

Remoción de hierro empleando unidades de ultrafiltración en tratamiento de potabilización del agua

Diego Alejandro Ochoa Marín^a, David Aguilar Ángel^a

Jose David Medina Arroyave^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia

Resumen

En Medellín se encuentra localizada una empresa que se dedica a la comercialización de plantas automatizadas de potabilización de aguas, haciendo únicamente uso de unidades de ultrafiltración, sin embargo, el diseño original de las unidades no tiene acoplado un sistema efectivo de remoción de hierro soluble en agua, donde se requiere cumplir con la normativa colombiana; Por tal motivo, surge la necesidad de adecuar el proceso actual de la empresa a condiciones que favorezcan la remoción de hierro, analizando sus implicaciones en la membrana y costos del proceso. En este proyecto se realizó un diseño factorial 3^2 considerando como factores el pH y concentración inicial de hierro, determinando el tiempo requerido para remoción de este por ultrafiltración a escala laboratorio, encontrando que a mayores valores de pH y concentraciones de hierro aumenta la velocidad de remoción, evidenciando la existencia de interacciones entre los factores evaluados; se realizaron validaciones a escala industrial con resultados similares. Posteriormente, se evaluó el efecto de la remoción de hierro sobre las membranas de ultrafiltración, encontrando que, debido a la incrustación de hierro en ellas, se presenta una pérdida en la capacidad operativa irreversible con lavados convencionales evidenciada en una caída de caudal, determinado así la periodicidad de tratamientos químicos para la regeneración del sistema, concluyendo que para el caso de estudio cada 233 m^3 se debe realizar lavados. Finalmente se consideraron los costos adicionales que incurriría un proceso de remoción de hierro por ultrafiltración, los cuales se agruparon en costos de instalación, operación y mantenimiento, obteniendo un conjunto de ecuaciones de costeo, determinando que la mayor contribución al costo corresponde a la operación para el caso de estudio.

1. Introducción

El suministro de agua potable es una problemática que ocupa al hombre desde la antigüedad, entendiendo agua potable aquella que se puede consumir por personas y animales sin contraer enfermedades. Actualmente, cerca del 30% de la población mundial [1] carece de este recurso, por lo que ha sido necesario crear procesos de potabilización eficiente que garanticen el acceso a las comunidades, procesos que consisten en eliminación de compuestos volátiles, seguido de la precipitación de impurezas, filtración y desinfección. Un método de potabilización que ha tomado auge en los últimos 20 años ha sido la ultrafiltración (UF) [2], tecnología validada y aceptada en trabajos previos, donde se concluye que la ultrafiltración como único proceso de potabilización es viable, especialmente en la retención de algunos virus, partículas coloidales y bacterias con un índice de retención superior al 90% [3], además se presenta como un método rentable al ofrecer ventajas como: alta capacidad operativa por su configuración modular, mínimo impacto ambiental y consumo energético bajo contrastado con otros procesos [2].

El principio de UF obedece a una separación física en la que el tamaño de poro de la membrana determina hasta qué punto es viable la separación. A nivel técnico, consiste en atravesar un efluente por membranas con una luz de paso entre 0,1 y 0,01 μm , donde para evitar la incrustación de la membrana y posterior afectación en su operación los procesos de UF van acompañados de lavados convencionales periódicos a contracorriente [4]. Existen 2 tipos de configuraciones utilizadas en sistemas ultrafiltración: flujo cruzado, donde el agua de alimentación fluye tangencialmente a través de la superficie de un medio filtrante con una acumulación mínima de sólidos y extremo muerto, donde el agua de alimentación fluye a través de la membrana y de esta forma los sólidos se acumulan en la superficie del medio filtrante como una torta de filtro estable que crece en espesor y aumenta la resistencia al flujo [5]; el uso de una configuración específica es respuesta de una serie de factores y consideraciones propias del diseño de cada operación.

La necesidad de garantizar el acceso de agua potable a toda la población, se presenta como una oportunidad de negocio; en Medellín se ubica una empresa dedicada a la comercialización de plantas de potabilización, donde su posicionamiento en el mercado radica en la automatización del proceso, haciendo uso únicamente de un tratamiento terciario con unidades de ultrafiltración; sin embargo, el diseño original no tiene acoplado un sistema para la remoción de especies químicas solubles en el agua; una de ellas y de interés para la empresa es el hierro, que al ser el cuarto elemento más abundante en la Tierra se encuentra naturalmente en el agua en su forma soluble como Fe^{+2} , y en su forma insoluble como Fe^{+3} ; la empresa se ve en la necesidad de remover el hierro del agua acorde a la resolución colombiana 2115 del 2007 que establece el límite legal en 0.3 mg/L [6]. La fijación de un máximo permisible de hierro en el agua es necesario dado que el consumo continuo de esta ocasiona afecciones de salud como alteraciones en la hematopoyesis, además de dar pie a la generación de bacterias en el efluente, causar mal olor, sabor desagradable y color rojo e incrustaciones en tuberías [7]. Las unidades de ultrafiltración de la empresa son capaces de retener en sus membranas el hierro en su forma insoluble Fe^{+3} , la dificultad surge cuando el efluente a tratar contiene hierro en un estado reducido Fe^{+2} .

El problema de remover hierro soluble en el agua ha sido un proceso abordado desde enfoques distintos a la ultrafiltración, uno de ellos es la adsorción, donde se han explorado diversos tipos de adsorbentes, como carbón activado, cenizas, arcillas y adsorbentes verdes a base de materiales de desecho con remociones de hasta el 98% [8]. La mayoría de estudios en procesos de remoción encuentran como determinante el tiempo de oxidación del efluente y como factor relevante el pH del proceso en un rango de 6 a 8 [9]. Pero a pesar de existir métodos de remoción de hierro, la empresa se ve en la necesidad de acoplar sus sistemas de UF a procesos que favorecen la remoción de hierro bajo su tecnología desarrollada, que les permita consolidar el Core de su negocio, la automatización, y que no implique una reconfiguración considerable de sus montajes que implicaría una afectación en su rentabilidad; bajo esta premisa estudios como el presentado por Seyedeh Laleh [9] dan puntos de partida donde se evaluó el efecto de membranas poliméricas en la remoción de hierro y manganeso en el agua, considerando un proceso secuencial de oxidación y ultrafiltración; concluyendo que la oxidación por medio de agentes químicos logran remociones superiores al 99%; por lo que se plantea pertinente en este proyecto desarrollar un proceso de oxidación, que dé lugar a hierro insoluble, capaz de ser removido por los módulos de UF sin mayores implicaciones para la empresa.

El presente proyecto de grado tiene como objetivo establecer las condiciones de operación que favorezcan la remoción de hierro bajo sistemas de ultrafiltración como mecanismo de potabilización, evaluando el efecto del pH y la concentración inicial del hierro sobre la remoción, validando además el impacto de la retención de hierro sobre la membrana y evaluando los costos al proceso que permita la remoción de hierro en el tratamiento de potabilización de agua mediante ensayos a escala laboratorio.

