

Recuperación de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ de los lodos de coagulación/floculación para reutilizarlo en la potabilización de agua empleando una membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata Ag-NPs

Peralta Guevara, Janine Brigitte

Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura

Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniera en Biotecnología

PhD. Cumbal Flores, Luis Heriberto

28 de julio de 2022

Resultado del análisis de Copyleaks



PeraltaJanine_2022_TesisFinal.docx

Scanned on: 16:40 August 8, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	566
Words with Minor Changes	192
Paraphrased Words	356
Omitted Words	0



LUIS HERIBERTO
CUMBAL FLORES



Website | Education | Businesses



Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura

Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Certificación

Certifico que el trabajo de titulación: **"Recuperación de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ de los lodos de coagulación/floculación para reutilizarlo en la potabilización de agua empleando una membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata Ag-NPs"** fue realizado por la señorita **Peralta Guevara, Janine Brigitte**; el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Sangolquí, 08 de agosto del 2022



Firmado electrónicamente por:
**LUIS HERIBERTO
CUMBAL FLORES**

Cumbal Flores, Luis Heriberto, PhD.

C. C.: 1703553097




Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura
Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Responsabilidad de Autoría

Yo, **Peralta Guevara, Janine Brigitte**, con cédula de ciudadanía n° 1600483497, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Recuperación de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ de los lodos de coagulación/floculación para reutilizarlo en la potabilización de agua empleando una membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata Ag-NPs** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolquí, 08 de agosto de 2022



Peralta Guevara, Janine Brigitte
C.C.: 1600483497



Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura

Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Autorización de Publicación

Yo **Peralta Guevara, Janine Brigitte**, con cédula de ciudadanía n° 1600483497, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Recuperación de sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ de los lodos de coagulación/floculación para reutilizarlo en la potabilización de agua empleando una membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata Ag-NPs en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.**

Sangolquí, 08 de agosto de 2022

Peralta Guevara, Janine Brigitte

C.C.: 1600483497

Dedicatoria

A mis padres, Miriam y Angel. A mis hermanas Niurka y Angelita. A mi Cielo, a mi Sammy y a mi Blue. A mis abuelitos Leonardo Guevara y Celso Peralta. Motivos sobran, palabras no bastan.

Agradecimientos

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología CENCINAT, a su distinguidísimo y único director

Ing. Luis Cumbal Flores, PhD.

A Cari Stael, Eri Llumiquinga y Erikita Murgueitio, mujeres de ciencia e investigación

A Angel Peralta y Miriam Guevara, padre carismático deportista y madre líder indígena

A Angelita y Niurka, hermanas recuerdos de infancia y sueños de juventud

A Jordan Ortiz, cielo suma de paz y alegría

A Elena Moya, prima luz en tiempos de oscuridad

A mi Sammy

A mi Blue

Índice de contenidos

Resultado del análisis de Copyleaks.....	2
Dedicatoria	6
Agradecimientos	7
Índice de contenidos.....	8
Índice de tablas.....	11
Índice de figuras.....	12
Resumen.....	14
Abstract.....	15
Capítulo 1: Introducción.....	16
Problema.....	16
Justificación del problema	16
Objetivos	18
General	18
Específicos.....	19
Marco referencial	19
Potabilización del agua.....	19
Coagulación, floculación y sedimentación del proceso de potabilización del agua	19
Sulfato de aluminio uno de los coagulantes más usados en el tratamiento del agua.....	20
Producción y composición de lodos residuales del tratamiento de agua potable (WTR) ...	21
Gestión de lodos residuales e impacto ambiental	24
Regulaciones ambientales respecto a los WTR (residuos del tratamiento del agua).....	24
Membrana de intercambio iónico IEM para recuperación de coagulante.	25
Nanopartículas de plata.....	27
Capítulo 2: Metodología.....	27
Caracterización de los lodos residuales de la planta potabilizadora de agua.....	27

