar la remoción de  $NO_3^-$  y  $Na^+$  (ambos iones en la misma solución) en concentración B, se observa una remoción significativamente mayor de  $Na^+$  a 6 bar ( $p=0,029$ ), mientras que a 19 bar se observa un aumento significativo del  $RNO_3^-$  ( $p=0,000$ ), al igual que al operar a 30 bar ( $p=0,008$ ) (Anexo 9.1.4) En la Tabla 12 se puede apreciar un resumen de la experiencia considerando la remoción de los iones en la solución y el pH de la muestra (permeado).

Tabla12. Porcentajes de remoción promedio ( $\pm SD$ ) de  $NO_3^-$  y  $Na^+$  en solución Modelo. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba. Etapa I.

PTM (bar)	B			A		
	pH	R $NO_3^-$	R $Na^+$	pH	R $NO_3^-$	R $Na^+$
6	8,0	66,8	77,7	8,3	53,8	50,0
19	7,5	96,4	53,7	8,1	74,6	67,1
30	7,4	85,1	44,0	7,1	65,7	54,9
Promedio	7,6	82,8	58,5	7,8	64,7	57,3
$\pm SD$	0,3	14,9	17,3	0,6	10,4	8,8

## 5.4. Etapa II. Experiencias en agua dulce estándar “Soft”

### 5.4.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$

Al comparar el flux entre concentraciones y a cada PTM de operación se puede observar que los mayores flux se registran en concentración A (Fig. 16). Se encontró diferencias significativas en todos los casos al comparar los flux de permeado a una misma presión, pero en distinta concentración (B y A), excepto a los 30 bar (0,447). Tampoco se observan diferencias significativas dentro de los grupos (Anexo 9.2.1).

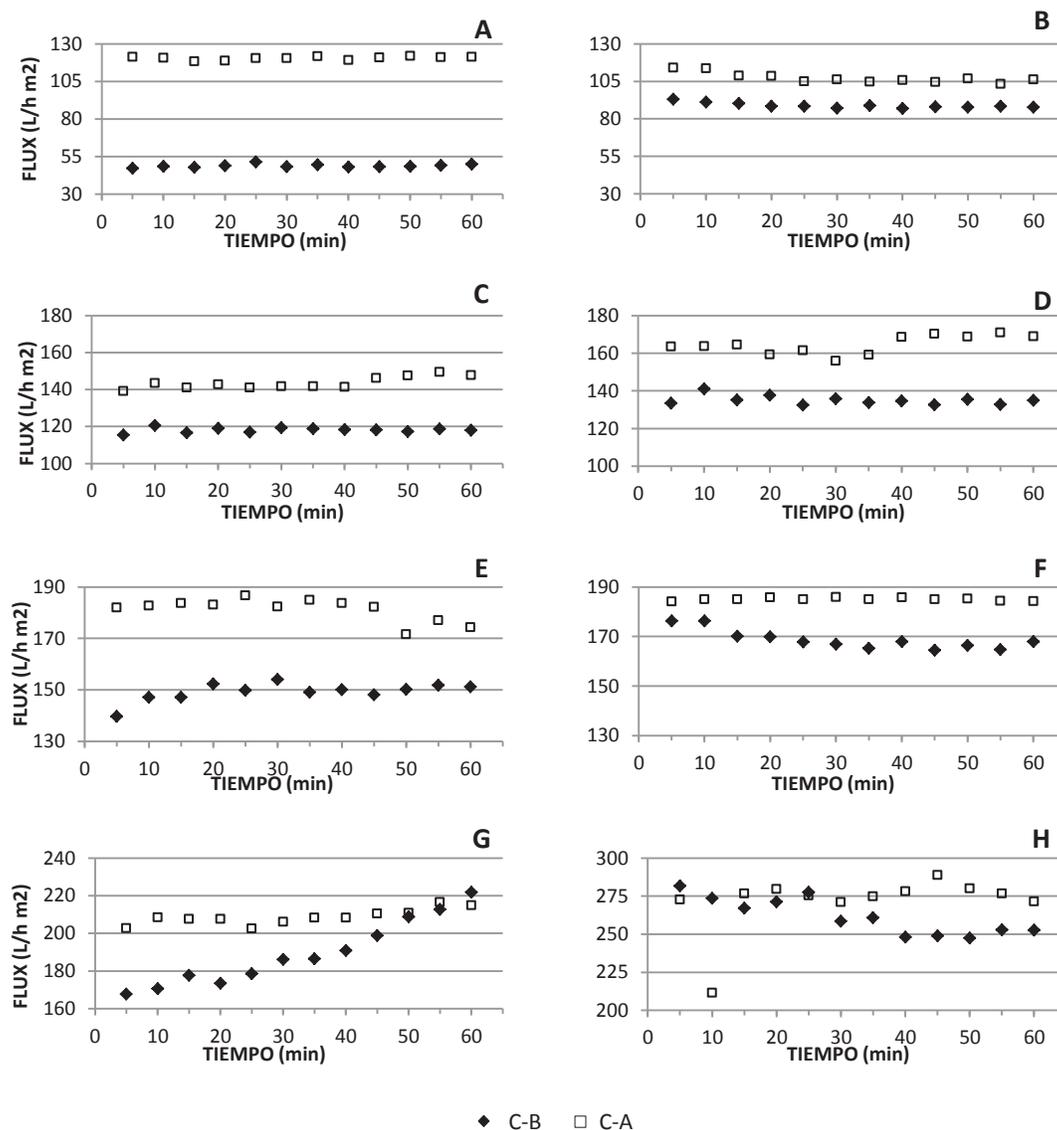


Fig. 16. Flux de permeado en concentración baja(C-B) y alta (C-A) de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  a PTM igual a 6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar(H). Etapa II.

En cuanto a los flux promedio de permeado entre ambas concentraciones y aniones (Tabla 13), el mayor flux promedio corresponde a 268,1 (L/h m<sup>2</sup>), a una PTM=30 bar y en concentración B, mientras que el menor flux fue 99,5 (L/h m<sup>2</sup>) y se presentó operando a 6 bar, en concentración B.

Tabla 13. Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado (L/h m<sup>2</sup>) en ambas concentraciones. Etapa II.

PTM (bar)	B		A	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
6	99,5	$\pm$ 2,1	117,2	$\pm$ 0,5
10	90,9	$\pm$ 2,1	109,5	$\pm$ 2,6
14	120,4	$\pm$ 1,1	170,9	$\pm$ 8,7
15	142,2	$\pm$ 6,4	150,8	$\pm$ 2,3
17	150,9	$\pm$ 5,0	195,5	$\pm$ 8,5
19	160,1	$\pm$ 17	178,9	$\pm$ 7,0
20	178,7	$\pm$ 2,1	189,6	$\pm$ 11,6
30	268,1	$\pm$ 9,4	264,3	$\pm$ 8,1

#### 5.4.2. Determinación de R NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y R NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en concentración B y A

A través de la Fig. 17 se observa el porcentaje de retención de los aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y R NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ambos compuestos en solución de concentración B, en un rango de PTM de 6 a 30 bar.

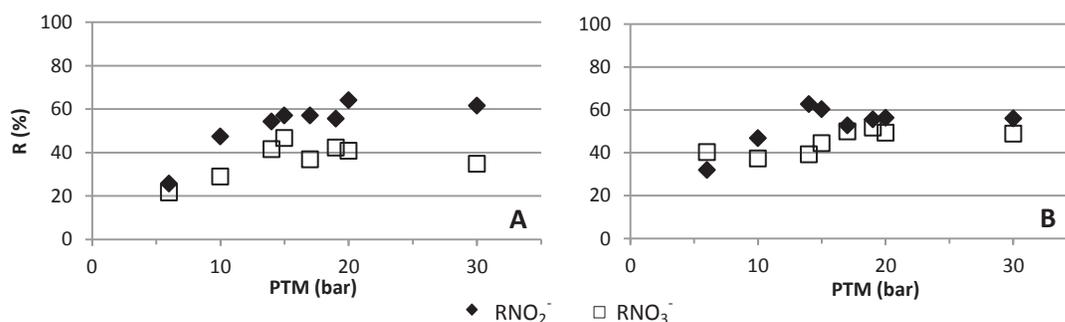


Fig. 17. Porcentaje de remoción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en concentración B (A) y A (B). Etapa II.

Operando en concentración B, el promedio de R NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fue de 52.8%, al igual que en concentración A. La mayor remoción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se observó a 20 bar, con un 64,1%, en concentración B, mientras que a concentración A la remoción más importante se observó a 14 bar, con un 62,7%. Al aplicar el análisis de varianza y el test de Tukey entre la remoción

de  $\text{NO}_2^-$  a concentración B y A, por cada PTM de operación, se observó una disminución significativa en la remoción al pasar de concentración B a A, operando con 14 bar de PTM ( $p=0,031$ ) y un aumento significativo en la remoción operando con 20 bar de PTM ( $p=0,014$ ). En el resto de las PTM evaluadas no se observó diferencias estadísticamente importantes al pasar de concentración B a concentración A.

En el caso del  $\text{NO}_3^-$ , el promedio de remoción en concentración B fue de 36,6%. Por su lado, en concentración A el promedio fue de 45,1%. La mayor remoción en concentración B se registró a 15 bar, con un 46,7%, mientras que en concentración A, se obtuvo un 51,7%, operando con una PTM=19 bar. Al aplicar el análisis de varianza y el test de Tukey entre la  $\text{RNO}_3^-$  a concentración B y A, por cada PTM de operación, se observó una disminución significativa en la remoción al pasar de concentración B a A, operando con 6 bar de PTM ( $p=0,008$ ), al igual que a 10 bar ( $p=0,036$ ), 19 bar ( $p=0,016$ ) y 30 bar de PTM ( $p=0,005$ ). En el resto de las PTM evaluadas no se observó diferencias estadísticamente importantes al pasar de concentración B a concentración A.

El análisis estadístico contempló la búsqueda de diferencias significativas en la remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , comparando entre concentraciones (B y A) y entre PTM. Además, comparaciones entre la remoción de cada ion por separado y en conjunto (con el resto de los iones estudiados) en función de la PTM ambas concentraciones (Anexo 9.2.2).

En la Tabla 14 se puede apreciar un resumen de la experiencia considerando la remoción de los iones en la solución y el pH de la muestra (permeado).

Tabla 14. Porcentaje de remoción (R) en agua Soft, concentración B y A. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba.

	B			A		
	pH	R $\text{NO}_2^-$	R $\text{NO}_3^-$	pH	R $\text{NO}_2^-$	R $\text{NO}_3^-$
Mínimo	6,7	25,7	21,6	6,7	32	37,3
Máximo	8,4	64,1	46,7	7,7	62,7	51,7
Promedio	7,3	52,8	36,6	6,9	52,8	45,1
± SD	0,6	12	8,1	0,3	9,7	5,6

### 5.4.3. Interacción con otros iones en agua “Soft”

En esta etapa, al utilizar agua dulce constituida en laboratorio, con una dureza determinada (Tabla 15), el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  ahora interactúan con otros iones en la misma solución. Al operar con concentración B (Fig. 18A) se puede apreciar que los aniones de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  poseen el menor porcentaje de remoción promedio, con un 53% un 37%, mientras que el  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  se sitúan sobre el 90%, mientras que el  $\text{Na}^+$  obtiene un 77% de remoción promedio. Una situación similar ocurre en concentración A (Fig. 18B), siendo el grupo de los aniones donde se presentó menor R, con un 53% para el  $\text{NO}_2^-$  y un 45% para el  $\text{NO}_3^-$ . En este caso, sólo el  $\text{SO}_4^{-2}$  superó el 90% de remoción promedio, mientras que el  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  disminuyeron hasta un 79% y 75%, respectivamente.

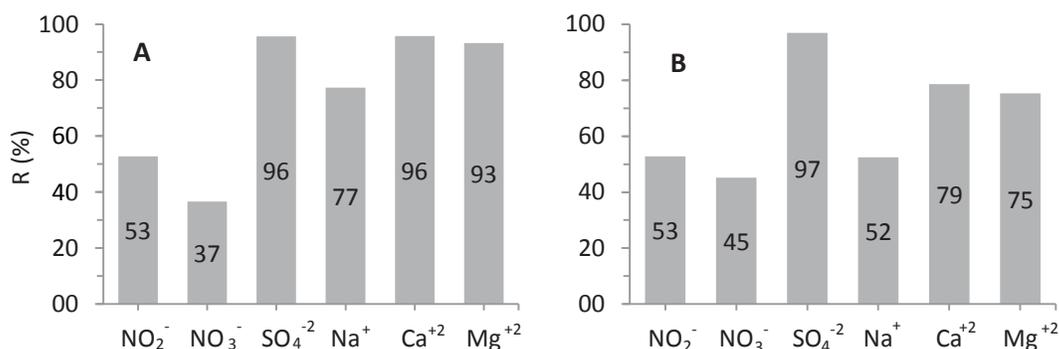


Fig. 18. Comparación entre el porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Soft, concentración B (A) y A (B). Etapa II.

El análisis estadístico contempló la comparación en detalle de cada ion por separado en función de la PTM y en ambas concentraciones (Anexo 9.2.3 y 9.2.4). Además, se evaluó la remoción de todos los iones en estudio a la vez, comparando entre concentración B y A, por cada PTM de operación (Anexo 9.2.5).

Tabla 15. Valores de dureza y alcalinidad promedio ( $\pm$ SD) Etapa II, expresados como mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

Concentración	Dureza total	Dureza $\text{Ca}^{+2}$	Alcalinidad
B	43,7 $\pm$ 0,5	17,5 $\pm$ 1,0	47,3 $\pm$ 9,8
A	44,3 $\pm$ 2,4	18,0 $\pm$ 1,2	45,1 $\pm$ 7,0

## 5.5. Etapa III. Experiencias en agua dulce estándar “Hard”

### 5.5.1. Determinación del flux de permeado en concentración B y A de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$

Al comparar el flux entre concentraciones y a cada PTM de operación se puede observar que en general los mayores flux se registran en concentración A (Fig. 19). Se encontró diferencias significativas entre los flux a todas las PTM de operación, excepto a los 30 bar (0,394). Tampoco se observan diferencias significativas dentro de los grupos, es decir, a cada PTM de operación (Anexo 9.3.1).

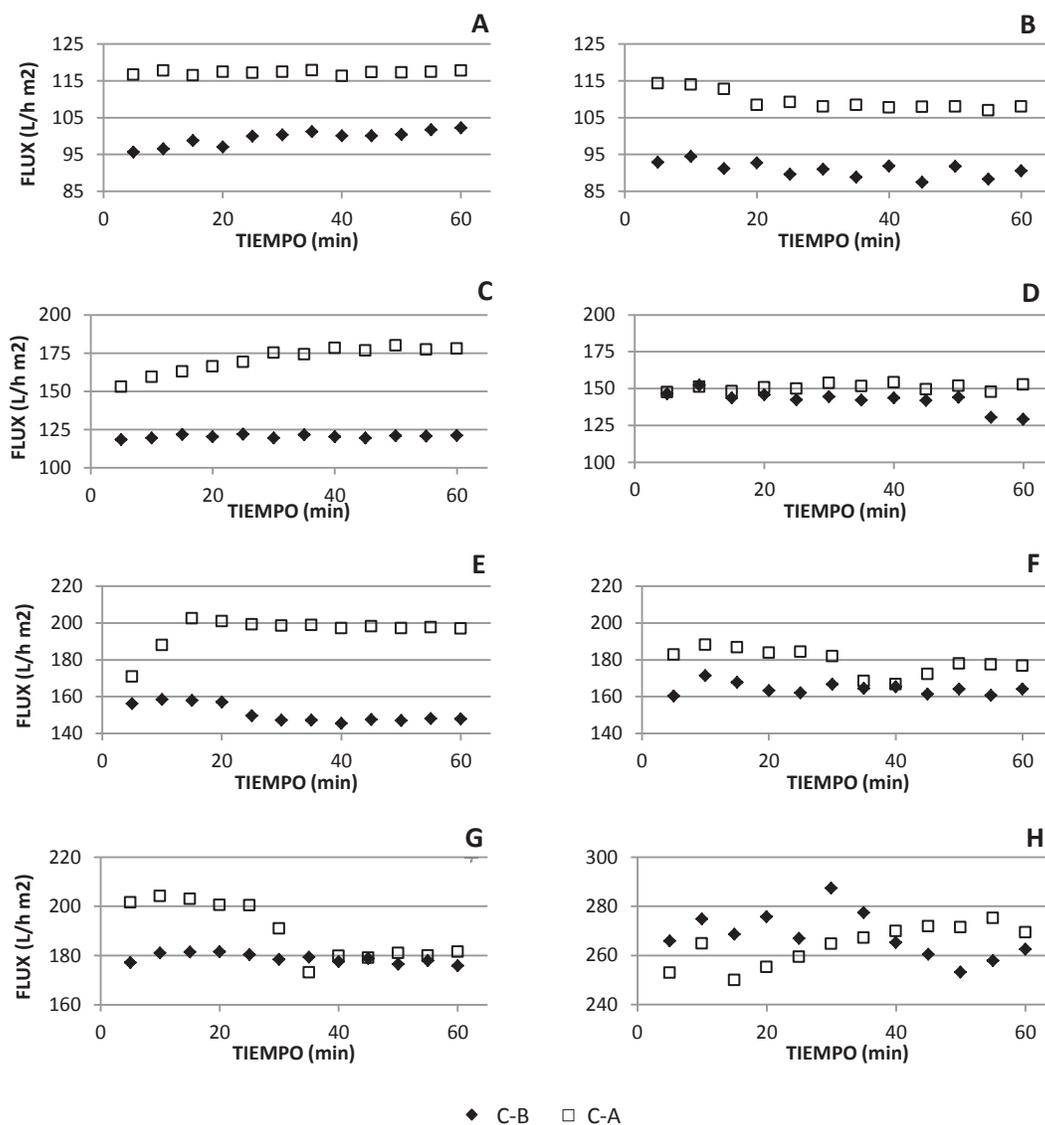


Fig. 19. Flux de permeado en concentración baja (C-B) y alta (C-A) de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  a PTM igual a 6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.