2. Materiales y métodos

2.1. Equipos y Reactivos

Los reactivos químicos utilizados en la preparación de las soluciones fueron: sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) grado analítico (Pureza > 99.5%) adquirido de Merk Millipore, hidróxido de sodio en escamas, grado comercial y agua desionizada con conductividad inferior a $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ obtenida a partir de resinas de intercambio iónico. Adicionalmente para el proceso de medición del hierro se emplearon los reactivos: ácido clorhídrico, Hidroxilamina, Acetato de amonio, Acetato de sodio y Fenantrolina. Todos grado analíticos y tomados del laboratorio de química instrumental de la Universidad EAFIT. Los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de remoción de hierro fueron: pHmetro digital (Metrohm) espectrofotómetro (Spectronic 20 genesys), filtro de Politetrafluoroetileno de $0,1 \mu\text{m}$ (Millipore JVWP01300), bomba de vacío (Bichi Switzzarland).

2.2. Métodos analíticos.

Las mediciones de concentraciones de hierro, incluyendo la elaboración de la curva de calibración (Anexo1), se realizaron siguiendo el método estándar 3500-Fe B-Phenanthroline [10], el cual consiste en la disolución del hierro a estado ferroso (II) con ácido e Hidroxilamina que posteriormente se hace reaccionar con 1-10 Fenantrolina para dar un complejo coloreado que obedece la ley de Beer [11].

2.3. Determinación de las condiciones de operación para la remoción de hierro

Se evaluó el efecto del pH para diferentes concentraciones iniciales de Fe^{+2} , sobre el tiempo requerido para su precipitación y posterior remoción por medio de UF. Los niveles de estudio se establecieron de acuerdo con la revisión bibliográfica [12]. Se realizó un diseño factorial 3^2 a escala laboratorio. Los niveles de los factores fueron: 1, 3 y 5 mg/L para la concentración de hierro y 6, 6.5 y 7 para el pH. La variable de respuesta del diseño de experimentos fue el tiempo de retención requerido para obtener una concentración de hierro inferior a 0,3 mg/L posterior a la filtración, límite máximo permisible en la legislación colombiana.

Para el desarrollo de cada uno de los experimentos, se preparó una solución de 2 litros de agua destilada, ajustando su concentración mediante la adición de sulfato de hierro y utilizando NaOH como regulador de pH [13] para cada una de las condiciones experimentales; la tabla 1 presenta los volúmenes consumidos de NaOH según el nivel del diseño. Se verificó la concentración inicial de hierro para cada ensayo empleando el método estándar 3500-Fe B-Phenanthroline. Luego, se pasaron las diferentes soluciones por un filtro con un tamaño de poro de $0,1 \mu\text{m}$, para finalmente realizar la medición de hierro a cada ensayo, los resultados obtenidos fueron analizados usando el software estadístico Statgraphics [14].

Tabla 1. Consumo de agente regulador de pH (NaOH), según el tratamiento

Tratamiento	[] Fe	pH	NaOH (ml)
1	1	6,5	0,4
2	1	7	1
3	1	7,5	2,6
4	3	6,5	0,5
5	3	7	1,3
6	3	7,5	2,9
7	5	6,5	0,6
8	5	7	1,6
9	5	7,5	3,2

Posterior al diseño a escala laboratorio, se realizó una serie de ensayos en una planta de UF con capacidad para producir 2 m³/h de agua filtrada. Se validaron 3 tratamientos del diseño experimental. La figura 1 presenta la configuración del sistema de UF implementado en las validaciones; la tabla 2 reporta las condiciones experimentales, condiciones de operación y parámetros de diseño del sistema de UF. Se realizaron mediciones experimentales de hierro, turbidez, pH y conductividad.

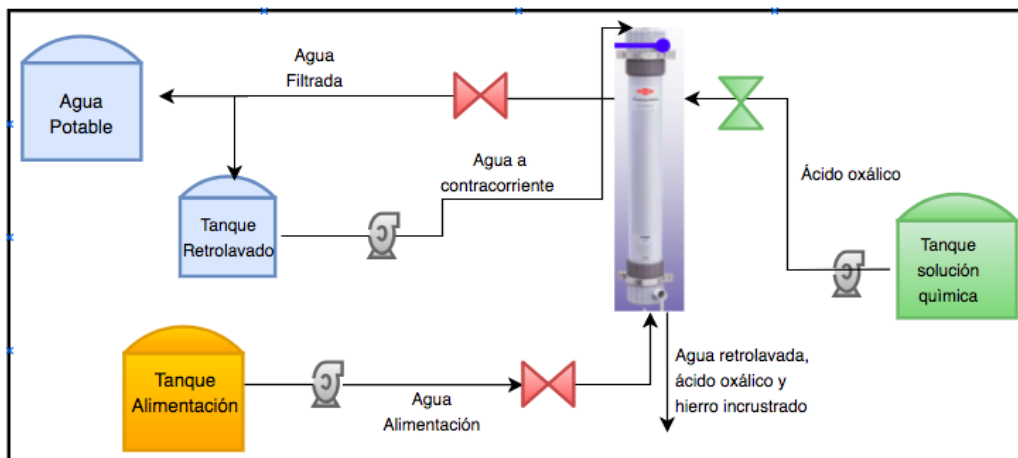


Figura 1. Esquema de la configuración del sistema de ultrafiltración para validación

Tabla 2. Condiciones experimentales de operación y parámetros de diseño del sistema de UF de validación.

Parámetro	Validación 1	Validación 2	Validación 3
pH	6,5	7,5	7,5
Concentración Inicial de Fe	1	3	5
Volumen Inicial agua destilada (m ³)	1	1	1
Tiempo (min)	60	35	8
Área Membrana (m ²)	24	24	24
Tamaño Poro (μm)	0,1	0,1	0,1
Presión Alimentación (psi)	10	10	10
Presión Descarga (psi)	1	1	1

Paralelamente se evaluó la sedimentación con el fin de contrastar los resultados obtenidos por medio de UF. Por lo que se prepararon soluciones de 2 litros a cada una de las condiciones experimentales por duplicado para un total de 18 experimentos, el proceso de sedimentación se llevó a cabo en Beakers y se monitorearon las concentraciones de hierro en el sobrenadante por periodos máximos de 24 horas.

2.4. Efecto de la retención de hierro en módulos de ultrafiltración

Los efectos de la retención de hierro en módulos de ultrafiltración al igual que los costos asociados al proceso fueron analizados desde un caso de estudio real de la empresa, permitiendo analizar las implicaciones prácticas de los resultados.

De acuerdo con los diseños de la empresa, las plantas de UF operan bajo un sistema de extremo muerto y a presión de alimentación constante, por lo cual emplean una válvula reguladora de presión a la entrada del sistema con el propósito de proteger las membranas de una sobrepresión por taponamiento, en consecuencia, el efecto del hierro en las membranas se evaluó en función de la variación de capacidad operativa, esta expresada en disminución de caudal. La incidencia de la remoción de Fe^{+2} en módulos de ultrafiltración se determinó mediante la planta del caso de estudio. Para evaluar el efecto de la incrustación de hierro en las membranas se hizo un contraste con la operación de una segunda planta, cuya concentración de hierro en el efluente era mínima. La tabla 3 presentan las condiciones de operación de las dos plantas evaluadas, y la tabla 4 contrasta las características fisicoquímicas del efluente en el caso de estudio con la segunda planta.