Toma de muestras y determinación de parámetros in situ como conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y sólidos disueltos totales	28
Análisis de sólidos suspendidos totales (SST) secados a 103 – 105 °C	29
Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) por el método colorimétrico de reflujo cerrado	30
Análisis de aniones inorgánicos por cromatografía de iones	32
Análisis de cationes metálicos con espectrometría de absorción atómica (EAA) por flama, método directo con flama de aire-acetileno	33
Determinación de la concentración de aluminio por el método del Eriocromo Cianina R ..	33
Síntesis de nanopartículas de plata Ag-NPs en membrana de intercambio catiónico Nafion-117 y caracterización	35
Síntesis de nanopartículas de plata AgNPs.....	35
Impregnación de AgNPs en la membrana de intercambio catiónico.....	36
Caracterización de las AgNPs y de la membrana Nafion 117 + AgNPs	36
Diseño y construcción del sistema de recuperación de aluminio con Nafion-117 + AgNPs...	37
Elaboración de las cajas para los experimentos de recuperación del sulfato de aluminio	
Corte de la membrana de intercambio catiónico	39
Base soporte para membrana frontal y posterior.....	40
Empaques de membrana	41
Caja de doble compartimento.....	42
Cajas de recirculación	43
Ensamble de sujetadores con membrana.....	44
Ensamblaje de membrana con cajas de compartimento y recirculación	45
Ensamblaje completo de los sistemas de recuperación y recirculación	46
Recuperación de sulfato de aluminio empleando el sistema construido.....	47
Diseño experimental y análisis estadístico	47

	10
Funcionamiento del sistema de recuperación.....	49
Caracterización de las soluciones de alimentación (WTR) y barrido (BRR) en el proceso de recuperación de sulfato de aluminio.....	49
Procesamiento de los mejores tratamientos.....	49
Actividad antibiofilm de las AgNPs impregnadas en la membrana Nafion 117	50
Capítulo 3: Resultados y discusión	50
Caracterización de los lodos residuales de la planta potabilizadora de agua.....	50
Síntesis de nanopartículas de plata Ag-NPs en membrana de intercambio catiónico Nafion-117 y caracterización	53
Síntesis de nanopartículas de plata AgNPs.....	53
Impregnación de AgNPs en la membrana de intercambio catiónico.....	54
Caracterización de las AgNPs y de la membrana Nafion 117 + AgNPs.....	57
Diseño y construcción del sistema de recuperación de sulfato de aluminio con Nafion-117 impregnado de AgNPs.....	64
Selección de los elementos eléctricos del sistema de recirculación	65
Conexión de los elementos hidráulicos del sistema de recirculación.....	66
Pruebas de recuperación de sulfato de aluminio de lodos residuales	67
Caracterización de las soluciones de alimentación (WTR) y barrido (BRR).....	67
Recuperación de sulfato de aluminio y DQO en los tratamientos establecidos.....	71
Análisis estadístico respecto a la recuperación de Al y DQO.....	72
Procesamiento de los mejores tratamientos	74
Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones	85
Bibliografía	87
Apéndices	98

Índice de tablas

Tabla 1 <i>Cargas y variabilidad de lodos aluminosos compilados</i>	22
Tabla 2 <i>Características geotécnicas de los WTR aluminosos</i>	23
Tabla 3 <i>Características de la membrana Nafion 117</i>	26
Tabla 4 <i>Diseño de elementos del sistema de doble compartimento</i>	38
Tabla 5 <i>Elementos hidráulicos y eléctricos del sistema de recirculación</i>	39
Tabla 6 <i>Variables a analizar en el diseño experimental</i>	48
Tabla 7 <i>Tratamientos y combinaciones de factores y niveles</i>	48
Tabla 8 <i>Parámetros determinados in situ</i>	52
Tabla 9 <i>Cuantificación de resultados de EDS</i>	64
Tabla 10 <i>pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 1: Nafión 117 sin AgNPs</i>	68
Tabla 11 <i>pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 2: Nafión 117 + AgNPs</i>	69
Tabla 12 <i>pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 3: Nafión 117 + AgNPs (repetición)</i>	70
Tabla 13 <i>Porcentaje de recuperación de Al y de DQO en la solución de barrido</i>	71
Tabla 14 <i>Actividad antibiofilm de Nafion 117 con AgNPs</i>	82
Tabla 15 <i>Comparación de resultados con otros métodos</i>	85