En cuanto a los flux promedio de permeado entre ambas concentraciones y aniones (Tabla 16), el mayor flux promedio corresponde a 269,2 (L/h m<sup>2</sup>), a una PTM=30 bar y en concentración A, mientras que el menor flux fue 48,8 (L/h m<sup>2</sup>) y se presentó operando a 6 bar, en concentración B.

Tabla 16. Comparación entre valores de flux promedio ( $\pm$ SD) de permeado (L/h m<sup>2</sup>) en ambas concentraciones. Etapa II.

PTM (bar)	B		A	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
6	48,8	$\pm$ 1,1	120,6	$\pm$ 1,2
10	88,9	$\pm$ 1,8	107,4	$\pm$ 3,4
14	118,0	$\pm$ 1,4	143,5	$\pm$ 3,3
15	134,9	$\pm$ 2,4	164,5	$\pm$ 5,0
17	149,2	$\pm$ 3,6	181,2	$\pm$ 4,5
19	168,7	$\pm$ 4,0	185,0	$\pm$ 0,6
20	189,5	$\pm$ 17,6	208,7	$\pm$ 4,2
30	261,7	$\pm$ 12,2	269,2	$\pm$ 26,6

### 5.5.2. Determinación de R NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y R NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en concentración B y A

A través de la Fig. 20, se observa el porcentaje de remoción (R) de los aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y R NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ambos compuestos en solución de concentración B, en un rango de PTM de 6 a 30 bar.

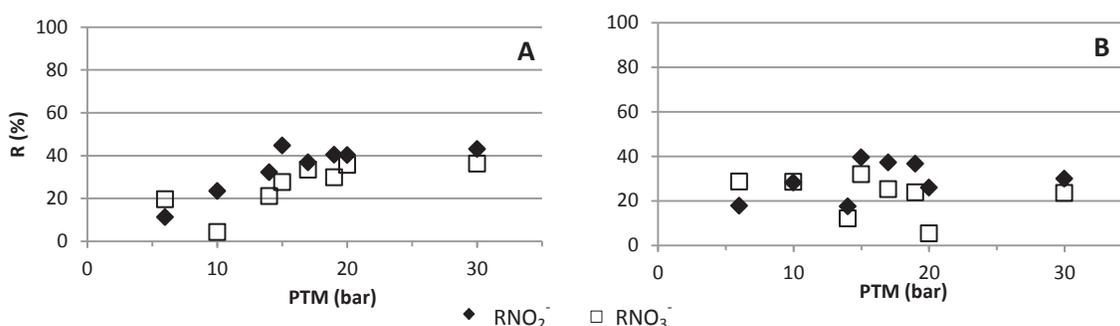


Fig. 20. Porcentaje de remoción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en concentración B (A) y A (B), Etapa III.

Operando en concentración B, el promedio de R NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fue de 34%, mientras que en concentración A se registró un 29%. La mayor remoción de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se observó a 15 bar, con un 44,7%, en concentración B, mientras que a concentración A la remoción más importante se observó a 15 bar, con un 39,4%. Al aplicar el análisis de varianza y el test de Tukey

entre la remoción de  $\text{NO}_2^-$  a concentración B y A, por cada PTM de operación, se observó un aumento significativo en la remoción al pasar de concentración B a A, operando con 14 bar de PTM ( $p=0,005$ ), 20 bar ( $p=0,029$ ) y 30 bar de PTM ( $p=0,037$ ). En el resto de las PTM evaluadas no se observó diferencias estadísticamente importantes al pasar de concentración B a concentración A.

En el caso del  $\text{NO}_3^-$ , el promedio de  $R \text{ NO}_3^-$  fue de 25,9%, mientras que en concentración A se registró un 22,3%. La mayor remoción en concentración B se registró a 30 bar, con un 36,1%, mientras que en concentración A, se obtuvo un 31,9%, operando con una PTM=15 bar. Al aplicar el análisis de varianza y el test de Tukey entre la  $R\text{NO}_3^-$  a concentración B y A, por cada PTM de operación, se observó una disminución significativa en la remoción al pasar de concentración B a A, operando con 10 bar de PTM ( $p=0,021$ ). Por otra parte, se observó un aumento significativo al pasar de concentración B a A, operando a 19 bar ( $p=0,036$ ), 20 bar ( $p=0,001$ ) y 30 bar de PTM ( $p=0,014$ ). En el resto de las PTM evaluadas no se observó diferencias estadísticamente importantes al pasar de concentración B a concentración A.

Para esta etapa, también se realizó un análisis estadístico que contempló el mismo tratamiento realizado en la etapa anterior (Anexo 9.3.2).

En la Tabla 17 se puede apreciar un resumen de la experiencia considerando la remoción de los iones en la solución y el pH de la muestra (permeado).

Tabla 17. Porcentaje de remoción (R) en agua Hard, concentración B y A. Además, se aprecia el pH de operación en cada prueba.

	B			A		
	pH	$R \text{ NO}_2^-$	$R \text{ NO}_3^-$	pH	$R \text{ NO}_2^-$	$R \text{ NO}_3^-$
Mínimo	7,3	11,2	4,3	7,2	17,4	5,3
Máximo	8,2	44,7	36,1	8,0	39,4	31,9
Promedio	7,2	34	25,9	7,3	29,0	22,3
( $\pm$ SD)	0,3	11,4	10,7	0,3	8,5	9,1

### 5.5.3. Interacción con otros iones en agua “Hard”

En esta etapa, al utilizar agua dulce constituida en laboratorio, con una dureza determinada (Tabla 18) el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  ahora interactúan con otros iones en la misma solución. Al operar con concentración B (Fig. 21A) se puede apreciar que los aniones de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  poseen el menor porcentaje de remoción promedio, con un 34% un 26%, mientras que el  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  se sitúan sobre el 90%, mientras que el  $\text{Na}^+$  obtiene un 82% de remoción promedio. Una situación similar ocurre en concentración A (Fig. 21B), siendo el grupo de los aniones donde se presentó menor R, con un 29% para el  $\text{NO}_2^-$  y un 22% para el  $\text{NO}_3^-$ . En este caso, sólo el  $\text{SO}_4^{-2}$  superó el 90% de remoción promedio, mientras que el  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  disminuyeron hasta un 81% y 82%, respectivamente.

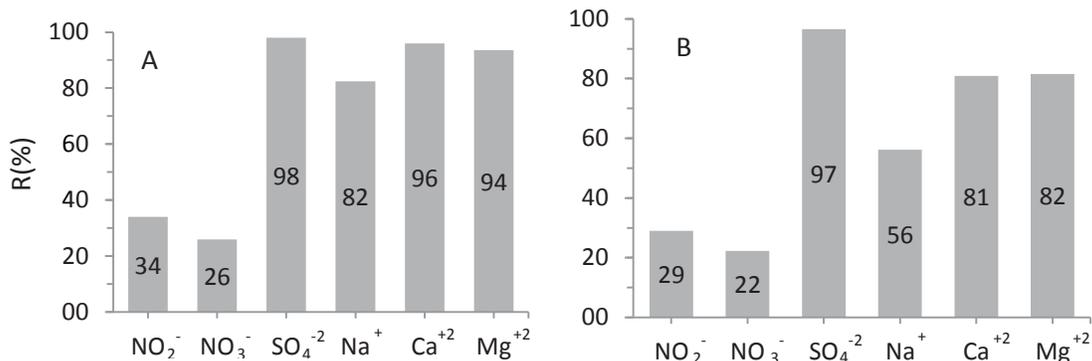


Fig. 21. Comparación entre el porcentaje de remoción promedio de aniones y cationes en agua Hard, concentración B (A) y A (B).

El análisis estadístico contempló la comparación en detalle de cada ion por separado en función de la PTM y en ambas concentraciones (Anexo 9.3.3 y 9.3.4). Además, se evaluó la remoción de todos los iones en estudio a la vez, comparando entre concentración B y A, por cada PTM de operación (Anexo 9.3.5).

Tabla 18. Valores de dureza y alcalinidad promedio ( $\pm$ SD) etapa III, expresados como mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

Concentración	Dureza total	Dureza $\text{Ca}^{+2}$	Alcalinidad
B	166,6 $\pm$ 24,0	75,4 $\pm$ 12,6	117,9 $\pm$ 7,3
A	178,0 $\pm$ 7,6	74,4 $\pm$ 21,4	126,0 $\pm$ 18,3

## 5.6. Otros parámetros de exclusión

Se tomaron tres parámetros relacionados a las características físicas de los iones estudiados (Tabla 5): peso molecular (MW), radio de Stoke (Rs) y la valencia. Para las estimaciones siguientes se consideró los resultados obtenidos a PTM=19 bar para la etapa I y PTM=17 bar para las etapas II y III.

En solución Modelo se puede observar que especies de mayor MW obtienen un mayor porcentaje de remoción (R), los cuales corresponden al  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , siendo este último el que posee mayor MW y coincide con el mayor R (Fig.22A y B). El  $\text{RNa}^+$  posee menor MW que los aniones que lo acompañan en la solución de alimentación. La tendencia se mantiene en ambas concentraciones, baja (B) y alta (A). Por otra parte, se realizó una comparación similar, pero esta vez en función Rs. Se puede observar que la tendencia se mantiene, ya que el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  cuentan con mayor Rs que el  $\text{Na}^+$ , especialmente el  $\text{NO}_3^-$ , en ambas concentraciones (Fig. 22C y D). Para esta etapa no se consideró la valencia, ya que todas las especies presentan valencia de la misma magnitud. Los marcadores de la misma forma, pero distinto color, representan el par de iones presentes en la solución.

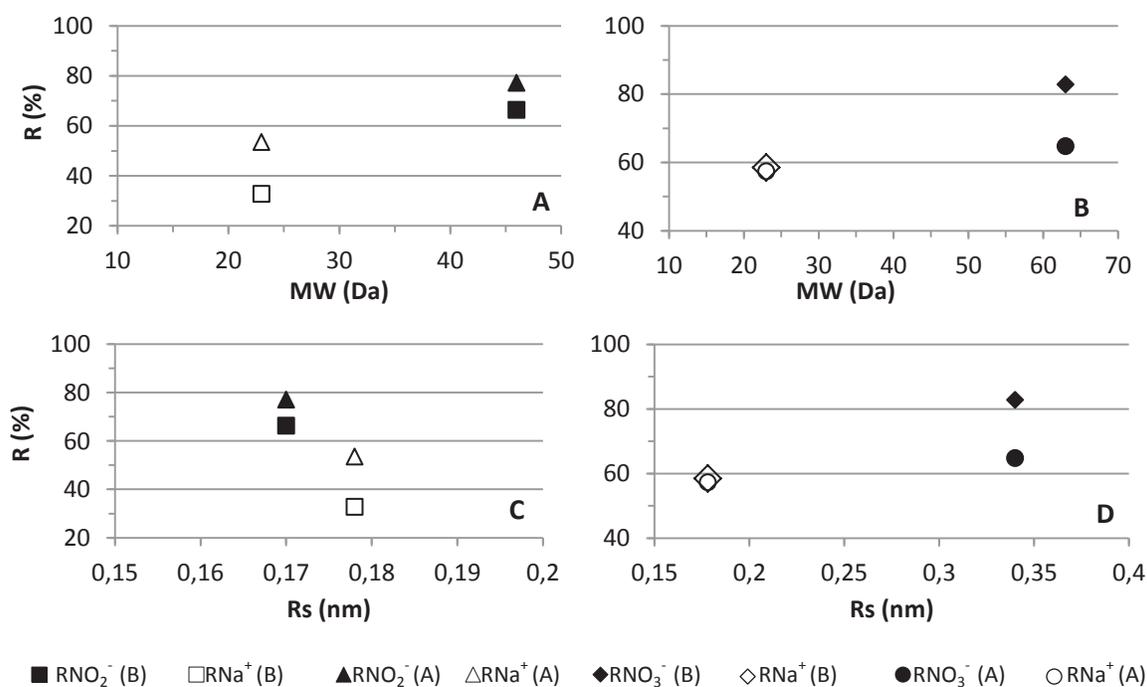


Fig. 22. Porcentaje de remoción promedio de  $\text{NO}_2^-$  (A) y  $\text{NO}_3^-$  (B) en función del peso molecular (MW) y el radio hidratado (Rs) (C) y (D), respectivamente. Cada anión acompañado de su par iónico ( $\text{Na}^+$ ). Etapa I.

En la etapa II, se puede observar que la especie de mayor MW ( $\text{SO}_4^{-2}=96$  Da) obtiene el mayor porcentaje de remoción. Los iones que lo siguen en MW son el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , con 46 Da y 94 Da, respectivamente, sin embargo, estos aniones presentan el menor R en ambas concentraciones. Por otra parte, los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  poseen un menor MW (40 Da y 24 Da, respectivamente) que los aniones recién mencionados, pero presentan un R significativamente mayor. Una situación similar se aprecia para el caso del  $\text{Na}^+$ , aunque MW es igual a 23 Da, presenta una alta remoción ( $R=82,9\%$ ) (Fig. 23A y B). Considerando el Rs como referencia, la mayor remoción se aprecia en iones con un Rs entre 0,25 nm y 0,3 nm, lo cual corresponde a los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  y el anión  $\text{SO}_4^{-2}$ . La especie con mayor Rs corresponde al  $\text{NO}_3^-$  ( $R_s=0,34$  nm), sin embargo, este anión presenta el menor R y en ambas concentraciones (Fig. 23C y D). Para el caso de la valencia de los iones, se nota una clara tendencia en ambas concentraciones, donde a mayor magnitud de la valencia mayor es el rechazo y por ende la remoción de esos iones (Fig. 23C y D).

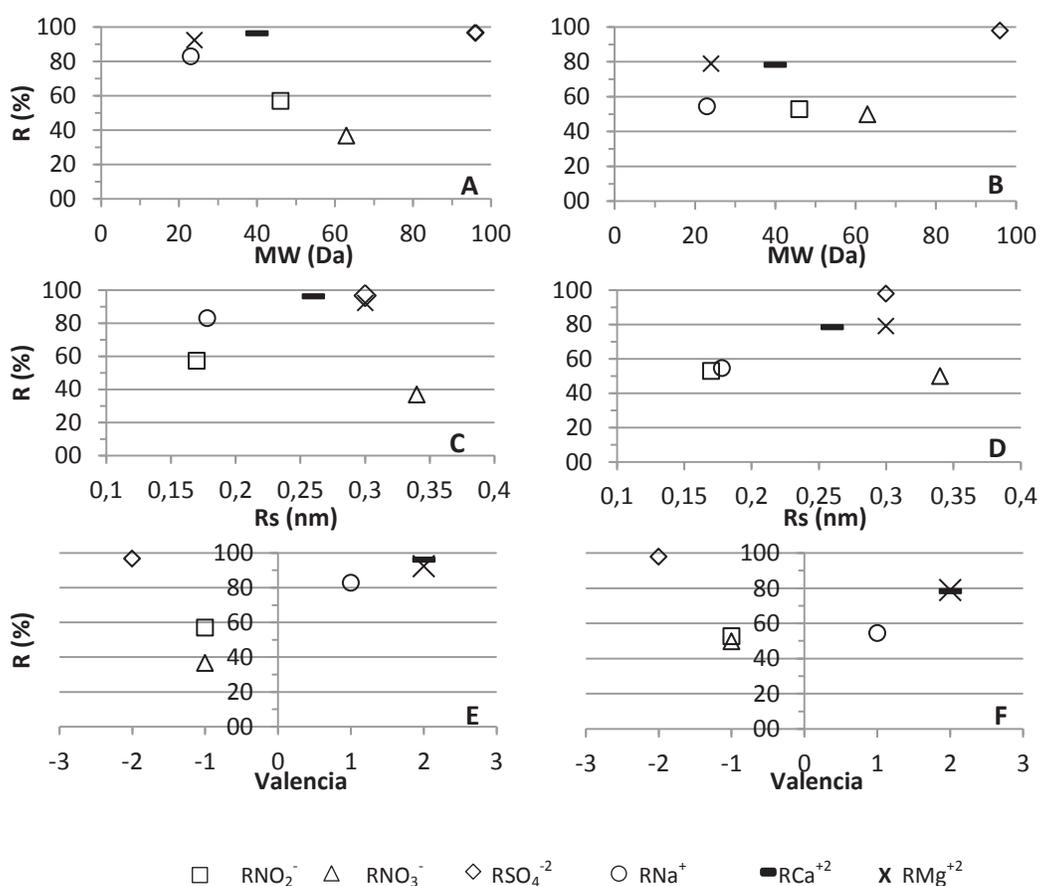


Fig. 23. R promedio de aniones y cationes en función de: peso molecular (MW) en concentración B (A) y A (B); radio hidratado (Rs) concentración A (C) y B (D); valencia en concentración B (E) y A (F). Etapa II.