Tabla 3. Condiciones de operación de plantas de ultrafiltración evaluadas

Ficha Técnica de las membranas empleadas en ambos sistemas	
Parámetros	Valor
Caudal Operación Promedio (m ³ /h)	4,2
Volumen Mensual Tratado (m ³ /mes)	250
Potencia De Bomba De Alimento (Hp)	1,5
Material De Fibra	Fluoruro de polivinilideno
Tamaño De Poro (µm)	0,1
Relación Diámetro Interno (mm) /diámetro externo(mm)	0,6/1,1
Geometría Del Módulo (mm*mm)	1119*1157
Frecuencia De Retrolavado (min)	30
Máxima Presión De Alimento (psi)	60
Máxima Presiones Transmembrana (psi)	45
Operación Máxima Transmembrana (psi)	22
Tipo de flujo de operación	Extremo Muerto
Válvula reguladora de presión a la entrada	si

Tabla 4. Características del efluente en el caso de estudio y la segunda planta evaluada

Parámetro	Valor del Parámetro		
	Límite Legal	Caso de estudio	Segunda planta
Microbiológicos			
Coliformes totales (UFC/100ml)	0	37	35
Escherichia coli (UFC/100ml)	0	0	0
Fisicoquímicos	Límite Legal	Caso de estudio	Segunda planta
pH	6,5-9	7,1	6,8
Cloro libre (ppm)	Max 2	0,8	1,1
Conductividad (us/cm)	1000	17	22
Turbidez (UNT)	2	6	5,6
Color aparente(Pt-Co)	15	54	50
Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /l)	200	4,8	5
Dureza (mg CaCO ₃ /l)	300	46	46
Hierro Total (mg Fe ₂ /l)	0,3	1,108	0,1
Manganeso (mg Mn/l)	0,1	0,016	0,03
Aluminio (mg Al/l)	2	0,166	0,3
Nitratos (mg No ₃ /l)	10	1,06	0,85
Amonio (mg NH ⁺)	0	0	0

Se monitoreo el flujo volumétrico para ambas plantas por un periodo de 10 semanas. Cuando se presentó una caída de caudal mayor al 20% con respecto al inicial, parámetro de diseño de la empresa, se realizaron lavados químicos; estos usando como agente ácido oxálico al 2% peso. La cantidad de hierro retenido se determinó en función de la concentración inicial y final del efluente durante toda la operación para ambos casos de estudio. La periodicidad de lavados para la regeneración operativa de forma general se determinó en función de hierro removido por la membrana que ocasiono una caída de caudal mayor al límite de diseño permitido; de forma específica para el caso de estudio la periodicidad de los lavados para la regeneración de la membrana se reporta por volumen tratado de agua.

2.5. Costos de un proceso de remoción de hierro en sistemas de ultrafiltración

El siguiente apartado consideró los costos adicionales en los que incurriría la empresa en un proceso de remoción de hierro. Luego de analizar el proceso, se agruparon en tres rubros: costo de instalación del tanque para aumentar el tiempo de retención, costos de operación y costos de mantenimiento, calculados para un periodo de 5 años, tiempo en el cual se deprecia el sistema.

El costo de instalación contemplo el volumen del tanque requerido, el cual es función del caudal de operación y del tiempo de retención necesario para la remoción de hierro, obtenido en el diseño experimental. El precio del tanque se determinó según la cotización de tanques de almacenamiento para aguas de la empresa “Rotoplast” dependiendo del volumen. El costo operativo consideró las condiciones requeridas para regular el pH a un valor objetivo en función del consumo de agente básico (NaOH) durante el tiempo de operación en la vida útil del sistema. Esta expresión se determinó por medio de una regresión calculada con el software estadístico Statgraphics, considerando como variables independientes: Concentración de hierro y pH en todos los niveles evaluados y variable dependiente el gasto de NaOH determinado mediante el diseño de experimentos realizado (Tabla 1). Los costos de mantenimiento se obtuvieron en función de la relación del consumo de agente químico (ácido oxálico) requerido para la recuperación operativa del sistema, definida por la empresa como 0.6 Kg/m² y el tiempo de operación en la vida útil de las membranas.

Finalmente se agruparon los elementos del costeo en función de las variables que intervienen en el proceso de remoción de hierro, que permitió a la empresa obtener el costo del proceso; entendiendo que este siempre estará en función de las características del efluente y consideraciones propias de cada diseño. Este apartado consideró el caso de estudio utilizado en la evaluación de capacidad operativa de un sistema de UF a manera de contextualizar los resultados.

3. Resultados y análisis

3.1. Remoción de hierro por ultrafiltración

Factores como concentración de hierro y pH fueron evaluadas en un diseño factorial 3² considerando variable de respuesta el tiempo requerido para lograr la oxidación de Fe⁺² a Fe⁺³, de modo que sea removido por módulos de ultrafiltración, hasta alcanzar la concentración permisible. La tabla 5 reporta los tiempos a los cuales se alcanza una concentración de hierro en el agua filtrada inferior a 0.3 mg/L, según el tratamiento experimental.

Tabla 5. Tiempos de oxidación requeridos para la remoción de hierro por UF según el tratamiento

Tratamiento	[] Fe	pH	Tiempo (min)
1	1	6,5	60
2	1	7	30
3	1	7,5	6
4	3	6,5	35
5	3	7	12
6	3	7,5	5
7	5	6,5	8
8	5	7	7
9	5	7,5	4

Determinar los tiempos requeridos para la remoción de hierro en sistemas de ultrafiltración implicó analizar la velocidad de oxidación del hierro, hasta llevarlo a un estado de insolubilidad que diera lugar a concentraciones permitidas. Se aprecia en las gráficas 2,3 y 4 el comportamiento del pH en concentraciones de hierro de 1,3 y 5 mg/L donde los menores tiempos para obtener la concentración legal se logran en pH de 7.5, que equivalen a 6, 5 y 4 minutos respectivamente, evidenciando que a mayores periodos de oxidación se obtendrían efluentes con concentración de hierro por debajo del límite permisible. Las gráficas detallan que a pH 6.5, condición comúnmente encontrada, es viable la ultrafiltración para remover hierro no obstante el tiempo requerido estará en función de la concentración de este, presentando tiempos menores a mayores cantidades de hierro. La mayor velocidad de remoción ocurre en los primeros minutos, justificación que se comprende a partir del pH, en los primeros instantes no se lograba una regulación inmediata de este, dando lugar a zonas más básicas que otras acelerando la remoción.