Índice de figuras

Figura 1 <i>Nafion 117 composición</i>	26
Figura 2 <i>Diagrama de flujo de la caracterización de lodos residuales de la potabilización del agua</i>	28
Figura 3 <i>Muestreo de WTR en el sedimentador 1 de la planta potabilizadora de agua</i>	29
Figura 4 <i>Nafion 117 + AgNPs, dos áreas</i>	40
Figura 5 <i>Sujetadores para membrana</i>	41
Figura 6 <i>Empaques para membranas</i>	42
Figura 7 <i>Caja de doble compartimento dividido con membrana de intercambio catiónico</i>	43
Figura 8 <i>Cajas de recirculación</i>	44
Figura 9 <i>Ensamble de membrana y sujetadores con empaques</i>	45
Figura 10 <i>Ensamblaje de membrana, caja doble compartimento y cajas de recirculación</i>	46
Figura 11 <i>Distribución de los sistemas de recirculación en mesa</i>	47
Figura 12 <i>Síntesis de nanopartículas de plata</i>	54
Figura 13 <i>Pretratamiento de la membrana de Nafion 117</i>	55
Figura 14 <i>Impregnación de Nafion 117 con AgNPs</i>	56
Figura 15 <i>Membranas con AgNPs para sistema de recuperación de sulfato de aluminio</i>	56
Figura 16 <i>Perfil UV-vis de las AgNPs</i>	57
Figura 17 <i>Estabilidad en UV-vis y cinética de estabilidad de las AgNPs</i>	58
Figura 18 <i>Perfil UV-vis de las AgNPs con respecto a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (solución de barrido)</i>	59
Figura 19 <i>Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión STEM para Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs</i>	60
Figura 20 <i>Distribución del tamaño de las AgNPs impregnadas en Nafion 117</i>	61
Figura 21 <i>Microscopía electrónica de barrido SEM para Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs</i>	62
Figura 22 <i>Espectroscopía de rayos X EDS de Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs</i>	63

Figura 23 <i>Elementos eléctricos para el funcionamiento del sistema de recirculación de cada caja de recuperación de Al</i>	66
Figura 24 <i>Elementos hidráulicos para el funcionamiento del sistema de recirculación</i>	67
Figura 25 <i>Distribución del porcentaje de recuperación de aluminio y DQO</i>	72
Figura 26 <i>Comparación de medias de los porcentajes de recuperación de aluminio y DQO, con respecto al tiempo (Dunn test)</i>	73
Figura 27 <i>pH con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio</i>	75
Figura 28 <i>Concentración de sulfatos con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio</i> ..	76
Figura 29 <i>Concentración de aluminio y DQO con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio</i>	77
Figura 30 <i>Porcentaje de recuperación de Al y DQO con respecto al tiempo</i>	78
Figura 31 <i>Porcentaje de cationes en la recuperación de aluminio</i>	79
Figura 32 <i>Especies disueltas en la recuperación de aluminio</i>	80
Figura 33 <i>Recuperación de hierro con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio</i>	81
Figura 34 <i>Biofilms en Nafion 117 y Nafion 117 con AgNPs</i>	83

Resumen

Los lodos residuales del tratamiento del agua son desechos voluminosos y tóxicos, por el uso de una gran cantidad de coagulantes en base a aluminio y hierro. Los lodos residuales de la PTAP La Palestina descargados directamente al alcantarillado y a los cursos de agua, provocan daño tanto a los organismos vivos acuáticos como a los humanos, debido a las concentraciones altas de aluminio, sulfatos, hierro, cobre y DQO. En este contexto, este proyecto se orientó a la recuperación de sulfato de aluminio para su posterior reutilización en el tratamiento del agua. Se diseñó y construyó un sistema de recuperación del coagulante que incluyó una membrana de intercambio catiónico impregnada de AgNPs, la que separa selectivamente el aluminio. Se examinaron tratamientos con la membrana sin AgNPs (control) y la membrana impregnada con nanopartículas de plata. Con los resultados de la experimentación, se realizó un análisis estadístico con pruebas no paramétricas. Se demostró que no hubo diferencias significativas entre las variables de área de intercambio catiónico y concentración inicial de Al, pero sí hubo diferencias entre los tiempos a los que fueron sometidos los tratamientos. El grupo control alcanzó una recuperación de Al del 62.86 % mientras que los tratamientos del grupo experimental llegaron a tener un porcentaje de recuperación de Al del 60 %. Sin embargo, los tratamientos de control recuperaron un 10.65% de DQO disuelto mientras que los otros solo tuvieron un arrastre de DQO del 2.22%. El catión más predominante, después del Al, fue el Fe generando una recuperación del 40 % para el grupo control y de 85 % para los sistemas con nanopartículas. Además, se demostró cualitativamente que las AgNPs impregnadas en la membrana Nafion 117 logran una muy buena actividad antibiofilm en el lado de la membrana que estuvo en contacto con el lodo en recirculación (75%). Finalmente, las AgNPs sintetizadas para este estudio presentaron el pico de absorción a 399 nm, fueron esféricas de 37.22 nm de tamaño y se mantuvieron estables hasta los 20 días.