En la etapa III, se puede observar que la especie de mayor MW ( $\text{SO}_4^{-2}=96$  Da) obtiene el mayor porcentaje de remoción. Los iones que lo siguen en MW son el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , sin embargo, estos aniones presentan el menor R en ambas concentraciones. Por otra parte, los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  poseen un menor MW (40 Da y 24 Da, respectivamente) que los aniones recién mencionados, pero presentan un R significativamente mayor. Una situación similar se aprecia para el caso del  $\text{Na}^+$ , aunque su MW=23 Da, presenta una alta remoción ( $R=86,1\%$ ) (Fig. 24A y B). En el caso del Rs (Fig. 24C y D) y la valencia (Fig. 24E y F) se aprecian las mismas tendencias que en la etapa II.

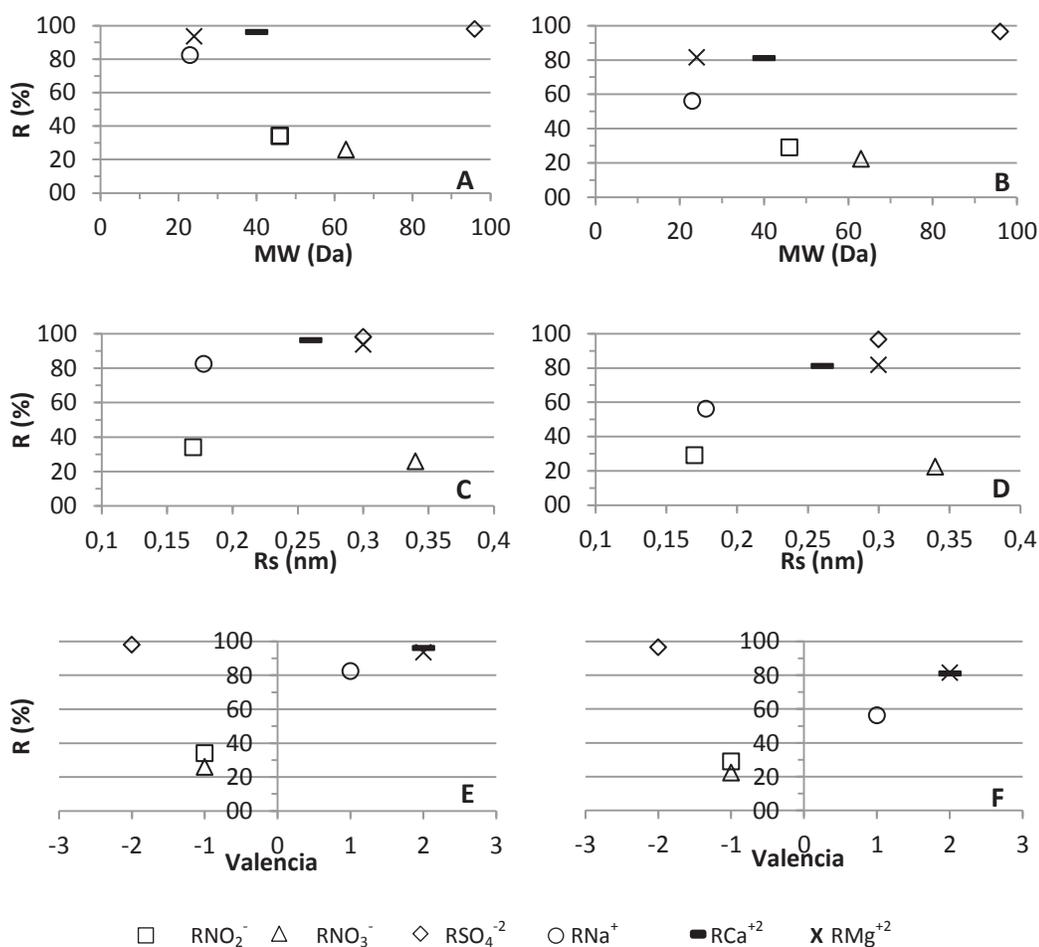


Fig. 24. R promedio de aniones y cationes en función de: peso molecular (MW) en concentración B (A) y A (B); radio hidratado (Rs) concentración A (C) y B (D); valencia en concentración B (E) y B (F). Etapa III.

## 5.7. Indicadores de rendimiento

Para realizar una evaluación sobre la posible implementación de la membrana NF270 operando en agua dulce, se calculó los indicadores de rendimiento descritos en la metodología. Para esto, se utilizó la PTM como criterio referencial, es decir, se consideró una presión media para cada prueba, 19 bar para la Etapa I y 17 bar para la Etapa II y III. Además, se consideró el flux y el porcentaje de remoción promedio (R) que se registró en dicha PTM. Los cálculos se realizaron considerando un flujo volumétrico de 2.000 L/h, característico de un hatchery de peces, para cada tipo de agua utilizado a lo largo de la experiencia

Tabla 19. Indicadores de rendimiento para la remoción del  $\text{NO}_2^-$ .

Membrana NF270	Agua	$\text{NO}_2^-$						
		Concentración Inicial (mg/L)	PTM (BAR)	Flux (L/h m <sup>2</sup> )	R (%)	Am (m <sup>2</sup> )	MR (mg/día)	MR <sub>A</sub> (mg/m <sup>2</sup> día)
1	M-B	0,5	19	227,7	67,8	8,8	3,5	0,4
	M-A	3,5	19	242,4	84,7	8,3	19,8	2,4
2	S-B	0,5	17	150,9	57,1	13,3	4,2	0,3
3	S-A	3,5	17	195,5	52,8	10,2	31,8	3,1
4	H-B	0,5	17	149,2	36,8	13,4	6,5	0,5
5	H-A	3,5	17	181,2	37,1	11,0	45,3	4,1

M: agua Modelo, S: agua Soft, B: concentración baja, A: concentración alta, Am: área requerida de membrana, MR: masa removida, MR<sub>A</sub>: masa removida por unidad de superficie.

Tabla 20. Indicadores de rendimiento para la remoción del  $\text{NO}_3^-$ .

Membrana NF270	Agua	$\text{NO}_3^-$						
		Concentración Inicial (mg/L)	PTM (BAR)	Flux (L/h m <sup>2</sup> )	R (%)	Am (m <sup>2</sup> )	MR (mg/día)	MR <sub>A</sub> (mg/m <sup>2</sup> día)
1	M-B	5	19	224,4	96,4	8,9	24,9	2,8
	M-A	150	19	222,2	74,6	9,0	965,1	107,2
2	S-B	5	17	150,9	36,8	13,3	65,2	4,9
3	S-A	150	17	195,5	37,1	10,2	1938,6	189,5
4	H-B	5	17	149,2	33,4	13,4	71,8	5,4
5	H-A	150	17	181,2	25,1	11,0	2863,2	259,4

M: agua Modelo, S: agua Soft, B: concentración baja, A: concentración alta, Am: área requerida de membrana, MR: masa removida, MR<sub>A</sub>: masa removida por unidad de superficie.

## 6. DISCUSIÓN

### 6.1. Etapa I

Durante esta etapa, se generó soluciones compuestas por agua desionizada y sal de  $\text{NaNO}_2$ , en concentración baja (B) y concentración alta (A). También, se trabajó con soluciones de agua desionizada y sal de  $\text{NaNO}_3$  en ambas concentraciones. En ambos casos el objetivo principal fue determinar el porcentaje de remoción (R) de los aniones y determinar el flux de operación.

El R se determinó para ambos iones presentes en cada tipo de solución, es decir, por un lado el  $\text{NO}_2^-$  y por otro el  $\text{NO}_3^-$ , ambos acompañados por el catión  $\text{Na}^+$ . La secuencia del porcentaje de remoción para el caso del  $\text{NO}_2^-$  en concentración B fue:  $R \text{NO}_2^- > R \text{Na}^+$ . La misma secuencia se presentó para el caso en concentración A, pero con una menor remoción en comparación al  $R \text{NO}_2^-$ . La misma situación se observó en la experiencia con  $\text{NaNO}_3$ . El anión  $\text{NO}_3^-$  también presenta una remoción mayor al del ion  $\text{Na}^+$ .

Los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de aniones en agua Modelo se pueden explicar por la repulsión eléctrica entre la carga de la capa activa de la membrana y la carga del anión, ya que la capa activa es altamente negativa en el pH de operación, los que fluctuaron de 7,6 a 8,8. Sin embargo, de acuerdo al efecto Donnan, se infiere la formación de una capa de cationes de  $\text{Na}^+$  sobre la capa activa (contra iones), mientras que los aniones (co-iones) serían atraídos por esta capa de contra iones, por lo que se genera el permeado de los aniones ayudado por el flux de la corriente de alimentación y el rechazo de otros contra-iones. Lo anterior explicaría los mejores resultados de remoción en concentración B de aniones, aunque esta diferencia no es significativa. Esto coincide con Wang et al. (2005), el cual sostiene y confirma la alta influencia del efecto de Donnan en soluciones simples de una sal, donde no existe alta presencia de aniones o cationes. Cancino-Madariaga et al. (2011) también obtiene niveles alto de remoción al realizar experiencias de NF y solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , obteniendo mejores resultados a pH 7 que a pH 5, explicando esta situación debido a que el poro de la membrana crece a pH altos, permitiendo la permeación de  $\text{NH}_4^+$ , lo que concuerda con Mäntäri et al. (2006). Por otra parte, de acuerdo a Yaroushchuk (2001), se presentaría un efecto dieléctrico debido al momento dipolar del agua, orientando su parte polar hacia la pared del poro, por lo que la

parte apolar se orienta hacia fuera de él, favoreciendo la formación de una capa aniónica sobre la superficie del poro y así potenciando la exclusión de co-iones. Por otra parte, el mismo autor sostiene que las membranas poliméricas poseen una menor constante dieléctrica que el agua, por lo que los iones, independiente de su carga, generan una fuerza de igual carga y magnitud, con la cual pierden el agua de solvatación y de lo cual resultaría su exclusión. La situación anterior es apoyada por Vezzani & Bandini (2002).

Bruni & Bandini (2007) generan soluciones asimétricas de  $\text{CaCl}_2$  (1:2) similar a las utilizadas en este estudio ( $\text{NaNO}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ ). Los autores mencionados infieren que en este tipo de sales se produciría un fuerte efecto de unión de contra iones sobre todo en baja concentración ( $5 \text{ mol/m}^3$ ) generando una fuerte capa de contra iones sobre la superficie de la membrana, capa que sería capaz de cambiar la carga superficial de la capa activa, lo que pronunciaría el rechazo de contra-iones (en función de la nueva carga de la membrana) por lo que ahora los contra iones corresponderían a los aniones y en consecuencia se produciría un aumento en el rechazo de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, existen los autores (Yaroushchuk, 2001; Van der Bruggen et al., 1999, Bouranene, 2009) que coinciden en que la concentración influye en las secuencias de rechazo, ya que se ha observado una disminución en la remoción con el aumento de la concentración, lo que concuerda con lo observado con el promedio de  $\text{RNO}_3^-$ , observándose una disminución significativa pasando de concentración B a A.

En cuanto a los efectos de exclusión relacionados a la forma/estructura se considera que no son los principales causantes de la remoción, ya que según Van der Bruggen et al. (1999), estos efectos se aprecian de mejor manera en solutos no cargados, el cual no es el caso. No obstante, al evaluar la remoción en función del MW, se aprecia que las especies de mayor MW obtuvieron el mayor porcentaje de remoción, como lo fue en el caso del  $\text{NO}_3^-$  (en solución con  $\text{Na}^+$ ). Al realizar el mismo ejercicio para el caso del  $\text{NO}_2^-$ , también se aprecia un mayor R en comparación al promedio de  $\text{R Na}^+$ . Por otra parte, al comparar el R en función del  $R_s$  (o radio hidratado) también se cumple que a mayor  $R_s$  se produce el mayor rechazo, como es el caso de la solución que contiene  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , donde el primero posee un  $R_s=0,178 \text{ nm}$ , significativamente menor al del  $\text{NO}_3^-$  ( $0,34 \text{ nm}$ ). Un caso especial se presenta en la solución de  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_2^-$ , ya que el segundo posee un  $R_s=0,17 \text{ nm}$ ,

ligeramente menor al del ion sodio, pero presenta un promedio de remoción significativamente mayor, en comparación al catión.

El flux promedio de esta etapa fue de aproximadamente 223 (L/h m<sup>2</sup>), operando con PTM de 6 bar a 30 bar, lo que se observa superior a lo obtenido por autores como Mänttari et al. (2004) y Cancino-Madariaga et al. (2011), con 186,5 (L/h m<sup>2</sup>) a PTM=18 bar y 125 (L/h m<sup>2</sup>) a 8 bar, respectivamente y utilizando la membrana NF270. Lo anterior se puede atribuir a que es una membrana altamente hidrofílica, propiedad basada en los materiales de construcción de la membrana, amina polipiperacina en este caso, material altamente polar debido a los grupos funcionales de cetonas, ácidos carboxílicos y aminas que contiene la polipiperacina (Hurtado, 2010). Existen algunos factores de tipo operacional que pueden ayudar a comprender los altos valores de flux obtenidos. Uno corresponde al hecho de operar a pH 7 o superior, ya que a estos niveles de basicidad el tamaño del poro aumentaría (Mänttari et al, 2006), lo que permitiría una mayor permeabilidad. Por otra parte, la membrana utilizada en esta etapa presentó una muy baja resistencia  $R_M=2,41 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ , en comparación con otros autores, como Hilal et al. (2008), él que registra una  $R_M=1,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  o en Cancino-Madariaga et al. (2011), donde se registró una  $R_M=2,58 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Los mismos autores coinciden en que a una mayor resistencia se produce un menor flux de permeación.

En cuanto a la presión de operación, se pudo observar una tendencia inversamente proporcional, es decir que al aumentar la presión, pasando de 6 bar a 19 bar y 30 bar, disminuye el porcentaje de remoción en ambas sales y concentraciones. Lo anteriormente descrito también fue reportado por Pontalier et al., (1999), Paugam et al., (2004) y Cancino-Madariaga et al. (2011), donde mencionan que este incremento del rechazo con la presión, se debe a que los solutos son retenidos por las fuerzas superficiales y estas fuerzas son independientes de la presión aplicada, sin embargo las fuerzas de superficie pueden ser insignificantes hasta un valor límite de presión, momento en el cual las distintas fuerzas electroquímicas que permiten la exclusión son superadas por la energía de la PTM.

## 6.2. Etapa II y III

En esta etapa se produce una situación particular, ya que en la misma solución se encuentran diluidos varios y distintos tipos de iones, lo que no se aprecia en ningún documento científico revisado, por lo menos a esta magnitud. Se encontró una publicación en la cual se evalúan soluciones multi iónicas de 3 y 4 iones (Bouranene et al., 2009), mientras que en este trabajo se consideran 6 iones de interés en dos concentraciones, lo que hace dificultoso explicar con exactitud los fenómenos que determinan la exclusión.

La secuencia de rechazo en la etapa II, a concentración B, fue:  $R \text{SO}_4^{-2} > R \text{Ca}^{+2} > R \text{Mg}^{+2} > R \text{Na}^+ > R \text{NO}_2^- > R \text{NO}_3^-$ . En este caso, se aprecia una reducción importante en el porcentaje de remoción de los aniones en estudio en comparación a la etapa I, no superando el 53% en el caso del  $\text{NO}_2^-$  y el 37% para el  $\text{NO}_3^-$ . Para la etapa III, en concentración B se presentó la secuencia de retención:  $R \text{SO}_4^{-2} > R \text{Ca}^{+2} > R \text{Mg}^{+2} > R \text{Na}^+ > R \text{NO}_2^- > R \text{NO}_3^-$ . Para el caso anterior también se presentó disminución importante en el R de ambos aniones con respecto a la etapa I.

La secuencia de rechazo en la etapa II, a concentración A, fue:  $R \text{SO}_4^{-2} > R \text{Mg}^{+2} > R \text{Ca}^{+2} > R \text{Na}^+ > R \text{NO}_2^- > R \text{NO}_3^-$ . En este caso, también se aprecia una reducción significativa en el porcentaje de remoción, no superando el 53% en el caso del  $\text{NO}_2^-$  y el 45% para el  $\text{NO}_3^-$ . Para la etapa III, en concentración B se presentó la secuencia de retención:  $R \text{SO}_4^{-2} > R \text{Ca}^{+2} > R \text{Mg}^{+2} > R \text{NO}_2^- > R \text{Na}^+ > R \text{NO}_3^-$ .