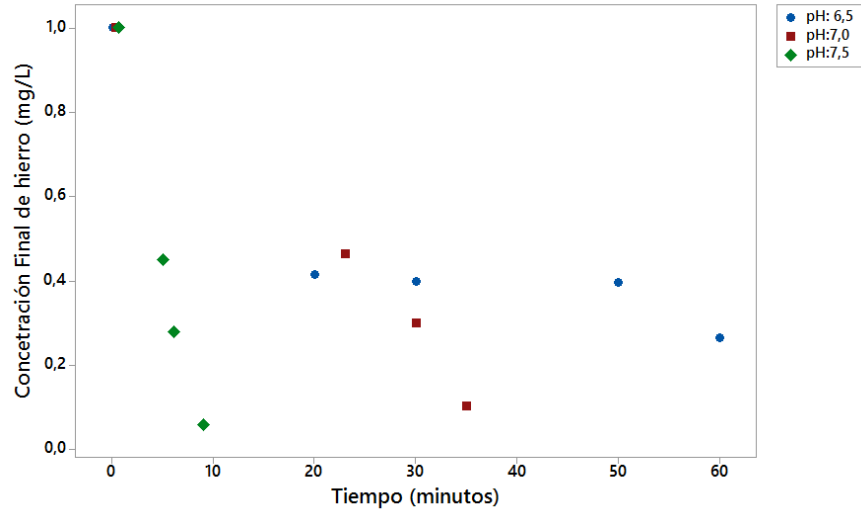


Figura 2. Evolución de la remoción de hierro a concentración inicial de 1mg/L en diferentes pH

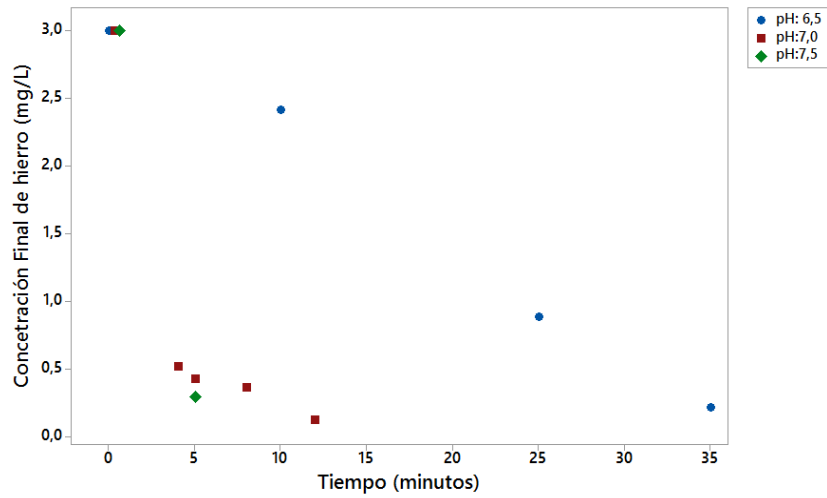


Figura 3. Evolución de la remoción de hierro a concentración inicial de 3mg/L en diferentes pH

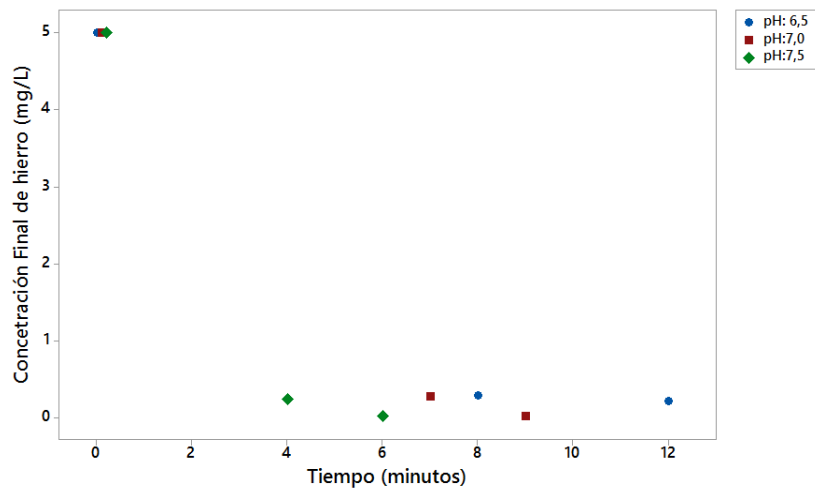


Figura 4. Evolución de la remoción de hierro a concentración inicial de 3mg/L en diferentes pH

El diseño de experimento dio lugar a determinar factores e interacciones significativas para la elaboración de un modelo que permita estimar el comportamiento de forma pertinente. La figura 5 presenta el diagrama de Pareto que reporta los factores significativos para el diseño sobre un valor p de 0,05 (el anexo 2 detalla la validez estadística el modelo y validación de los supuestos de la regresión).

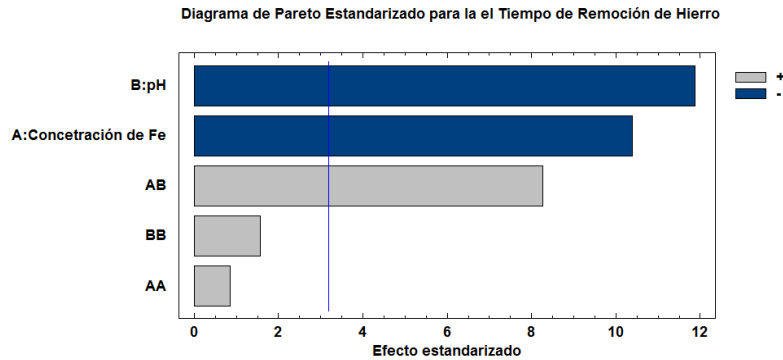


Figura 5. Factores significativos en el diseño experimental

La ecuación 1 considera los factores significativos y logra explicar el comportamiento de los datos experimentales en un 97.52 % (Anexo 2); permitiendo estimar los tiempos requeridos para la remoción de hierro por UF que son presentados en la figura 6, observando que los menores tiempos de oxidación para la remoción de hierro se obtienen en los mayores valores de los niveles evaluados (Concentración de Fe 5 mg/L y pH=7.5) con una tendencia a aumentar la velocidad en concentraciones mayores a 3 ppm, y que el tiempo de oxidación requerido empieza a aumentar a medida que se obtiene combinaciones de niveles más bajos, análisis congruente con los resultados experimentales previamente reportados.

$$t = 159.65 - 96.6667Fe - 253.5pH + 0.458333Fe^2 + 12.5Fe * pH + 13.333pH^2 \quad (1)$$

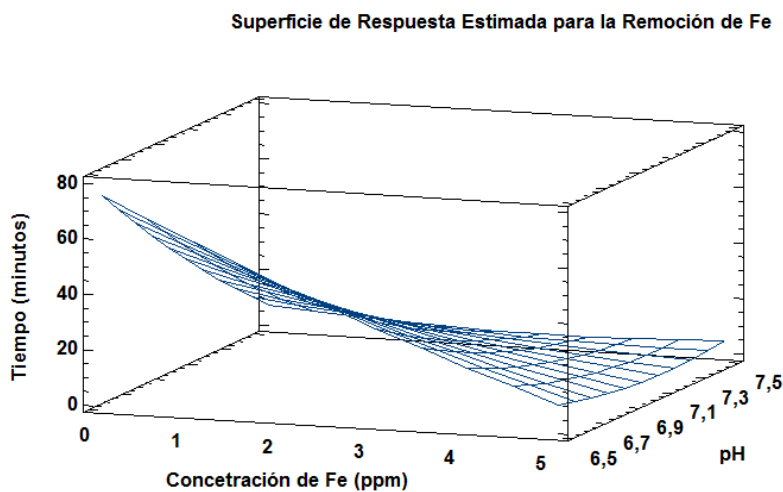


Figura 6. Superficie de tiempos predichos por el modelo desarrollado

Los efectos de la concentración de Fe y pH sobre el tiempo de oxidación requerido para la remoción de hierro por UF son reportados en la figura 7; evidenciando efectos similares, implicando que un cambio de un nivel experimental a otro superior tiene un efecto inversamente proporcional al tiempo requerido para la remoción,

es decir, a medida que aumenta la concentración de hierro y pH, disminuyen los tiempos requeridos para favorecer la remoción de hierro en sistemas de UF. Efectos ajustados a trabajos de investigación previos donde analizan la influencia de los factores evaluados en este trabajo desde modelos cinéticos reportando resultados similares; comportamiento que se puede explicar desde el mecanismo de la reacción involucrada. La conversión de Fe^{+2} a Fe^{+3} , induce una reacción catalítica provocada por el mismo hierro férrico, disminuyendo la energía de activación y en consecuencia aumentando la velocidad de reacción, fenómeno sustentado en el artículo “Recent strategies for the removal of iron from water” [8]; una mayor concentración de Fe^{+2} implica una mayor producción de Fe^{+3} y en consecuencia una catálisis en la reacción, implicando que cantidades mayores de hierro ferroso aceleran la obtención de hierro en un estado insoluble en el agua, capaz de ser retenido por membranas de ultrafiltración, tendencia acentuada por los trabajos de Nitasha Khatri donde expone el uso de un agente oxidante como regulador de pH (NaOH), evidenciando que entre el hierro ferroso e hidróxido de sodio ocurre un fenómeno de transferencia de electrones desde el Fe^{+2} al agente oxidante, originando un estado de insolubilidad del hierro en el agua [8]; condiciones que en conjunto dan las mayores velocidades de remoción.

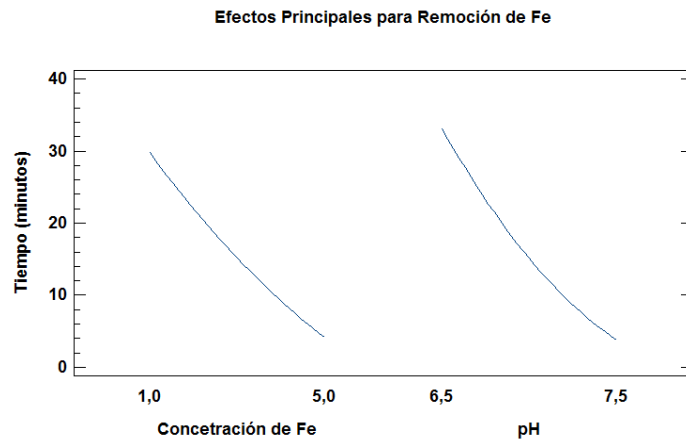


Figura 7. Efectos del pH y concentración de hierro sobre la remoción via UF

Al analizar de forma integrada las repercusiones de un cambio de nivel experimental en la concentración de hierro sobre determinado nivel de pH, se aprecia en la figura 8 la existencia de interacciones entre estos dos factores; evidenciando que el cambio en el comportamiento de un factor está en función del nivel en que se encuentre el otro. De forma ilustrativa se aprecia que pasar de una concentración de 1 a 5 ppm a un nivel de pH de 6,5 disminuye en 55 minutos el tiempo requerido para la remoción a un límite legal, es decir, que tanto la concentración como el pH pueden tener un efecto positivo o negativo según el nivel del otro factor en la remoción de hierro como se puede evidenciar en el trabajo de N. El Azher donde al aumentar las concentraciones de hierro entre 5, 10, 15 y 20 ppm a un pH constante de 7 aumenta la tasa de oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} debido al efecto catalítico de la reacción provocada [15].

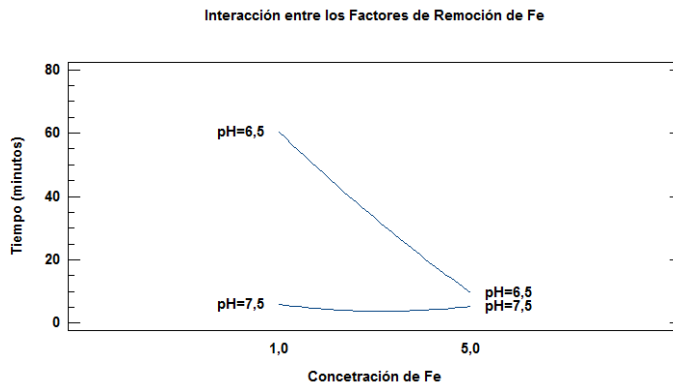


Figura 8. Interacciones entre pH y concentración de hierro sobre la remoción via UF

Bajo la función obtenida, considerando la superficie de tiempos estimados y los experimentales, se realizó una validación de los resultados en una planta de UF. La tabla 6 reporta los valores obtenidos en la validación y su contraste con los resultados a escala laboratorio; mostrando que para el tiempo estimado en todos los casos se logra una concentración de hierro final menor que en el estudio a escala laboratorio, implicando una mayor eficiencia de los módulos de UF que los filtros evaluados pese a tener el mismo tamaño de poro, justificado en un mayor periodo de servicio de las membranas antes de ser saturados por el hierro. Igualmente se evidencia que las menores desviaciones se encuentran en las condiciones que presentan mayores periodos de oxidación antes de la filtración, implicando que los tratamientos que tienen una mayor velocidad están sobredimensionados, no obstante, las desviaciones se presentan en tratamientos que requieren un tiempo estimado menor de 10 minutos, restándole impacto al sobre diseño del modelo. Una vez los efluentes fueron sometidos a los respectivos procesos de ultrafiltración se hizo verificación de sus condiciones finales. La adición de hierro al agua implica una caída de pH, que una vez filtrado no reporta una recuperación. Esta se puede justificar a partir de la catálisis de reacciones secundarias que compiten y dan lugar a un medio ácido, y persiste una vez removido el hierro. [16]

Tabla 6. Validación de remoción de hierro a escala industrial

Concentración Fe (mg/l)	pH	Tiempo de oxidación (minutos)	Parámetros finales			
			Concentración Fe laboratorio (mg/l)	Concentración Fe Planta UF (mg/l)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidez Final (NTU)
1	6,5	60	0,3	0,29	64,4	0,07
3	7,5	5	0,3	0,22	65,8	0,12
5	7,5	4	0,3	0,2	63,3	0,09

Paralelamente el estudio de remoción evaluó la sedimentación realizando una comparación entre los tiempos de oxidación requeridos por UF. La tabla 7 detalla las concentraciones obtenidas por cada nivel de UF y sedimentación, esta última es el promedio de las réplicas realizadas; considerando que los tiempos reportados por la UF corresponden a concentraciones finales de Fe ajustadas a la normativa colombiana.