A pesar de que la cantidad de iones en la solución pueden crear interferencias en los resultados, es posible encontrar algunas respuestas y tendencias que coinciden con lo revisado durante la etapa de investigación.

En términos simples y considerando los efectos de exclusión por carga, al operar con este tipo de soluciones (multi-iónicas) se produce una superposición entre el efecto Donnan y dieléctrico. En concordancia con Yaroshchuk (2001), al estar presente una capa activa con carga determinada (muy negativa en el pH de operación) se genera una fuerte atracción de contra iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ), al punto de cambiar la carga superficial de la membrana, fenómeno que se potenciaría con el aumento en la concentración (cantidad) de contra iones en la solución. Al formarse una fuerte capa de carga positiva se produce la

atracción de co-iones ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ), los que al ser atraídos hacia la membrana pueden ser dirigidos hacia los poros a través del flux y por el hecho que el poro presentaría la misma carga e intensidad de carga que la capa activa de la membrana, resultando en el permeado de los co-iones. A este efecto se le debe sumar el componente de exclusión dieléctrica, ya que los iones generarían una carga de mismo signo y magnitud al encontrarse en contacto con la fase membrana/solución, donde existen diferencias de constantes eléctricas. Esta situación genera que el ion se desprenda de su “camisa” de agua y se produce la repulsión de este hacia fuera del poro. Debido a esto, sería necesario determinar la constante dieléctrica de la solución que enfrenta la capa activa (alimentación) y del material de la capa activa (Bouranene et al., 2009).

Sin embargo, existe una situación que no concuerda con lo expresado en el párrafo anterior, ya que el anión  $\text{SO}_4^{-2}$  posee los más altos niveles de rechazo tanto en la Etapa II como en la III, totalmente en contraposición con lo que ocurre con el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Esta situación concuerda con los resultados de Santafé-Moros & Gozávez-Zafrilla (2010) y posiblemente es atribuible a otros parámetros que también influenciarían la exclusión de iones. En este sentido, el  $\text{SO}_4^{-2}$  posee tres características que lo diferencian notablemente del resto de los solutos, este posee el mayor peso molecular (MW=96 Da), además, representa el co-ion con mayor valencia (-2) y  $R_s$  (0,3 nm). En cuanto a la valencia, la literatura coincide en que a una mayor valencia de co-ion el rechazo de estos se incrementa, mientras que a una mayor carga de contra ion decrece el rechazo de co-iones, lo que explicaría la alta permeación de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , considerando la fuerte capa de contra iones con valencia (+2), como lo son el  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ . Además, estos efectos se potencian al aumentar la concentración, sobre todo si la concentración de contra iones es mayor muy mayor a la de co-iones, como lo sucede en este estudio (Van der Bruggen et al., 1999; Yaroushchuk, 2001; Vezzani & Bandini, 2002; Wang et al., 2005).

Otra situación que llama la atención fue el caso del  $\text{NO}_3^-$ , ya que en estas etapas siempre resultó con el menor porcentaje promedio de remoción, aunque posee la misma valencia que el  $\text{NO}_2^-$ , pero con un  $R_s$  1,8 veces mayor. Una explicación para este hecho puede ser por el mismo hecho de presentarse en gran concentración, sobre todo en la Etapa III a concentración A. Con respecto a lo anterior, al tener un aumento de esta magnitud en

la concentración de  $\text{Na}^+$  produciría un acumulamiento de estos iones en los grupos funcionales negativos, lo que genera que el efecto de sitio de unión de contra ion aumente, en consecuencias se potencia también el permeado de co-iones. Además, el  $\text{NO}_2^-$  posee un MW menor al del  $\text{NO}_3^-$ , con 46 Da y 63 Da, respectivamente. Lo señalado en este párrafo concuerda con los resultados obtenidos y citados en el trabajo de Santafé-Moros & Gozávez-Zafrilla (2010)

El flux promedio de la Etapa II y III fueron de  $148 \text{ L/h m}^2$  y  $172 \text{ L/h m}^2$ , respectivamente y a  $\text{PTM}=17 \text{ bar}$ . Lo cual representa una disminución significativa con respecto al promedio obtenido en la Etapa I, es decir, entre  $50\text{-}80 \text{ L/h m}^2$ . Estos resultados están más cerca de lo revisado en los trabajos de Mänttari et al. (2004) y Cancino-Madariaga et al. (2011), con  $186,5 \text{ (L/h m}^2\text{)}$  a  $\text{PTM}=18 \text{ bar}$  y  $125 \text{ (L/h m}^2\text{)}$  a  $8 \text{ bar}$ , respectivamente y utilizando la membrana NF270. Lo anterior aún se puede considerar como flux altos y al igual que en la Etapa I, el flux promedio obtenido se puede atribuir a que es un membrana altamente hidrofílica, propiedad basada en los materiales de construcción de la membrana, amina polipiperacina en este caso, material altamente polar debido a los grupos funcionales de cetonas, ácidos carboxílicos y aminas que contiene la polipiperacina (Hurtado, 2010), además, el operar con pH igual o cercano a 7 (Mänttari et al., 2006).

Por otra parte, las membranas utilizadas en estas etapas presentaron una muy baja resistencia promedio  $R_M=2,73 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  ( $\pm 0,3 \text{ m}^{-1}$ ) en comparación con otros autores, como Hilial et al. (2008), el que registra una  $R_M=1,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  o en Cancino-Madariaga et al. (2011), donde se registró una  $R_M=2,58 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Los mismos autores coinciden en que a una mayor resistencia se produce un menor flux de permeación y al contrario, una baja resistencia genera un mayor flux de permeado. Otro factor que aumenta el flux es la presión de operación, ya que a mayor PTM, mayor flux. Además, un efecto que influye directamente con el flux (también en la remoción o rechazo) es el efecto de concentración de polarización, el cual genera una capa difusa de solutos cercana a la interface membrana/alimentación, es decir, en la doble capa eléctrica. Este efecto es también llamado “screening” o “apantallamiento”, debido a la pantalla que se produce frente a la membrana, lo cual impide el paso normal de los solutos y el flux a través de la membrana, tal como lo

describe y menciona Bouranene et al. (2009). Mulder (1996) y Tang et al. (2005), también sospechan del ensuciamiento como causante de disminución el flux de permeado.

En general, se puede destacar la disminución que se observa al comparar el  $\text{RNO}_2^-$  y  $\text{RNO}_3^-$  pasando de agua Soft a Hard, con diferencias de hasta un 50% en la remoción. Lo anterior hace inferir que la implementación de esta tecnología no sería tan eficiente en centros de cultivo con este tipo de dureza. En este contexto, la mayor cantidad de centros de cultivo en tierra de peces (salmónidos) se encuentra desde la IX Región hacia el sur de Chile, sectores que se caracterizan por aguas blandas o medias (Gutiérrez & Pessot, 2012). Sin embargo, frente a una situación de alta dureza, se considera la posible recirculación del concentrado y no la del permeado, debido a que este último contiene un alto porcentaje de los aniones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , al contrario de lo que sucede con el concentrado, el cual conserva gran proporción del resto de los iones estudiados (al menos el 90%).

Los parámetros de operación buscaban replicar las condiciones de una piscicultura estándar para el cultivo de peces a una escala de laboratorio, por lo que operó con temperatura dentro del rango recomendado para peces (especialmente en la etapa de hatchery) en este caso  $15^\circ\text{C}$ , tal como lo reporta Handeland et al. (2003) y Timmons & Ebeling (2010). Sin embargo, la membrana resiste temperaturas de operación de hasta  $60^\circ\text{C}$ , muy por encima de la temperatura utilizada. Nilson et al. (2008) indica que la membrana NF270 obtiene un mejor desempeño en temperaturas cercanas al máximo de operación.

Por el lado de la PTM, se operó en rango de 6 bar a 30 bar, lo que se encuentra dentro del rango de operación caracterizado por Mänttari et al. (2004) y Tang et al. (2009), para membranas de NF de media-alta presión. Los valores más altos de remoción promedio se registraron con PTM de 14 bar a 20 bar, a excepción de la etapa I, donde los mejores resultados de remoción se obtuvieron a 6 bar, pero significó el menor flux de la prueba.

Un parámetro de operación importante sobre todo para las reacciones de nitrificación es el pH, el cual se mantiene estable a lo largo de todas las experiencias y tampoco registra diferencias significantes entre pruebas. Se logra operar con un pH neutro o cercano a 7, lo que se encuentra dentro de los rangos recomendados para el cultivo.

## 7. CONCLUSIÓN

De acuerdo a lo revisado a lo largo de este trabajo y en consecuencia con los objetivos propuestos, se puede concluir que:

- La determinación del flux de permeado en la etapa I fue posible y su desempeño en el tiempo fue estable tanto operando con solución de  $\text{NO}_2^-$  como en  $\text{NO}_3^-$  y en ambas concentraciones, a excepción de la PTM= 19 bar, donde se registró una disminución significativa en el tiempo, pero sólo de un 6%. En cuanto a la remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , fue posible su caracterización bajo los parámetros de operación establecidos, demostrando que la membrana NF270 es capaz de remover por sobre un 65% de ambos aniones y en ambas concentraciones.
- La determinación del flux de permeado en la etapa II fue posible y su desempeño en el tiempo fue estable tanto operando con solución en concentración B y en A. No se observaron diferencias significativas en el tiempo, a pesar de notarse una tendencia de disminución a lo largo de la prueba. En cuanto a la remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , fue posible comprobar que a pesar de ser compuestos de bajo peso molecular (por debajo MWCO de la membrana) se logra, igualmente, la exclusión de ellos, aparentemente influenciados por el efecto dieléctrico y Donnan, principalmente. En este caso, no se observan diferencias significativas en la remoción a de  $\text{NO}_2^-$ , en cambio, se observa una disminución significativa del 23% en la remoción del  $\text{NO}_3^-$ .
- La determinación del flux de permeado en la etapa III fue posible y su desempeño en el tiempo fue estable tanto operando con solución en concentración B y en A, excepto en la experiencia a PTM=10 bar, donde sí se notó una disminución significativa de un 20%. El resto de las experiencias de la etapa se desarrollaron con un flux estable en el tiempo, es decir, sin presentar diferencias importantes estadísticamente. En cuanto a la remoción de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , fue posible comprobar que es posible remover estos compuestos de bajo peso molecular y a pesar de la condición de concentración y dureza. Sin embargo, esta etapa mostró los niveles más bajos de remoción, mostrando una disminución en la remoción de  $\text{NO}_3^-$  de hasta un 50% en relación al mismo compuesto en la etapa I. En cuanto a la remoción de  $\text{NO}_2^-$  en concentración B, se redujo su remoción en un 45% en relación a la etapa I.

Finalmente, con las consideraciones que se han tomado, se cree posible la implementación de esta tecnología, enfocándola específicamente a la operación en centros de cultivos con tecnología RAS, aunque son necesarios otros tipos de evaluación como la económica y la factibilidad técnica, para tomar una decisión certera en el curso de una evaluación de proyectos. Sin embargo, se estima que los resultados obtenidos a este nivel de investigación ayudan a evaluar la posible implementación de este tipo de membranas

integrándolos de manera total o parcial al sistema de remoción de compuestos nitrogenados de un RAS.

## 8. REFERENCIAS

- Ali, N.,** A. Wahab, A. Jusoh, M.R. Hasan, N. Ghazali & K. Kamaruzaman, 2005. Treatment of aquaculture wastewater using ultralow pressure asymmetric polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 185: 317–326.
- Ballet, G.T.,** A.Hafiane & M. Dhabbi, 2007. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration, *J. Membrane Sci.*, 290: 164-172.
- Bandini, S.,** 2005. Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: theory and application. *J. Membrane Sci.*, 264: 75–86.
- Bodzek M. & K. Konieczny,** 1998. Comparison of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods, *Sep. Purif Techno.*, 14: 69-78.
- Bouranene S.,** P. Fievet & S. Anthony, 2009. Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using esteric, electric and dielectric exclusion model. *Chem. Eng. Sci.*, 64: 3789-3798.
- Bruni L. & Serena Bandini,** 2007. The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 308: 136-151.
- Cancino-Madariaga B.,** C.F. Hurtado & R. Ruby, 2011. Effects of pressure and pH in ammonium retention for nanofiltration and reverseosmosis membranes to be used in recirculation aquaculture systems (RAS). *Aquacult. Eng.*, 45: 103-108.
- Camargo J. & A. Alonso,** 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment, *Environ. Int.*, 32: 831-849.
- Chen, S.,** J. Ling & J.P. Blancheton, 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacult. Eng.*, 34: 179-197.
- Cheryan, M.,** 1998. Ultrafiltración and Microfiltración Handbook. Technomic Publishing Co. Inc., U.S.A., pp. 527.
- Colt, J.,** 2006. Water quality requirements for reuse systems. *Aquacult. Eng.*, 34: 143-156.

- Cuertas, B.E.**,2005. Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. Tesis doctoral de la Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Valencia, España.
- Culp, H. L.**, G.M. Wesner & G.L. Culp, 1978. Handbook of Advanced Waste Water Treatment, 2nd Ed.; Van Nostrand Reinhold Co. New York, pp. 632.
- Dolan, E.**, N. Murphy & M. O'hehir, 2013. Factors influencing optimal micro-screen drum filter selection for recirculating aquaculture systems. *Aquacul. Eng.* 56: 42-50.
- Ebeling, J.M.**, 2001. Biofiltration. In presentation notebook of the Aquacultural Engineering Society Workshop: Intensive Fin-fish Systems and Technologies, Orlando, Florida, January 23, 2001, pp. 47-56.
- Emparanza J.M.**, 2009. Problems affecting nitrification in comercial RAS whith fixed-bed biofilters for salmonids in Chile. *Aquacul. Eng.*, 41: 91-96.
- EPA, United States Environmental Protection Agency**, Office of water, 2005. Membrane filtration guidance manual, pp. 332.
- Galama A.H.**, D. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, H. Rijnaarts, J.W. Post. & K. Nijmeijer, 2014. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane, *J. Membrane Sci.*, 467: 279-291.
- Gutiérrez-Wing M.T.** & R.F. Malone, 2006. Biological filters in aquaculture: Trends and research directions for freshwater and marine applications. *Aquacul. Eng.*, 34: 163-171.
- Gutiérrez X.** & C. Pessot, 2012. Definición teórica de tres calidades de agua para la realización de estudio de filtración por membranas en sistemas de recirculación de aguas, NIVA Chile S. A. Puerto Varas, pp. 20.
- Handeland S.O.**, B.Th. Björnsson, A.M. Arnesen & S.O. Stefansson, 2003. Seawate adaptation and growth of post-smolt Atlantic salmon (*Salmo salar*) of wild and farmed strains, *Aquaculture*, 220: 367-384.

- Hilal, N., M. Al-Abria, H. Al-Hinaib & M. Abu-Arabic, 2008.** Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes, *Desalination*, 221: 284–293.
- Huguenin J.E. & J.C. Colt, 1989.** Design and Operating Guide for Aquaculture Seawater Systems. Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, pp 264.
- Hurtado C.F., 2010.** Comportamiento de membranas de nanofiltración en la separación de amonio en solución modelo. Tesis para optar al grado académico de Doctor en Acuicultura. P. Universidad Católica de Valparaíso. Valparaíso, Chile.
- Jiang Q., A. Dilixiati, W. Zhang, W. Li, Q. Wang, Y. Zhao & J. Yang, Z. Li, 2013.** Effect of nitrite exposure on metabolic response in the freshwater prawn *Macrobrachium nipponense*, *Cent. Eur. J. Biol.*, 9: 86-91.
- Mänttari M., T. Pekuri & M. Nyström, 2004.** NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry, *J. Membrane Sci.*, 242: 107-116.
- 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. *J. Membrane Sci.*, 280: 311–320.
- Mulder M., 1996.** Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 557.
- Nilsson M., G. Trägårdh & K. Östergren, 2008.** The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. *J. Membrane Sci.*, 312: 97-106.
- Orellana J., U. Waller & B. Wecker, 2014.** Culture of yellowtail kingfish (*Seriola lalandi*) in a marine recirculating aquaculture system (RAS) with artificial seawater. *Aquacul. Eng.*, 58: 20-28.
- Paugam, L., S. Taha, N. Gondrexon & G. Dorange, 2000.** In influence of operating conditions on nitrate removal by nanofiltration. In: Proceedings of the 1st World Water Congress (Poster presentation), Paris, France, July 3–7.