Tabla 7. Contraste de UF y sedimentación como métodos para remover hierro

Factores		Variable de respuesta		
Concentración Inicial mg/l)	pH	Tiempo UF a 0,3 mg/l (min)	Tiempo sedimentación Promedio min	Concentración final (mg/) - Sedimentación
1	6,5	60	1620	0,827573473
1	7	30	310	0,266970356
1	7,5	6	300	0,190024831
3	6,5	35	1620	2,776316094
3	7	12	1440	0,275195213
3	7,5	5	1440	0,214192264
5	6,5	8	1620	0,968845356
5	7	7	1440	0,129541889
5	7,5	4	1440	0,097669605

El comportamiento de la sedimentación evidencia que aumentar las concentraciones de hierro se favorece la remoción de este, resultados similares se obtienen por UF, donde al aumentar el pH por medio de la adición de agente oxidante, NaOH, se acelera la transferencia de electrones desde el Fe^{+2} al hidróxido de sodio, dando lugar a un estado de insolubilidad del hierro en agua; fenómenos sustentados en el artículo [8]. Resultados contrarios se obtienen cuando se realiza el contraste de los tiempos obtenidos por cada método; el mayor tiempo requerido para la remoción de hierro por UF comparado con el menor obtenido por sedimentación, encuentra que el primero es 5 veces más rápido que el segundo. Puede explicarse dado que la UF al ser un proceso mecánico de filtración implementa membranas con tamaño de poro de $0.1 \mu\text{m}$ que retiene el hierro oxidado,

caso contrario ocurre con la sedimentación, al ser un proceso físico de decantación depende únicamente de la cinética de la reacción, que de acuerdo con los resultados obtenidos se comporta de forma lenta en función de las necesidades del estudio en cuestión.

En termino de tendencias, se resalta que los tiempos evaluados para pH de 6.5 no lograron la concentración de hierro permitida, a pesar que el tiempo de oxidación para estos tratamientos a 1-3-5 ppm fueron 27, 47 y 203 veces mayor que en UF, lo cual en términos de operatividad y diseño hace inviable la sedimentación como proceso de remoción de hierro en aplicaciones industriales, sin embargo, Q.Melia en su artículo [17] evalúa el efecto de coagulantes que favorezcan la desestabilización de ciertas especies contenidas en el agua que induzcan la agrupación de partículas para formar flocos, dando lugar a plantear futuros experimentos que evalúen diferentes coagulantes que precipiten el hierro y reduzca los tiempos de oxidación por sedimentación. Se resalta que la intención de este proyecto es adecuar conceptualmente los actuales sistemas de ultrafiltración de la empresa para la remoción de hierro, no considerando agregar etapas previas, como sedimentación.

3.2. Efecto de la retención de hierro en módulos de ultrafiltración

Para garantizar las condiciones de operación, se realizó la caracterización inicial de los efluentes, reportados en la tabla 4, en la que se observa parámetros fisicoquímicos y microbiológicos similares tanto para el caso de estudio como para la segunda planta; variable se encuentra la concentración inicial de hierro, permitiendo evaluar el efecto de este parámetro en la pérdida de capacidad operativa de la membrana de UF. Otras condiciones y minerales como el manganeso [18] que inciden directamente en la pérdida de capacidad operativa están en concentraciones bajas y similares en ambos casos, no atribuyéndoles la reducción de capacidad operativa.

El efecto de la incrustación de hierro se evaluó en función de la pérdida de capacidad operativa en cada una de las plantas estudiadas, expresada en variaciones de caudal que implica una relación al gradiente de presión de alimentación y salida de los módulos. En la figura 9 se observa una disminución cada semana del 9,5% del caudal para el caso de estudio y un comportamiento aproximadamente constante para la segunda planta, es perdida irreversible no recuperada con los constantes lavados convencionales. Teniendo en cuenta que la caracterización del efluente para ambos casos son similares, menos en sus concentraciones iniciales de Fe (1,1 08 y 0,1 mg/l respectivamente) el aumento en el gradiente de presión del sistema expresado en perdida de caudal corresponde a las transiciones de incrustación reversible a irreversible atribuibles al ensuciamiento de la membrana dado a la incrustación de hierro. Resultados consistentes con estudios de separación con membrana donde F. Zaviska [19] concluye que la obtención de un filtrado ocasiona la pérdida de capacidad operativa hasta un punto que torna irreversible con lavados convencionales, implicando el uso lavados mecánicos o químicos para regenerar según la naturaleza del efluente. Además, al realizar el proceso de filtración de tipo “Extremo Muerto” como el realizado en la operación de las dos plantas da pie a que los sólidos, en este caso el hierro, se acumulan en la superficie del medio filtrante en forma de torta generando aumento en la resistencia al flujo provocando la caída de caudal, resultados congruentes con el estudio realizado por N. Shamsuddin[20] donde realiza la comparación de la filtración de tipo “Extremo Muerto” y “flujo cruzado”, obteniendo que se generan masas de sólidos en mayor proporción cuando realizan filtraciones tipo “Extremo Muerto”, siendo recomendable ajustar el diseño del sistema de ultrafiltración de forma preliminar y sin considerar otros factores a un tipo “flujo cruzado”.

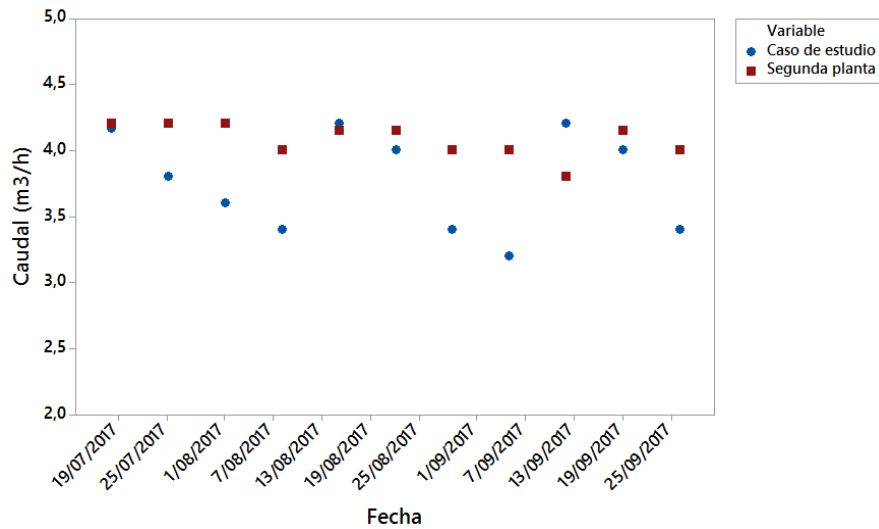


Figura 9. Pérdida de capacidad operativa en las plantas evaluadas.

Para determinar la periodicidad del tratamiento químico, se monitoreo semanalmente la variación del caudal para el caso de estudio (figura 9), observando una pérdida de capacidad operativa reflejada en la reducción de la caudal en $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ por semana, cuando se presentó una caída mayor al 20% de caudal con respecto al inicial, parámetro de diseño de la empresa, se realizó lavados químicos con ácido oxálico, de acuerdo a lo anterior se determinó la periodicidad de lavados para el caso de estudio estableciendo realizar un lavado cada $233,33 \text{ m}^3$ de agua filtrada, además se obtuvo una periodicidad en términos generales dada la retención de hierro en la membrana y su área, relación que para este caso de estudio dio como resultado que por cada $5,84 \text{ g}$ de F acumulados en 1 m^2 de membrana se debería realizar lavado químico. Es importante aclarar que este cálculo únicamente aplica para las condiciones de este caso en particular y se calcula para tener un valor que pueda ser tomado para comparaciones con otros casos de estudio.

Finalmente, para verificar que la UF es un método eficiente para potabilización de aguas, el efluente tratado en la planta del caso de estudio, el cual su caracterización inicial estaba dentro del margen experimental, fue sometido a un análisis de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos reportados en la tabla 8, donde se reporta el cumplimiento de sus variables dentro de los límites legales.

Tabla 8. Características microbiológicas y fisicoquímicas finales del efluente del caso de estudio

Parámetro	Valor del Parámetro	
	Límite Legal	Caso de estudio
Microbiológicos		
Coliformes totales (UFC/100ml)	0	0
Escherichia coli (UFC/100ml)	0	0
Fisicoquímicos	Límite Legal	Caso de estudio
pH	6,5-9	6,4
Cloro libre (ppm)	Max 2	0,1
Conductividad (us/cm)	1000	82
Turbidez (UNT)	2	0,45
Color aparente(Pt-Co)	15	3
Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /l)	200	13
Dureza (mg CaCO ₃ /l)	300	28
Hierro Total (mg Fe ₂ /l)	0,3	0,05
Manganeso (mg Mn/l)	0,1	0,008
Aluminio (mg Al/l)	2	0,01
Nitratos (mg NO ₃ /l)	10	0,4
Amonio (mg NH ⁺)	0	0

3.3. Costos de un proceso de remoción de hierro en sistemas de ultrafiltración

El costo de inversión consideró adiciones estructurales al montaje de ultrafiltración convencional de la empresa (figura 1), donde se tuvo en cuenta el tanque requerido para favorecer la oxidación del hierro, el volumen del tanque se obtuvo del producto caudal de operación y tiempo requerido de oxidación de hierro en los módulos, el tiempo fue obtenido en el diseño experimental (anexo 2) el cual predice el tiempo de retención según pH y concentración inicial, el costo que representa el volumen del tanque es determinado según el proveedor (Rotoplast). Un factor de sobre diseño no fue considerado al momento de obtener el tanque dado que el volumen requerido siempre será un valor menor al valor comercial encontrado.

El costo adicional de operación fue determinado según la cantidad de hidróxido de sodio (agente de ajuste de pH que usa la empresa) requerido para el ajuste de pH a las condiciones que favorecen la remoción, tomando en consideración igualmente el caudal a regular durante el tiempo de operación en la vida útil del sistema definido como de 5 años por la empresa. La cantidad de hidróxido de sodio fue obtenida mediante regresión, tomando en consideración los consumos en el ajuste del diseño de experimento, donde la ecuación 2 describe la cantidad requerida.

$$gNaOH = -0.0370911 - 0.0079994Fe + 0.0106659pH + 0.00120824Fe^2 + 0.000999925Fe * pH - 0.00066617pH^2 \quad (2)$$

El modelo cumple los supuestos de la regresión (anexo 3) y logra explicar 97 % los datos experimentales, es de anotar que la estimación de consumo de NaOH, busca dar una aproximación al consumo requerido y no debe considerarse como certero, al estar viciado parcialmente por apreciaciones como: la regresión obtenida solo cubre el rango experimental analizado en el presente informe, además, encuentra una limitante al considerar en su planteamiento una relación entre la concentración inicial de hierro y el pH inicial, es de esperar que se presente variaciones en aguas con determinada composición química donde se favorezcan determinadas interacciones. Se sobreentienden los vicios en los que incurre una función para estimar ajuste de pH, al desconocer las interacciones y fenómeno químicos que en el ajuste ocurren, sin embargo, la regresión como un modelo de caja negra logra explicar favorablemente los datos experimentales.

El costo de mantenimiento considero la recuperación de capacidad operativa perdida por incrustaciones de hierro en la membrana, considerando la cantidad de agente requerido para la regeneración por m² de membrana en cada lavado, el valor del agente de recuperación establecido en 2600 COP/kg, y la operación vida útil del sistema. Las ecuaciones 3,4 y 5 presentan el modelo de costos de inversión, operación y mantenimiento respectivamente; la tabla 8 se detalla el glosario de términos involucrados en costeo.

Tabla 8. Glosario de términos involucrados en las ecuaciones de costeo del proceso

Simbolo	Definición	Unidades
$Costo_{inv}$	Costo de instalación	COP
$Costo_{oper}$	Costo operativo	COP
C_{mant}	Costo de mantenimiento	COP
V	Volumen del tanque	m ³
t	Tiempo de retención	minutos
Q	Caudal	m ³ /h
Fe	Concentración de Hierro	mg/l
Ph	Potencial de Hidrogeno	Unidades pH
$gNaOH$	Cantidad de NaOH	Gramos
$\$NaoH$	Costo de NaOH	Cop/kg
t_{util}	Tiempo de vida útil (5años)	Horas
$\$agente$	Costo de agente de lavado	Cop/kg
Am	Área de membrana	m ²
$Cage$	Cantidad agente de lavado	Kg/lavado* m ²
Lh	Lavados de mantenimiento	Lavado.

$$Costo_{inv} = f(Q * tiempo_{ret}) \quad (3) \quad \text{Donde} \quad tiempo_{ret} = 1159,65 - 96,6667Fe - 253,5 * pH + 0,458333 Fe^2 + 12,5 Fe * pH + 13,3333pH^2$$

$$Costo_{oper} = \frac{gNaOH * \$NaoH * Q * t_{util}}{2(t)} \quad (4)$$

$$C_{mant} = \$agente * Am * Cage * Lh \quad (5)$$

El caso de estudio fue costeado con los modelos obtenidos, encontrando que bajo el pH y concentración inicial de hierro el tiempo de oxidación requerido es 40 minutos y bajo el caudal de operación el volumen necesario del tanque debe ser 1,66 m³, tomando en consideración el proveedor de la empresa el costo de instalación al día de hoy es 606.409 COP, con un volumen comercial de 2m³ que representa un sobre dimensionamiento de 17%, ilustrando lo necesario de no considerar en el volumen del tanque un factor de seguridad. Considerando el área de la membrana del caso de estudio, la cantidad de ácido oxálico requerido para regenerar la membrana por lavado y un total de 67 lavados requeridos en toda la vida útil del sistema, se estimó el costo de mantenimiento en 2.194.920COP para un periodo de 5 años. El caso de estudio no considero costos de operación, dado que no se hizo ajuste de pH con la intención de conocer el valor asociado a las condiciones evaluadas. Encontrado que para el caso analizado la mayor participación del costo de remoción de hierro por ultrafiltración la presenta la operación con un porcentaje del 79% del total del valor.

Considerando un efluente que minimice únicamente el costo de inversión, y dado que el costo de mantenimiento se podría ver como un monto que no es función de la características del agua, el minimizar el volumen, implica encontrar los niveles de pH y concentración de hierro que reportan el menor costo, este estará en los niveles superiores de pH y concentración de hierro, donde el volumen requerido que minimiza el costo para el caudal del caso de estudio es de 0.37 m³ reportando una diferencia de 13 veces menor al actual tanque requerido. Haciendo un análisis similar solo considerando el costo de operación, se encuentra que el mínimo de este costo se encuentra en los niveles inferiores evaluados en la función que determina el consumo de NaOH.