- Paugam, L.**, S. Taha, G. Dorange, P. Jaouen & F. Quéméneur, 2004. Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition. *J. Membrane Sci.*, 231: 37–46.
- Pontalier, P.**, A. Ismail & M. Ghoul, 1999. Specific model for nanofiltration. *J. Food Eng.*, 40: 145–151.
- Romano N. & C. Zeng**, 2009. Subchronic exposure to nitrite potassium and their combination on survival, growth total haemocyte count and gill structure of juvenile blue wimmer crabs, *Portunus pelagicus*, *Ecotoxi. Environ. Safe.*, 72: 1287-1295.
- Santafé-Moro A. & J.M. González-Zafrilla**, 2010. Nanofiltration study of the interaction between bicarbonate and nitrate ions. *Aquacul. Eng.*, 250: 773-777.
- Seidel, A.**, J. Waypa & M. Elimelech, 2001. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environ. Eng. Sci.*, 18: 105–113.
- Tanninen, J.**, S. Platt, A. Weiss & M. Nyström, 2004. Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions. *J. Membrane Sci.*, 240: 11–18.
- Tang C.Y.**, Y.N. Kwon & 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: 149–167.
- Tansel B.**, J. Sager, T. Recto, J. Garland, R. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick & J. Bauer, 2006. *Sep. Purif. Technol.*, 51: 40-47.
- Tansel B.**, 2012. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. *Sep. Purif. Technol.*, 86: 119-126.

- Thanuttamavong M.**, K. Yamamoto, J.I. Oh, K.H. Choo & S.J. Choi, 2002. Rejection characteristics of organic and inorganic pollutants by ultra low-pressure nanofiltration of surface water for drinking water treatment, *Desalination*, 145: 257-264.
- Timmons, M. B.** & J.M. Ebeling, 2010. *Recirculating Aquaculture Systems*, 2nd ed. Cayuga Aqua Ventures, Ithaca, pp. 948.
- Timmons, M.B.**, J.M. Ebeling, F.W. Wheaton, S.T Summerfelt & B.J. Vinci, 2002. *Recirculating Aquaculture Systems*, 2nd ed. Cayuga Aqua Ventures, Ithaca, pp. 769.
- Van der Bruggen B.**, J. Schaep, D. Wilms & C. Vandecasteele, 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membrane Sci.*, 159: 29-41.
- Vezzani D.** & S. Bandini, 2002. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes. *Desalination*, 149: 477-483.
- Walsh, P.J.**, P.A. Wright, 1995. *Nitrogen Metabolism and Excretion*. CRC Press, Florida, pp 352.
- Wang D. X.**, M. Su, Z. Yu, X. Wang, M. Ando & T. Shintani, 2005. Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions. *Desalination*, 175: 219-225.
- Wang X.L.**, W. Shang, D. Wang, L. Wu & C. Tu, 2009. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination*, 236: 316-326.
- Wheaton, F.W.**, 1977. *Aquacultural Engineering*, second printing. Robert E. Krieger Publishing Co. Malabar, Florida, pp. 708.
- Wedemeyer, G.A.**, 1996. *The Physiology of Fish in Intensive Culture Systems*. Chapman & Hall, New York, 272 pp.

- Yaroshchuk A. E.**, 2001. Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23: 143-158.
- Zhu W.**, S. Sun, J. Gao, F. Fu & T. Chung, 2014. Dual-layer polybenzimidazole / polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater, *J. Membrane Sci.*, 456: 117–127.

## 9. ANEXOS

### 9.1. Análisis estadístico Etapa I

#### 9.1.1. Flux de permeado en experiencia con $\text{NaNO}_2^-$

Tabla 21. Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
Filas	0,09	0,03	0,1
Columnas	8,10E-07	0,0001	4,40E-05

#### 9.1.2. Remoción de iones en experiencia con $\text{NaNO}_2^-$

Tabla 22. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
$\text{RNO}_2^-$	0.000	0.024	0.551
$\text{RNa}^+$	0.013	0.880	0.039

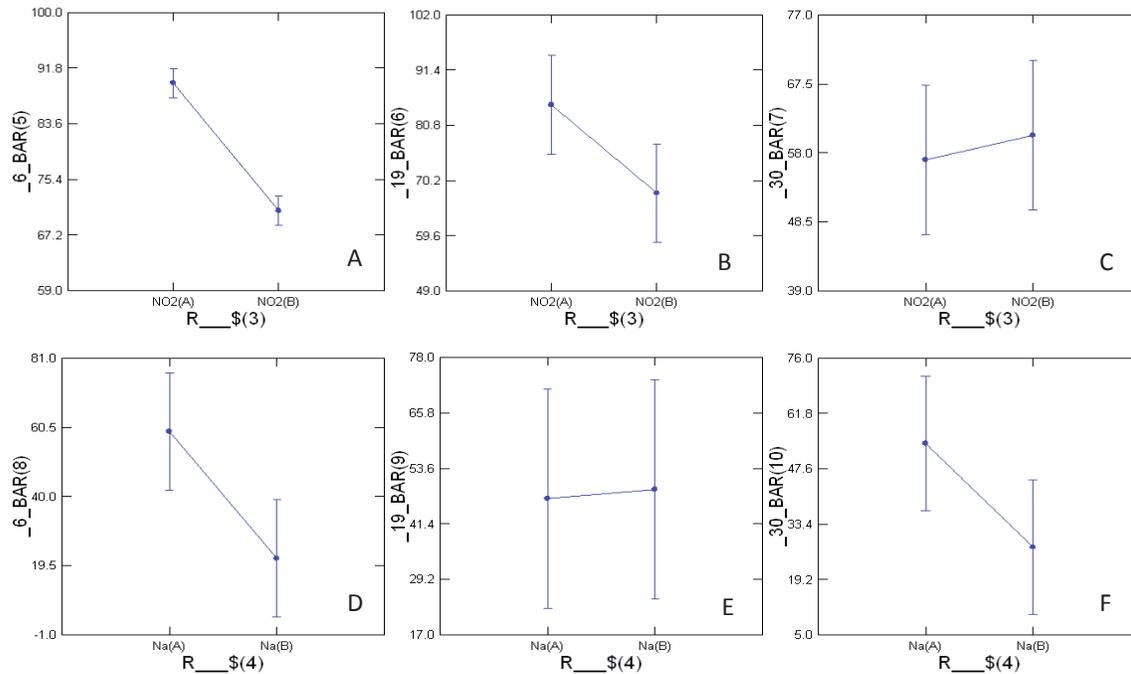


Fig. 25. Test de Tukey para la comparación del  $\text{RNO}_2^-$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Además, el mismo tratamiento para el  $\text{RNa}^+$ , PTM=6 bar (D), 19 bar (E) y 30 bar (F). Etapa I.

Tabla 23. Valor P (ANOVA) para la remoción del par iónico en concentración B y A, en cada PTM. Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
R (C-B)	0.002	0.017	0.021
R (C-A)	0.007	0.037	0.582

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

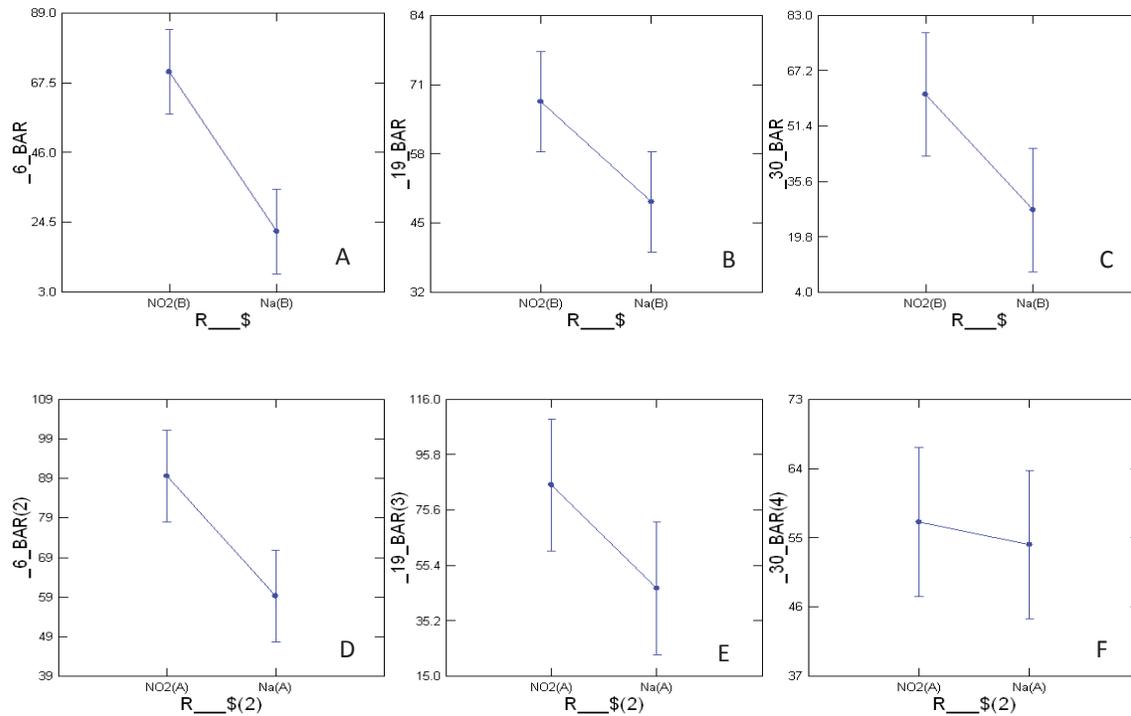


Fig. 26. Test de Tukey para la remoción del par iónico en concentración B a PTM=6 bar (A), 19 bar (B), 30 bar (C) y en concentración A a PTM=6 bar (D), 19 bar (E), 30 bar (F). Etapa I.

Tabla 24. Valor P (ANOVA) para el RNO<sub>2</sub><sup>-</sup> y RNa<sup>+</sup> en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.

Source	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
C-B	0.096	0.052
C-A	0.001	0.566

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 25. Test de Tukey para el  $\text{RNO}_2^-$  y  $\text{RNA}^+$  en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.

PTM	PTM	$\text{NO}_2^-$		$\text{Na}^+$	
		C-B	C-A	C-B	C-A
6	19	0.744	0.533	0.054	0.541
6	30	0.091	0.001	0.804	0.887
19	30	0.235	0.002	0.121	0.803

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

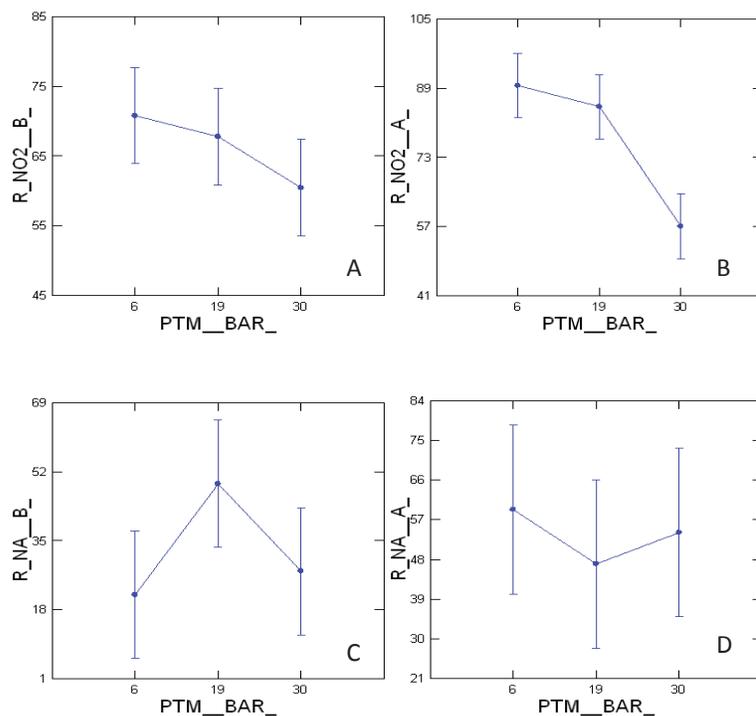


Fig. 27. Test de Tukey para el  $\text{RNO}_2^-$  en función de PTM, concentración B (A) y A (B). Además, el mismo tratamiento para el  $\text{RNA}^+$  en función de PTM, concentración B (C) y A (D). Etapa I.

### 9.1.3. Flux de permeado en experiencia con $\text{NaNO}_3^-$

Tabla 26. Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM.n Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
Filas	0,67	2,30E-05	0,08
Columnas	0,0001	0,17	0,016

### 9.1.4. Remoción de iones en experiencia con $\text{NaNO}_3^-$

Tabla 27. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
$\text{RNO}_3^-$	0.030	0.001	0.052
$\text{RNa}^+$	0.000	0.022	0.121

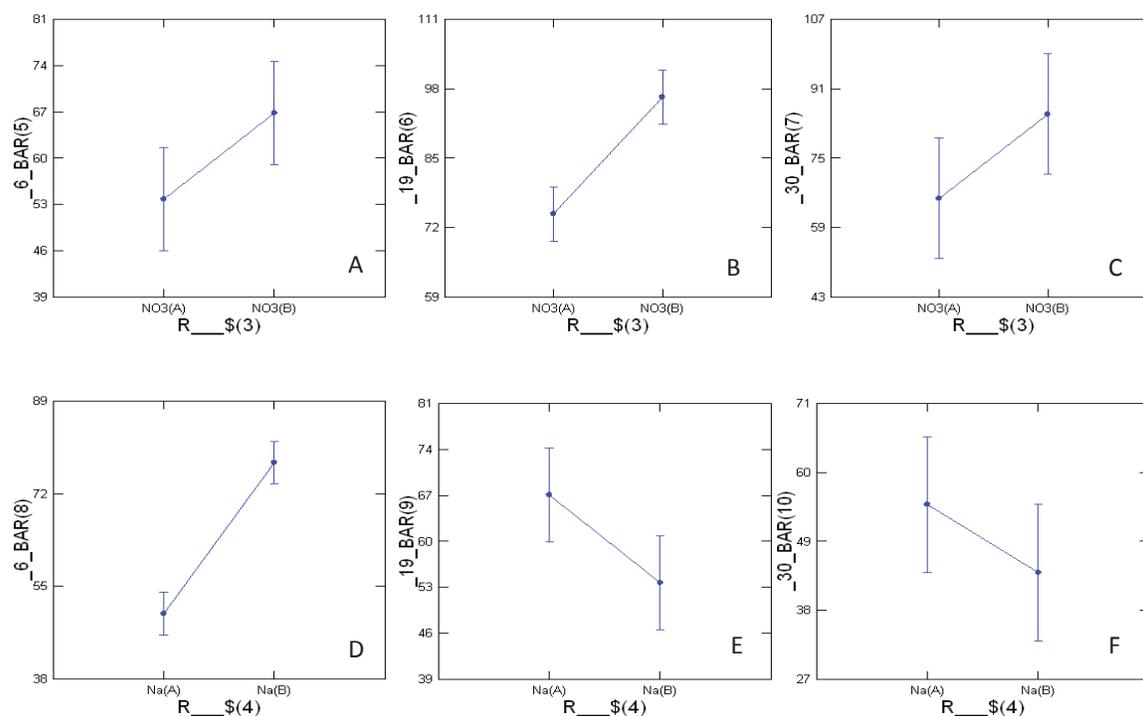


Fig. 28. Test de Tukey para la comparación del  $\text{RNO}_3^-$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 19 bar (B) y 30 bar (C). Además, el mismo tratamiento para el  $\text{RNa}^+$ , PTM=6 bar (D), 19 bar (E) y 30 bar (F). Etapa I.

Tabla 28. Valor P (ANOVA) para la remoción del par iónico en concentración B y A, en cada PTM. Etapa I.

Fuente	6 bar	19 bar	30 bar
R (C-B)	0.029	0.000	0.008
R (C-A)	0.271	0.124	0.029

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

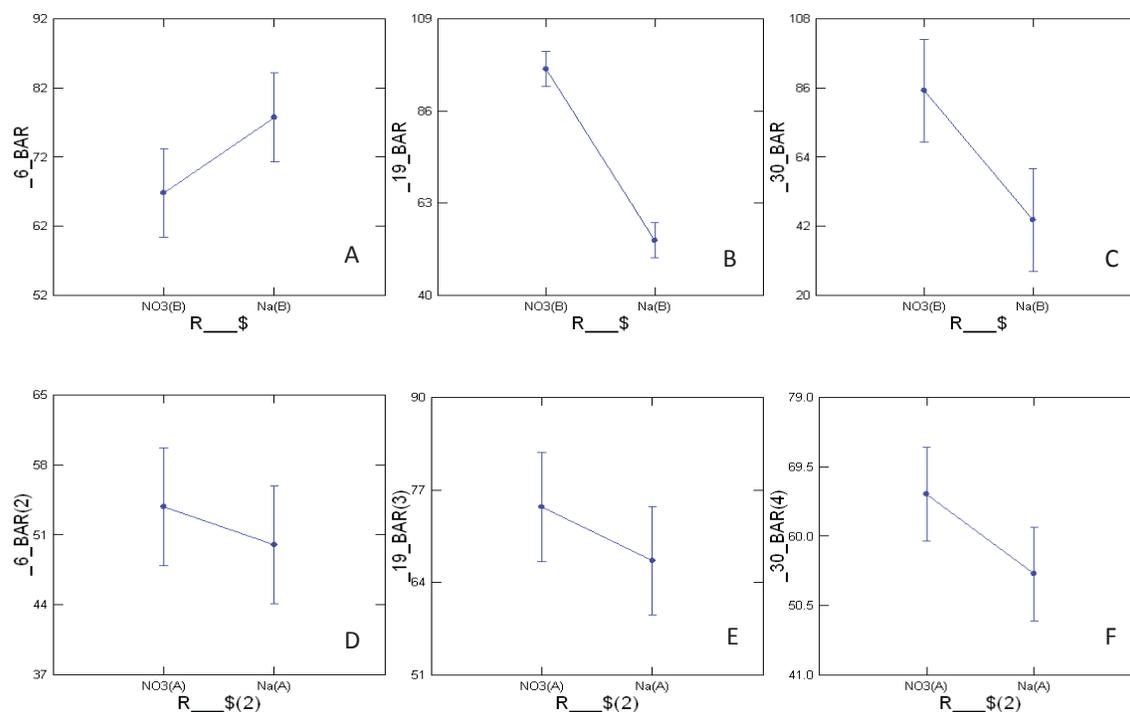


Fig. 29. Test de Tukey para la remoción del par iónico en concentración B a PTM=6 bar (A), 19 bar (B), 30 bar (C) y en concentración A a PTM=6 bar (D), 19 bar (E), 30 bar (F). Etapa I.