Es así como se encuentra que los componentes del costo general del proceso de ultrafiltración que están en función de la concentración de hierro y pH, encuentran su óptimo en niveles extremos entre sí, por lo que se sugiere a fin de encontrar óptimos globales que minimicen el costo, realizar una optimización de la función general que permita obtener los niveles de pH y concentración de hierro que optimizan el costo del proceso, objetivo fuera del alcance de este trabajo.

4. Conclusiones

Se estudió la influencia de factores como concentración de hierro y pH sobre el tiempo requerido para su precipitación y posterior remoción a escala piloto con validaciones a nivel industrial. Obteniendo un modelo con validez estadística que permite predecir los tiempos según las condiciones del efluente; concluyendo que los factores evaluados afectan el tiempo de oxidación del hierro y precisan interacciones entre ellos; encontrado que a valores mayores de pH y concentración de hierro se obtienen mayores velocidades de remoción. Además, la remoción de hierro contemplando un proceso de oxidación, y posterior separación por una etapa de sedimentación no se presenta viable bajo las condiciones experimentales evaluadas, encontrando altos tiempos de oxidación requeridos en contraste con la UF.

Al contrastarse procesos de UF similares en su operación y caracterización, a excepción de la concentración inicial de hierro se encontró que, debido a la incrustación de hierro en la membrana, esta perdió capacidad de operación evidenciada en una caída de caudal que implica un aumento en el gradiente de presión de alimentación y salida del módulo. Estableciendo la periodicidad del tratamiento químico, determinando que por cada 233 m³ de agua filtrada se debe realizar lavado químico a la membrana para el caso estudiado, igualmente se obtuvo la periodicidad en términos generales, donde por cada 5,84 g de Fe acumulados en 1m² de membrana se deberá realizar retro lavado.

Los costos adicionales en un sistema de ultrafiltración acoplado para remover hierro contemplaron el costo de instalación adicional en la adecuación del montaje, el costo de mantenimiento del sistema y los costos operativos; desarrollando un conjunto de ecuaciones que permiten estimar el costo de remoción de hierro por UF. Para el caso de estudio planteado, sin considerar un proceso de optimización, se determinó que la mayor contribución al costo total corresponde al costo de operación

5. Tabla de Anexos o Apéndices

Tabla 9. Documentos adicionales incluidos con el proyecto de grado.

Nombre	Desarrollo (propio/terceros)	Tipo de Archivo	Enlace google drive (https://goo.gl/)
Curva de calibración de medición de hierro	Propio	PDF	http://xurl.es/Anexo1
Validez estadística de regresión del tiempo de retención	Propio	PDF	http://xurl.es/Anexo2
Validez estadística de regresión del ajuste de pH	Propio	PDF	http://xurl.es/Anexo_3

6. Referencias

- [1] "2100 millones de personas carecen de agua potable en el hogar y más del doble no disponen de saneamiento seguro", World Health Organization, 2018. [Online]. Available: <http://www.who.int/es/news-room/detail/12-07-2017-2-1-billion-people-lack-safe-drinking-water-at-home-more-than-twice-as-many-lack-safe-sanitation>. [Accessed: 10- May- 2018].
- [2] A. C. Habert, "Aspectos Gerais dos Processos com Membranas" in *Processos de Separação por Membranas*, Ed. E-papers: Rio de Janeiro, 2006, pp. 9-12.
- [3] A. Suarez Ramirez, "Propuesta de dimensionamiento de un sistema de ultrafiltración, para tratar agua permeada almacenada", Trabajo de fin de grado, Dep. Ing Química, Fundación Universidad de América, 2016.
- [4] "Totagua", Totagua.com, 2018. [Online]. Available: <http://www.totagua.com/pdf/equipos-depuracion/ultrafiltracion.pdf>. [Accessed: 10- May- 2018].
- [5] "Cross Flow Microfiltration, Ultrafiltration & Cross Filtration", Porexfiltration.com, 2018. [Online]. Available: <http://www.porexfiltration.com/learning-center/technology/what-is-cross-flow-filtration/>. [Accessed: 10- May- 2018].
- [6] Características químicas que tienen consecuencias económicas e indirectas sobre la salud humana, Resolución 2115-Cap 2-Artículo7, 2007.
- [7] "Drinking water problemas: Iron and Manganese", Soiltesting.tamu.edu, 2018. [Online]. Available: <http://soiltesting.tamu.edu/publications/L-5451.pdf>. [Accessed: 10- May- 2018].
- [8] N. Khatri, S. Tyagi and D. Rawtani, "Recent strategies for the removal of iron from water: A review", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 19, pp. 291-304, 2017.
- [9] S. Dashtban Kenari and B. Barbeau, "Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment", *Journal of Membrane Science*, vol. 516, pp. 1-12, 2016.
- [10] "NEMI Method Summary - 3500-Fe B", Nemi.gov, 2018. [Online]. Available: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7421/. [Accessed: 10- May- 2018].
- [11] D. Swinehart, "The Beer-Lambert Law", *Journal of Chemical Education*, vol. 39, no. 7, p. 333, 2000.
- [12] L. Moncada, "caracterización física y química de la cáscara de plátano, para la eliminación de hierro y manganeso en aguas provenientes de pozos profundos.", Academia.edu, 2015. [Online]. Disponible en: http://www.academia.edu/13385751/caracterizaci%C3%93n_f%C3%93sica_y_qu%C3%93mica_de_la_c%C3%81scara_de_pl%C3%81tano_para_la_eliminaci%C3%93n_de_hierro_y_manganeso_en_aguas_provenientes_de_pozos_profundos. [Acceso: 04- Feb- 2017].
- [13] X. Yang, T. Nisar, D. Liang, Y. Hou, L. Sun and Y. Guo, "Low methoxyl pectin gelation under alkaline conditions and its rheological properties: Using NaOH as a pH regulator", *Food Hydrocolloids*, vol. 79, pp. 560-571, 2018.
- [14] D. Polhemus, Statgraphics. Warrenton, Virginia: Statgraphics Technologies, Inc, 2018.
- [15] N. El Azher, B. Gourich, C. Vial, M. Soulami and M. Ziyad, "Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, no. 9-10, pp. 1877-1886, 2008.

- [16] M. Nemati, S. Harrison, G. Hansford and C. Webb, "Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects", *Biochemical Engineering Journal*, vol. 1, no. 3, pp. 171-190, 1998.
- [17] C. R.Q.Melia, "Coagulation and sedimentation in lakes, reservoirs and water treatment plants", *Water Science and Technology*, vol. 37, no. 2, 1998.
- [18] K. CHOO, H. LEE and S. CHOI, "Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment", *Journal of Membrane Science*, vol. 267, no. 1-2, pp. 18-26, 2005.
- [19] F. Zaviska, P. Drogui, A. Grasmick, A. Azais and M. Héran, "Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds", *Journal of Membrane Science*, vol. 429, pp. 121-129, 2013.
- [20] N. Shamsuddin, D. Das and V. Starov, "Filtration of natural organic matter using ultrafiltration membranes for drinking water purposes: Circular cross-flow compared with stirred dead end flow", *Chemical Engineering Journal*, vol. 276, pp. 331-339, 2015.