Tabla 29. Valor P (ANOVA) para el  $\text{RNO}_2^-$  y  $\text{RNA}^+$  en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.

Source	$\text{NO}_2^-$	$\text{Na}^+$
C-B	0.004	0.001
C-A	0.003	0.007

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 30. Test de Tukey para el  $\text{RNO}_2^-$  y  $\text{RNA}^+$  en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa I.

PTM	PTM	$\text{NO}_2^-$		$\text{Na}^+$	
		C-B	C-A	C-B	C-A
6	19	0.006	0.003	0.005	0.004
6	30	0.049	0.037	0.001	0.345
19	30	0.218	0.106	0.176	0.020

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

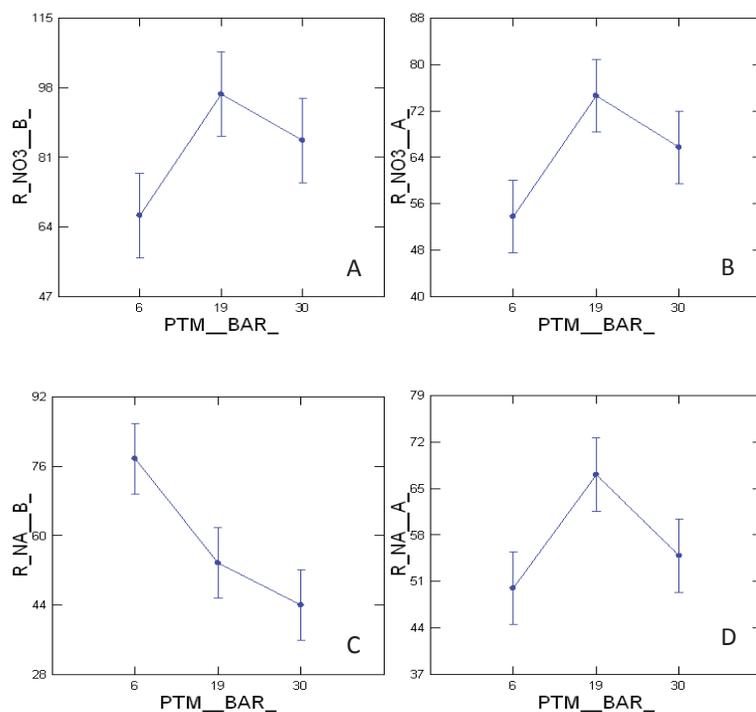


Fig. 30. Test de Tukey para el  $\text{RNO}_3^-$  en función de PTM, concentración B (A) y A (B). Además, el mismo tratamiento para el  $\text{RNA}^+$  en función de PTM, concentración B (C) y A (D). Etapa I.

## 9.2. Análisis estadístico Etapa II

### 9.2.1. Flux de permeado experiencia con dureza “Soft”

Tabla 31. Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa II.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Grupo	0,2	0,005	0,27	0,74	0,7	0,58	0,1	0,8
Entre Grupos	0,000	9,70E-12	1,80E-11	3,50E-09	2,10E-09	2,90E-08	0,0006	0,4

### 9.2.2. Remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en experiencia con dureza “Soft”

Tabla 32. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa II.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
$\text{RNO}_2^-$	0.193	0.817	0.031	0.243	0.318	0.978	0.014	0.109
$\text{RNO}_3^-$	0.008	0.036	0.285	0.389	0.090	0.016	0.067	0.005

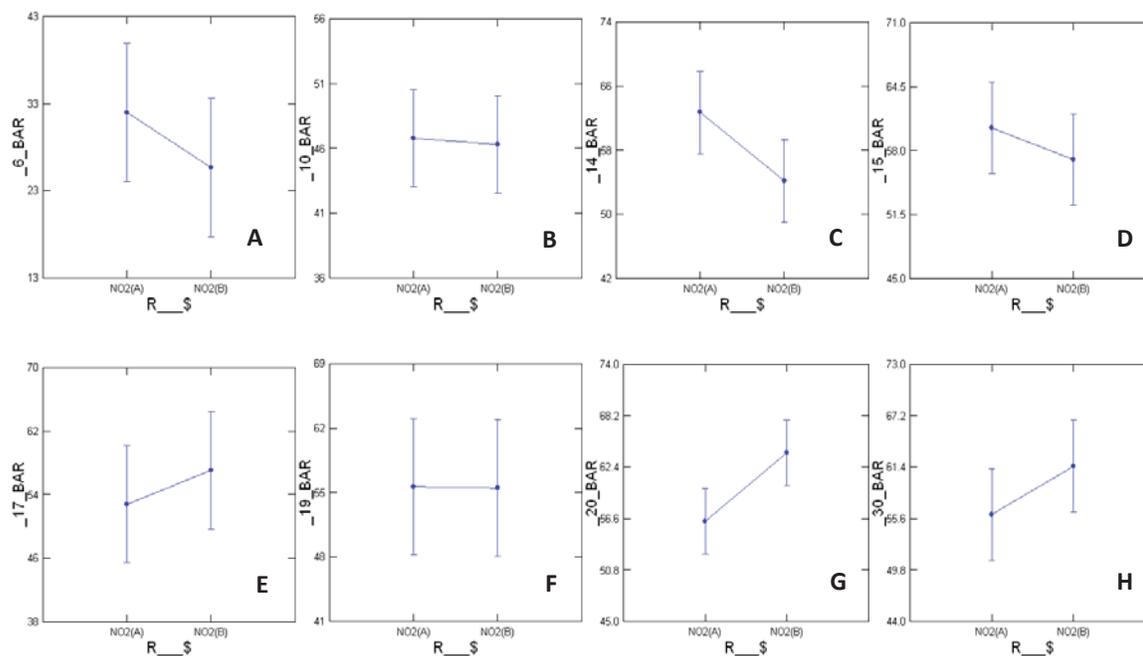


Fig. 31. Test de Tukey para la comparación del  $\text{RNO}_2^-$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.

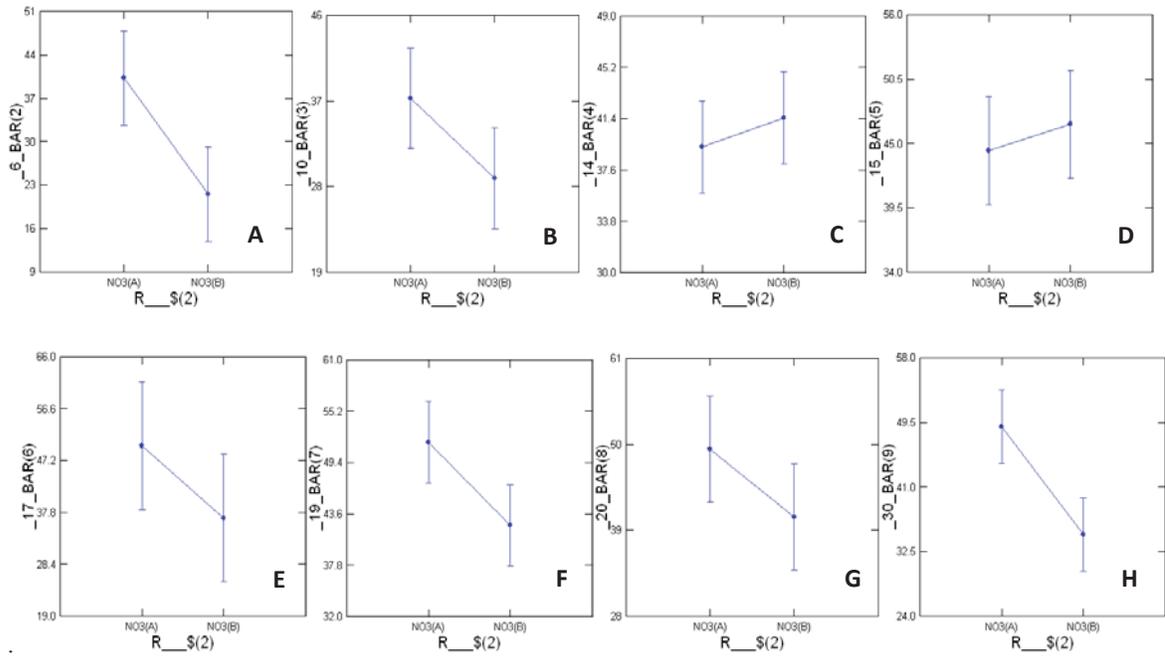


Fig. 32. Test de Tukey para la comparación del  $RNO_3^-$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.

### 9.2.3. Remoción de aniones en experiencia con dureza “Soft”

Tabla 33. Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.

Fuente	RNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	RNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
PTM (C-B)	0.000	0.001	0.696
PTM (C-A)	0.000	0.000	0.811

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 34. Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.

PTM	PTM	RNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		RNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		RSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	
		C-B	C-A	C-B	C-A	C-B	C-A
6	10	0.001	0.000	0.696	0.716	0.540	1000
6	14	0.000	0.000	0.006	0.999	0.993	0.997
6	15	0.000	0.000	0.001	0.376	1000	1000
6	17	0.000	0.000	0.047	0.002	1000	1000
6	19	0.000	0.000	0.004	0.000	0.993	0.998
6	20	0.000	0.000	0.008	0.003	1000	0.999
6	30	0.000	0.000	0.109	0.004	0.998	0.997
10	14	0.409	0.000	0.140	0.946	0.922	1000
10	15	0.118	0.000	0.015	0.022	0.766	0.994
10	17	0.120	0.175	0.622	0.000	0.802	1000
10	19	0.244	0.016	0.099	0.000	0.924	0.955
10	20	0.003	0.009	0.185	0.000	0.739	0.971
10	30	0.012	0.011	0.867	0.000	0.865	0.945
14	15	0.990	0.946	0.922	0.166	1000	0.978
14	17	0.991	0.006	0.952	0.001	1000	1000
14	19	1.000	0.072	1.000	0.000	1.000	0.904
14	20	0.182	0.126	1000	0.001	1000	0.930
14	30	0.495	0.106	0.775	0.002	1000	0.888
15	17	1.000	0.051	0.362	0.115	1.000	0.999
15	19	1.000	0.422	0.968	0.018	1.000	1.000
15	20	0.553	0.603	0.859	0.185	1000	1000
15	30	0.913	0.544	0.180	0.274	1000	1000
17	19	1.000	0.887	0.895	0.969	1.000	0.982
17	20	0.549	0.738	0.981	1000	1000	0.990
17	30	0.911	0.790	1000	0.999	1000	0.977
19	20	0.318	1000	1000	0.895	1000	1000
19	30	0.709	1000	0.665	0.784	1000	1000
20	30	0.996	1000	0.857	1000	1000	1000

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

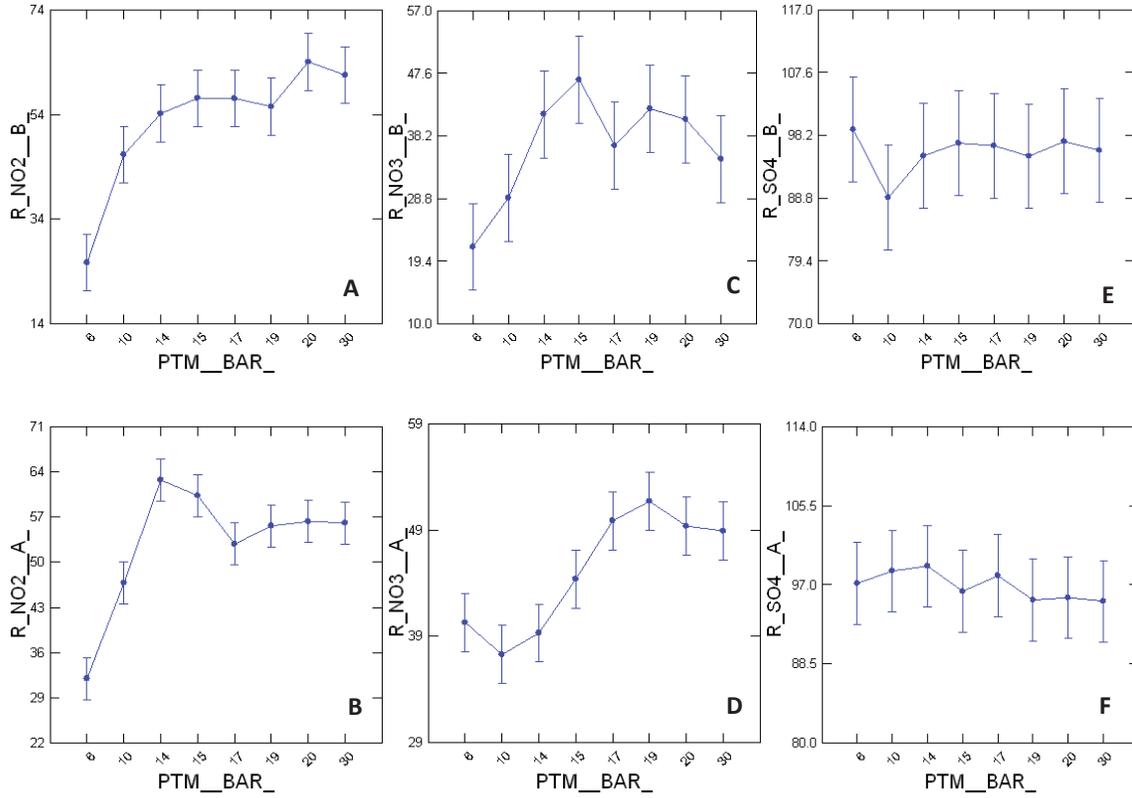


Fig. 33. Test de Tukey para la comparación entre remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del  $\text{RNO}_2^-$  (A y B),  $\text{RNO}_3^-$  (C y D) y  $\text{RSO}_4^-$  (E y F). Etapa II.

### 9.2.4. Remoción de cationes en experiencia con dureza “Soft”

Tabla 35. Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.

Fuente	RNa <sup>+</sup>	RCa <sup>+2</sup>	RMg <sup>+2</sup>
PTM (C-B)	0.000	0.935	0.828
PTM (C-A)	0.000	0.000	0.000

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 36. Valor P (Test de Tukey) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa II.

PTM	PTM	RNa <sup>+</sup>		RCa <sup>+2</sup>		RMg <sup>+2</sup>	
		C-B	C-A	C-B	C-A	C-B	C-A
6	10	0.000	0.001	0.998	0.000	1000	0.844
6	14	1000	0.000	1000	0.000	0.989	0.000
6	15	0.996	0.000	1000	0.000	0.967	0.052
6	17	0.996	0.000	0.999	0.000	1000	0.000
6	19	1000	0.000	1000	0.000	0.995	0.003
6	20	1000	0.000	1000	0.000	0.964	0.001
6	30	0.944	0.000	0.950	0.000	1000	0.000
10	14	0.000	0.332	1000	0.989	0.995	0.001
10	15	0.000	0.387	0.999	0.111	0.981	0.486
10	17	0.000	0.252	1000	0.995	1000	0.000
10	19	0.000	0.011	1000	0.008	0.998	0.047
10	20	0.000	0.318	0.995	0.057	0.979	0.014
10	30	0.000	0.033	1000	0.513	1000	0.000
14	15	0.934	1000	1000	0.400	1000	0.053
14	17	0.941	1000	1000	1000	0.991	0.999
14	19	1.000	0.575	1.000	0.038	1.000	0.522
14	20	1000	1000	1000	0.236	1000	0.871
14	30	0.997	0.868	0.975	0.928	0.973	1000
15	17	1.000	1.000	1.000	0.350	0.970	0.019
15	19	0.945	0.509	1.000	0.844	1.000	0.821
15	20	0.920	1000	1000	1000	1000	0.458
15	30	0.617	0.818	0.963	0.963	0.934	0.023
17	19	0.950	0.686	1.000	0.032	0.995	0.257
17	20	0.927	1000	0.998	0.201	0.967	0.587
17	30	0.632	0.933	0.999	0.895	1000	1000
19	20	1000	0.594	1000	0.962	1000	0.998
19	30	0.995	0.999	0.990	0.292	0.985	0.293
20	30	0.998	0.881	0.927	0.847	0.929	0.639

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

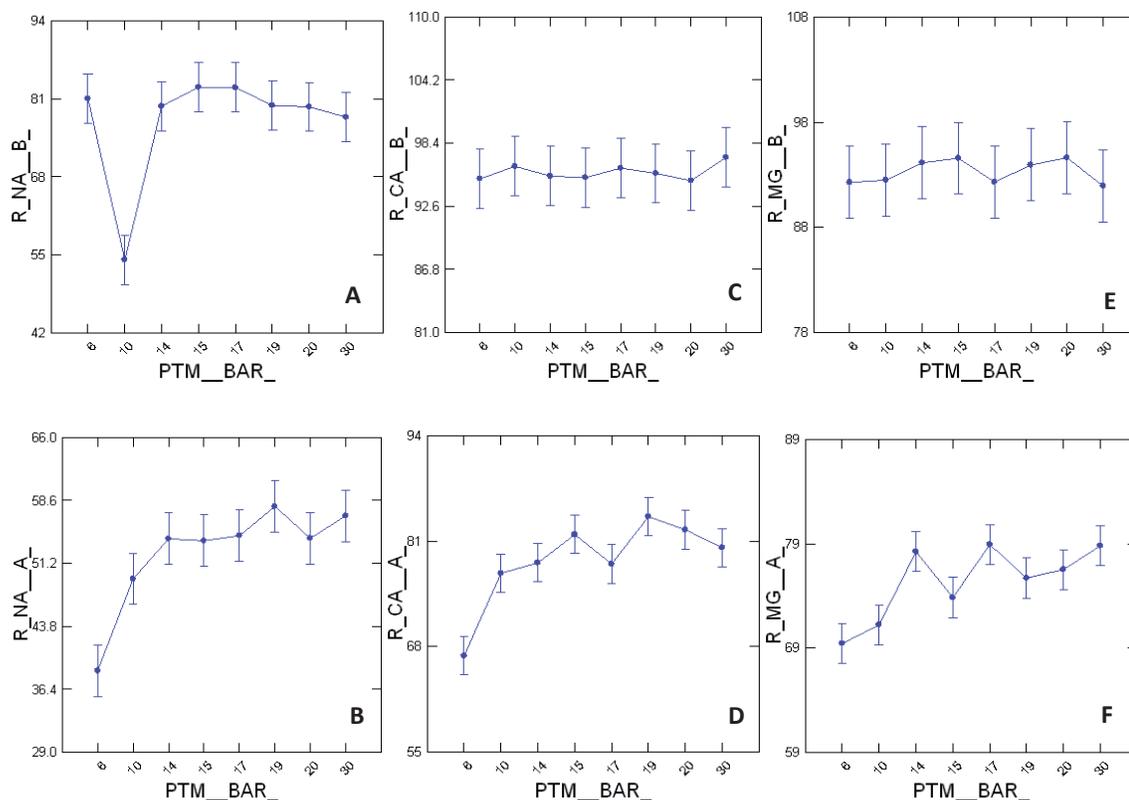


Fig. 34. Test de Tukey para la comparación entre remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del  $\text{RNa}^+$  (A y B),  $\text{RCa}^+$  (C y D) y  $\text{RMg}^+$  (E y F). Etapa II.

### 9.2.5. Remoción considerando todos los iones en solución, dureza “Soft”

Tabla 37. Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración B y A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
C-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 38. Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.

R	R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Ca (B)	Mg (B)	0.951	0.979	0.998	1000	0.940	0.991	1000	0.532
Ca (B)	NO2(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (B)	NO3(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (B)	Na (B)	0.012	0.000	0.003	0.007	0.073	0.002	0.001	0.000
Ca (B)	SO4 (B)	0.837	0.745	1000	0.982	1000	1000	0.945	0.999
Mg (B)	NO2(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (B)	NO3(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (B)	Na (B)	0.049	0.000	0.007	0.010	0.293	0.005	0.001	0.005
Mg (B)	SO4 (B)	0.378	0.982	0.999	0.935	0.899	0.998	0.906	0.750
NO2(B)	NO3(B)	0.816	0.063	0.016	0.021	0.004	0.008	0.000	0.000
NO2(B)	Na (B)	0.000	0.696	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
NO2(B)	SO4 (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(B)	Na (B)	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(B)	SO4 (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na (B)	SO4 (B)	0.002	0.000	0.004	0.002	0.059	0.003	0.000	0.001

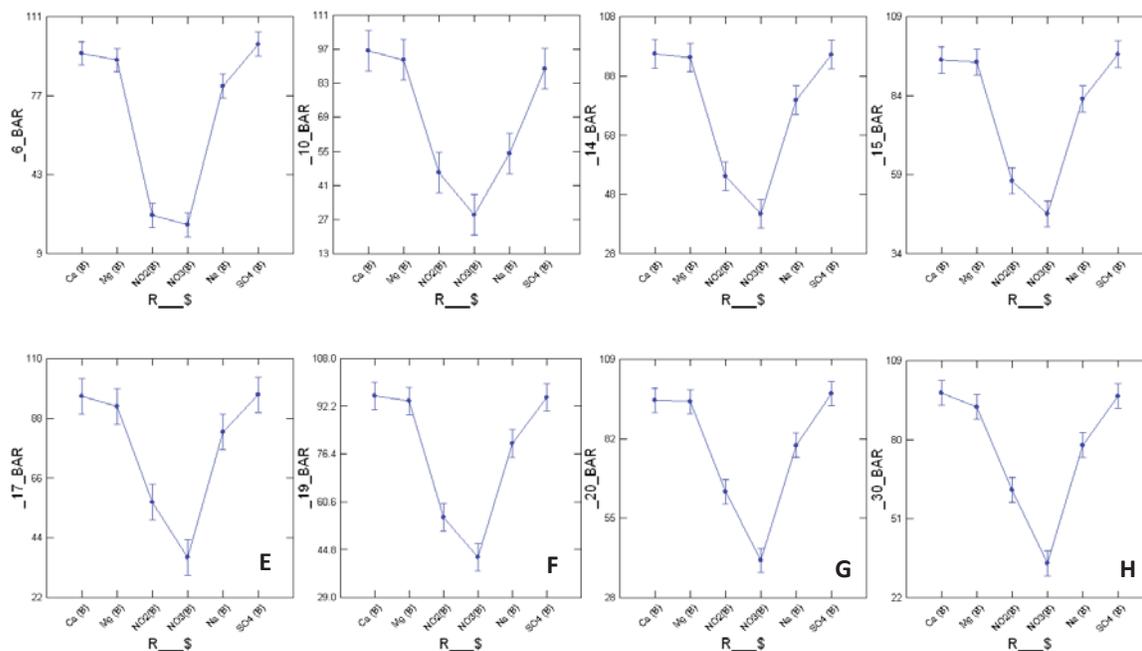


Fig. 35. Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración B y A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.

Tabla 39. Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa II.

R	R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Ca (A)	Mg (A)	0.907	0.009	1000	0.001	0.999	0.036	0.071	0.994
Ca (A)	NO2(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	NO3(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	Na (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.001
Mg (A)	NO2(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	NO3(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	Na (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
NO2(A)	NO3(A)	0.062	0.000	0.000	0.000	0.682	0.567	0.027	0.146
NO2(A)	Na (A)	0.181	0.420	0.003	0.005	0.952	0.918	0.849	1000
NO2(A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(A)	Na (A)	0.982	0.000	0.000	0.000	0.255	0.157	0.179	0.095
NO3(A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na (A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

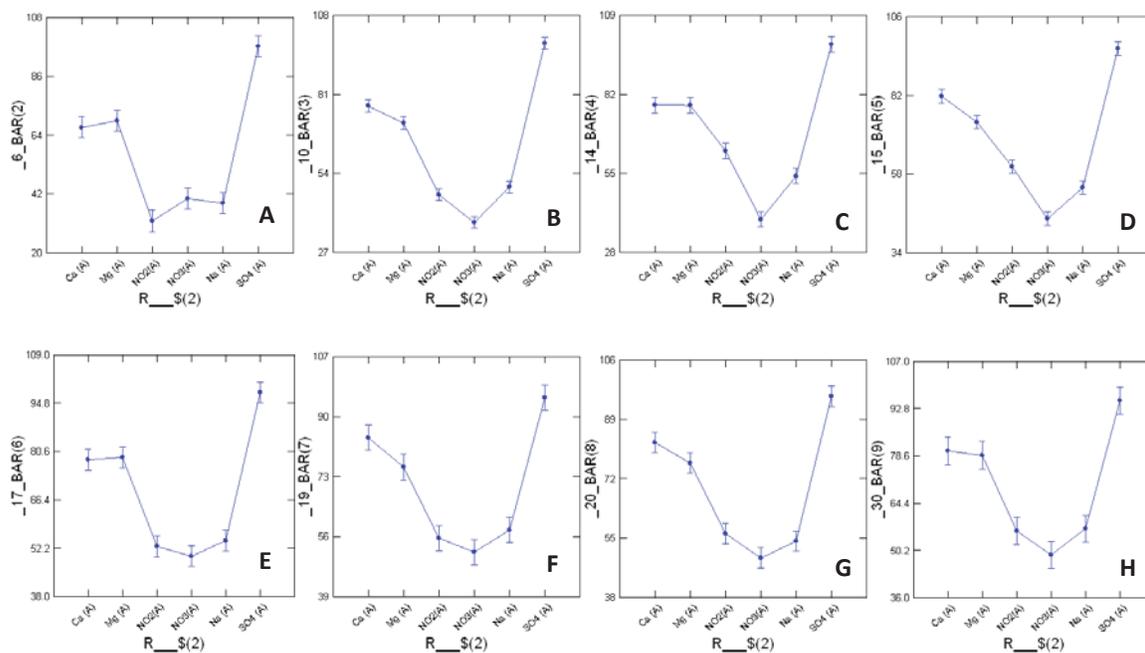


Fig. 36. Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa II.

### 9.3. Análisis estadístico Etapa III

#### 9.3.1. Flux de permeado experiencia con dureza “Hard”

Tabla 40. Flux vs tiempo. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, en cada PTM. Etapa III.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Grupo	0,32	0,01	0,37	0,44	0,85	0,6	0,25	0,89
Entre Grupos	5,36E-12	4,85E-12	3,23E-10	0	2,89E-08	0,005	0,004	0,39

#### 9.3.2. Remoción de $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ en experiencia con dureza “Hard”

Tabla 41. Valor P (ANOVA) entre concentraciones B y A, para la remoción de cada ion por separado y en cada PTM. Etapa III.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
$\text{RNO}_2^-$	0.165	0.324	0.005	0.589	0.900	0.528	0.029	0.037
$\text{RNO}_3^-$	0.241	0.021	0.105	0.326	0.211	0.036	0.001	0.014

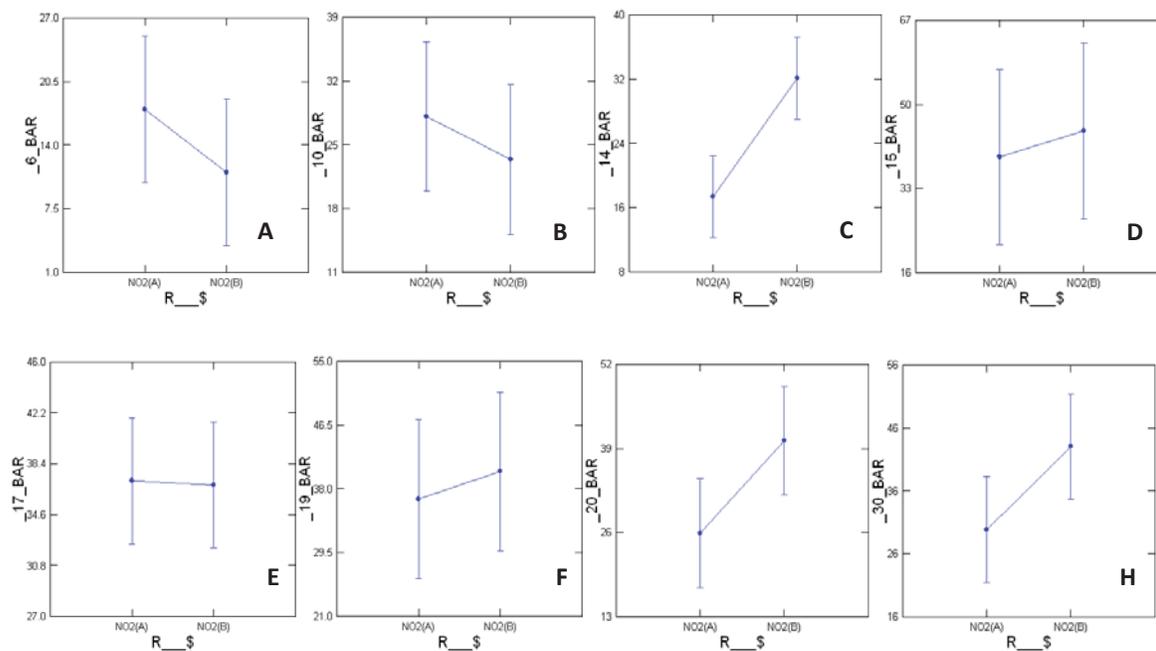


Fig. 37. Test de Tukey para la comparación del  $\text{RNO}_2^-$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.

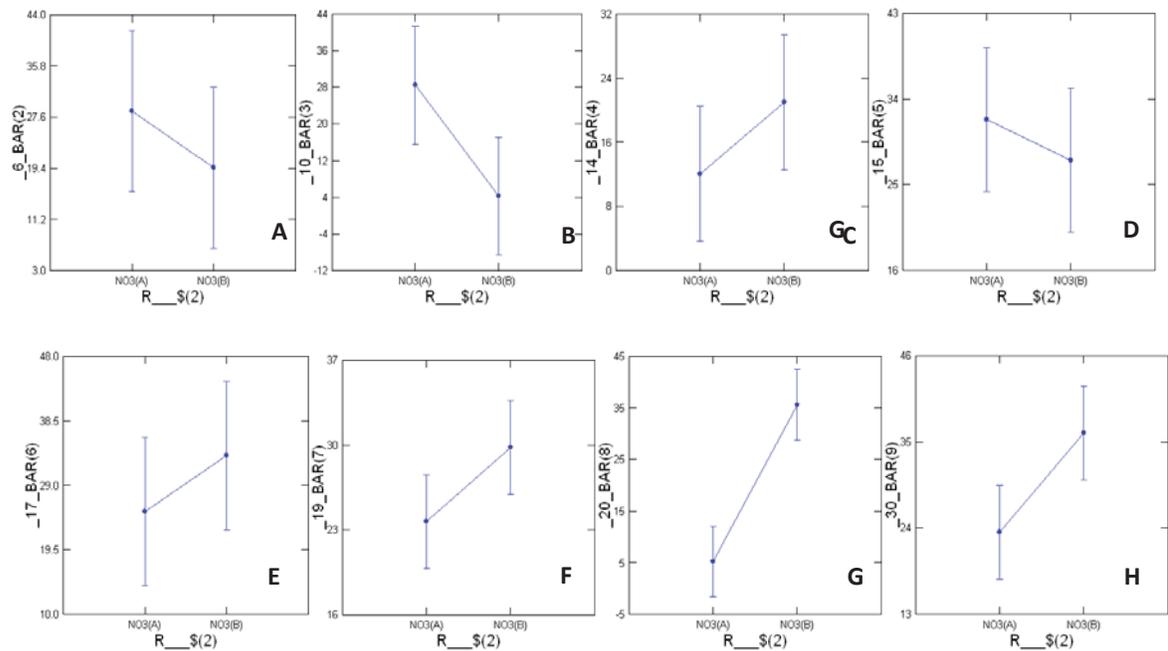


Fig. 38. Test de Tukey para la comparación del  $R_{NO_3}$  entre concentración B y A. PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.

### 9.3.3. Remoción de aniones en experiencia con dureza “Hard”

Tabla 42. Valor P (ANOVA) para la remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.

Fuente	RNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	RNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
PTM (C-B)	0.000	0.000	0.799
PTM (C-A)	0.000	0.001	0.655

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 43. Valor P (Test de Tukey) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.

PTM	PTM	RNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		RNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		RSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	
		C-B	C-A	C-B	C-A	C-B	C-A
6	10	0.394	0.263	0.062	1000	0.916	1000
6	14	0.026	1000	1000	0.054	0.996	1000
6	15	0.000	0.002	0.648	0.996	1000	0.986
6	17	0.005	0.005	0.105	0.995	1000	0.808
6	19	0.001	0.006	0.368	0.967	0.687	0.988
6	20	0.002	0.526	0.043	0.004	0.995	0.955
6	30	0.001	0.135	0.035	0.958	0.988	0.990
10	14	0.751	0.237	0.033	0.055	0.999	1000
10	15	0.023	0.191	0.002	0.996	0.994	0.995
10	17	0.288	0.420	0.000	0.996	0.994	0.876
10	19	0.102	0.488	0.001	0.969	1000	0.996
10	20	0.106	0.999	0.000	0.004	0.999	0.980
10	30	0.041	1000	0.000	0.961	1000	0.997
14	15	0.362	0.002	0.828	0.015	1000	0.931
14	17	0.987	0.004	0.184	0.187	1000	0.641
14	19	0.804	0.006	0.550	0.296	0.967	0.938
14	20	0.816	0.486	0.080	0.841	1000	0.859
14	30	0.524	0.120	0.065	0.317	1000	0.946
15	17	0.832	0.999	0.890	0.848	1.000	0.998
15	19	0.991	0.997	1.000	0.693	0.909	1.000
15	20	0.990	0.078	0.647	0.001	1000	1000
15	30	1000	0.357	0.576	0.666	1000	1000
17	19	0.998	1.000	0.991	1.000	0.909	0.998
17	20	0.998	0.197	1000	0.014	1000	1000
17	30	0.940	0.660	0.998	1000	1000	0.997
19	20	1000	0.239	0.896	0.025	0.969	1000
19	30	1000	0.731	0.848	1000	0.985	1000
20	30	0.999	0.977	1000	0.027	1000	1000

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

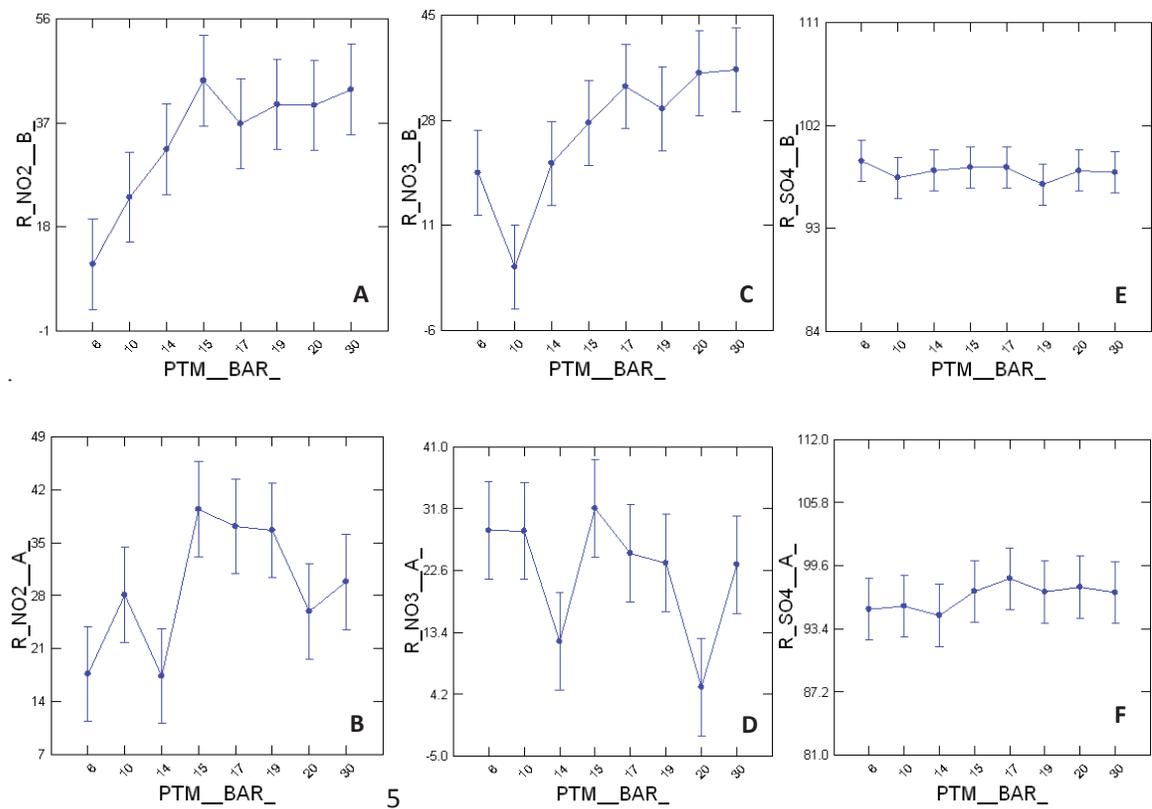


Fig. 39. Test de Tukey para la comparación entre remoción de aniones en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del  $\text{RNO}_2^-$  (A y B),  $\text{RNO}_3^-$  (C y D) y  $\text{RSO}_4^-$  (E y F). Etapa III.

### 9.3.4. Remoción de cationes en experiencia con dureza “Hard”

Tabla 44. Valor P (ANOVA) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.

Fuente	RNa <sup>+</sup>	RCa <sup>+2</sup>	RMg <sup>+2</sup>
PTM (C-B)	0.002	0.456	0.059
PTM (C-A)	0.000	0.000	0.006

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 45. Valor P (Test de Tukey) para la remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM. Etapa III.

PTM	PTM	RNa <sup>+</sup>		RCa <sup>+2</sup>		RMg <sup>+2</sup>	
		C-B	C-A	C-B	C-A	C-B	C-A
6	10	0.725	0.638	0.903	1000	0.728	0.488
6	14	0.393	0.006	0.991	0.314	0.419	0.756
6	15	0.090	0.004	1000	0.000	0.984	0.003
6	17	0.001	0.001	0.474	0.123	1000	0.367
6	19	0.006	0.000	1000	0.159	0.992	0.090
6	20	0.042	0.000	0.992	0.014	0.993	0.908
6	30	0.538	0.003	1000	0.015	1000	0.100
10	14	0.999	0.178	1000	0.540	0.027	1000
10	15	0.793	0.122	0.926	0.000	0.994	0.126
10	17	0.028	0.032	0.990	0.248	0.659	1000
10	19	0.136	0.003	0.984	0.309	0.986	0.948
10	20	0.558	0.002	1000	0.032	0.985	0.991
10	30	1000	0.092	0.926	0.035	0.879	0.960
14	15	0.978	1000	0.995	0.000	0.107	0.055
14	17	0.084	0.976	0.897	0.999	0.486	0.996
14	19	0.337	0.451	1.000	1.000	0.129	0.765
14	20	0.871	0.259	1000	0.657	0.133	1000
14	30	1000	1000	0.995	0.682	0.273	0.796
15	17	0.373	0.995	0.516	0.000	0.967	0.185
15	19	0.845	0.579	1.000	0.000	1.000	0.599
15	20	1000	0.356	0.995	0.000	1000	0.029
15	30	0.924	1000	1000	0.000	0.999	0.564
17	19	0.986	0.933	0.695	1.000	0.982	0.985
17	20	0.603	0.765	0.894	0.931	0.984	0.963
17	30	0.052	0.999	0.516	0.942	1000	0.990
19	20	0.970	1000	1000	0.881	1000	0.570
19	30	0.229	0.673	1000	0.897	1000	1000
20	30	0.744	0.438	0.995	1000	1000	0.604

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

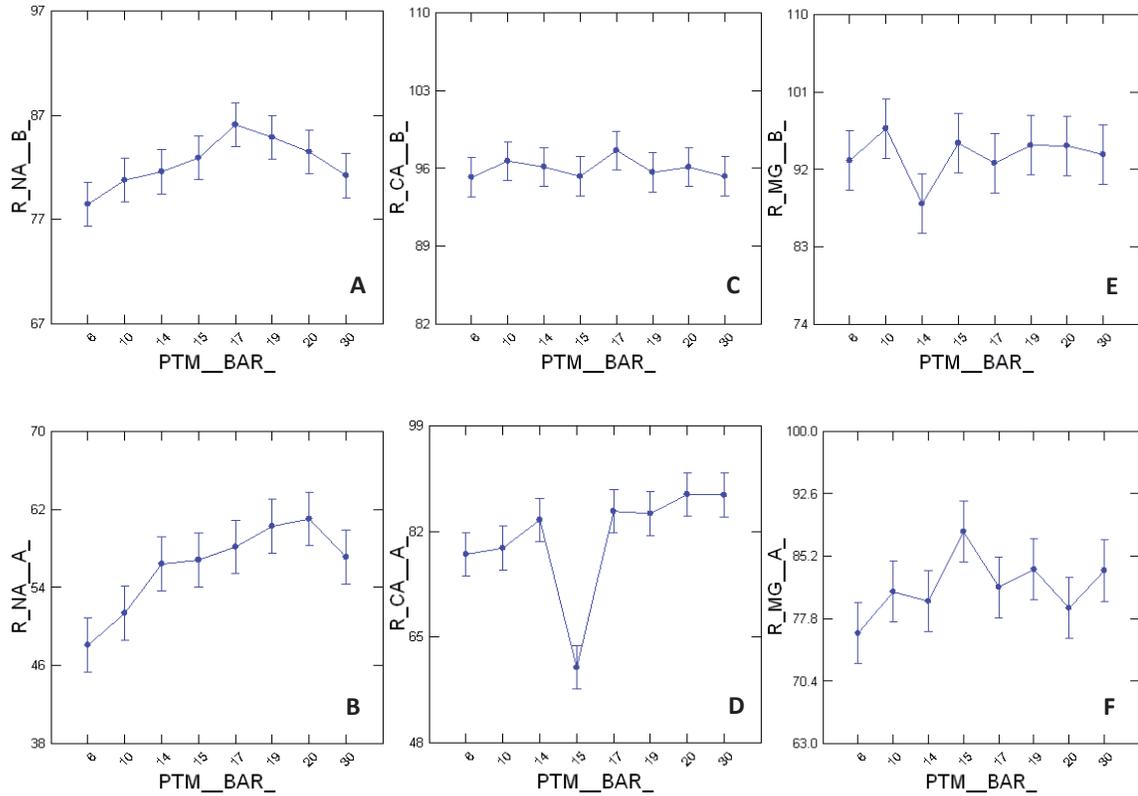


Fig. 40. Test de Tukey para la comparación entre remoción de cationes en concentración B y A, en función de la PTM, para el caso del  $\text{RN}a^+$  (A y B),  $\text{RC}a^+$  (C y D) y  $\text{RM}g^+$  (E y F). Etapa III.

### 9.3.5. Remoción considerando todos los iones en solución, dureza “Hard”

Tabla 46. Valor P (ANOVA) para la remoción entre concentración B y A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.

Fuente	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
C-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

C-B: concentración baja, C-A: concentración alta

Tabla 47. Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración B, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.

R	R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Ca (B)	Mg (B)	0.971	1000	0.062	1000	0.537	0.998	0.982	0.986
Ca (B)	NO2(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (B)	NO3(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (B)	Na (B)	0.001	0.016	0.001	0.266	0.014	0.002	0.000	0.001
Ca (B)	SO4 (B)	0.794	1000	0.968	0.992	1000	0.989	0.926	0.887
Mg (B)	NO2(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (B)	NO3(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (B)	Na (B)	0.003	0.016	0.181	0.283	0.241	0.004	0.001	0.003
Mg (B)	SO4 (B)	0.383	1000	0.017	0.988	0.401	0.904	0.604	0.560
NO2(B)	NO3(B)	0.113	0.004	0.008	0.068	0.824	0.002	0.280	0.124
NO2(B)	Na (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO2(B)	SO4 (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(B)	Na (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(B)	SO4 (B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na (B)	SO4 (B)	0.000	0.012	0.000	0.113	0.009	0.001	0.000	0.000

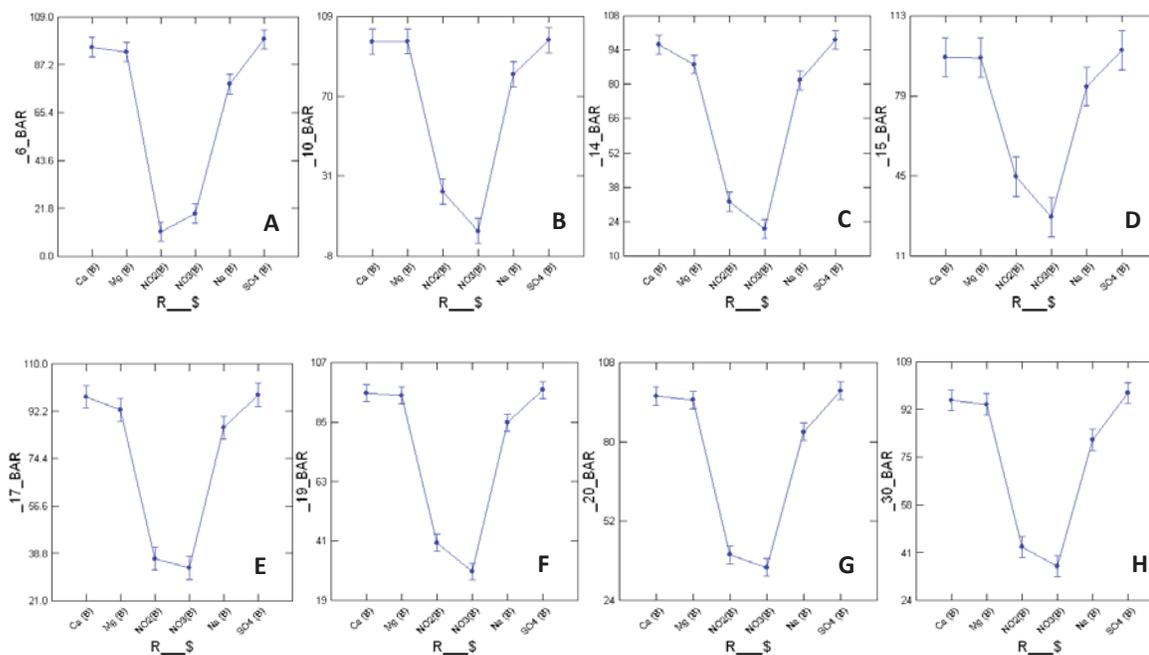


Fig. 41. Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración B y A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.

Tabla 48. Valor P (Test de Tukey) para la remoción en concentración A, considerando todos los iones estudiados y en cada PTM. Etapa III.

R	R	6 bar	10 bar	14 bar	15 bar	17 bar	19 bar	20 bar	30 bar
Ca (A)	Mg (A)	0.992	0.996	0.784	0.000	0.797	0.999	0.066	0.392
Ca (A)	NO2(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	NO3(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	Na (A)	0.000	0.000	0.000	0.898	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca (A)	SO4 (A)	0.010	0.006	0.037	0.000	0.007	0.024	0.044	0.012
Mg (A)	NO2(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	NO3(A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	Na (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg (A)	SO4 (A)	0.004	0.014	0.004	0.123	0.001	0.012	0.000	0.000
NO2(A)	NO3(A)	0.136	1000	0.540	0.246	0.014	0.016	0.000	0.101
NO2(A)	Na (A)	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
NO2(A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(A)	Na (A)	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NO3(A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na (A)	SO4 (A)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

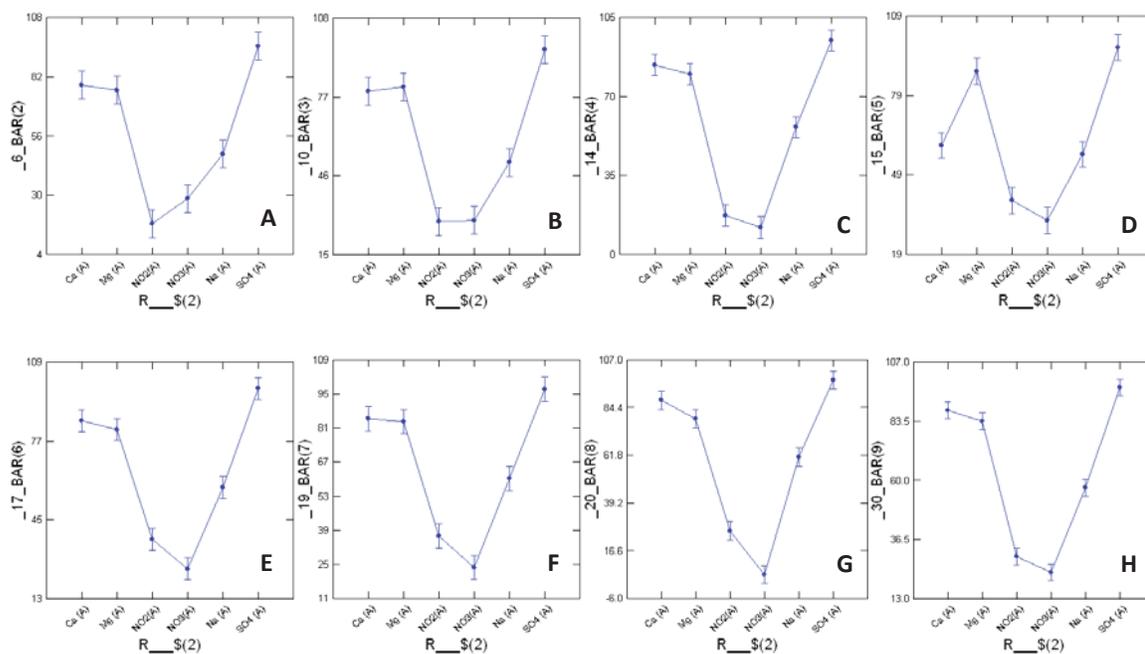


Fig. 42. Test de Tukey para la comparación entre remoción de iones en concentración A, PTM=6 bar (A), 10 bar (B), 14 bar (C), 15 bar (D), 17 bar (E), 19 bar (F), 20 bar (G) y 30 bar (H). Etapa III.