Palabras clave: lodo, aluminio, recuperación, construcción, AgNPs

Abstract

Residual sludge from water treatment is voluminous and toxic waste, due to the use of a large number of coagulants based on aluminum and iron. The residual sludge from the La Palestina PTAP, discharged directly into the sewage system and into watercourses, cause damage to both living aquatic organisms and humans, due to the high concentrations of aluminum, sulfates, iron, copper and COD. In this context, this project was oriented towards the recovery of aluminum sulfate for a subsequent reuse in water treatment. A coagulant recovery system was designed and built that included a cation exchange membrane impregnated with AgNPs, which selectively separates aluminum. Treatments with the membrane without AgNPs (control) and the membrane impregnated with silver nanoparticles were examined. With the results of the experimentation, a statistical analysis was carried out using non-parametric tests. It showed that there were no significant differences between the variables of cation exchange area and initial concentration of Al, but there were differences between the times to which the samples were subjected to treatments. The control group reached an Al recovery of 62.86% while the treatments of the experimental group reached an Al recovery of 60%. However, the control treatments recovered 10.65% dissolved COD while the others only had a 2.22% COD carryover. The most predominant cation, after Al, was Fe, generating a recovery of 40% for the control group and 85% for the systems with nanoparticles. In addition, it was qualitatively demonstrated that the AgNPs impregnated in the Nafion 117 membrane achieve a very good antibiofilm activity on the side of the membrane that was in contact with the recirculating sludge (75%). Finally, the AgNPs synthesized for this study presented the absorption peak at 399 nm, were spherical with a size of 37.22 nm, and remained stable for up to 20 days.

Key words: sludge, aluminum, recovery, construction, AgNPs

Capítulo 1: Introducción

Problema

En la potabilización de agua de casi la mayor parte de ciudades de Ecuador se utiliza el sulfato de aluminio como coagulante. En 27 empresas de tratamiento de agua potable en Ecuador, de aproximadamente 215 empresas (INEC, 2016), se utilizan de 4 500 a 25 625 kg de sulfato de aluminio al año (Alvarez et al., 2019). El costo de sulfato de aluminio es de US\$ 0.50 por kg (Maquilón & Castillo, 2016). Se gasta aproximadamente un total de US\$ 3 250 a US\$ 12 812.5 en estas 27 empresas ecuatorianas. Los lodos residuales del tratamiento del agua son descargados directamente al alcantarillado y a los cursos de agua. Los lodos residuales son desechos voluminosos y tóxicos tanto para los organismos vivos acuáticos como para los humanos. El proyecto se orienta a la recuperación del sulfato de aluminio para su posterior reutilización en el tratamiento del agua cruda. Con este objetivo se va a diseñar, construir y operar un sistema prototipo compuesto de una celda con compartimentos de alimentación y barrido separados con una membrana de intercambio catiónico dopada con nanopartículas de plata. Mediante un tratamiento se puede recuperar el coagulante y reutilizarlo, reduciéndose los costos de adquisición del químico, reduciéndose también la contaminación producida en el medio ambiente.

Justificación del problema

La empresa pública municipal de agua potable y alcantarillado de Pastaza EMAPAST-EP cuenta con 4 plantas de tratamiento La Palestina, El Rosal, San Vicente y Río Blanco. En La Palestina cuando el agua cruda llega con una turbidez de 30 NTU usan 62,5 kg de sulfato de aluminio por cada metro cúbico de agua y cuando llega con una turbidez de 40 NTU se colocan 125 kg por cada 8 m³ (Daquilema, 2019).

El sulfato de aluminio es utilizado en el proceso de coagulación de las plantas de tratamiento de agua para remover la turbidez. La coagulación consiste en la adición de compuestos químicos que desestabilizan las partículas presentes en el agua cruda en pocos

segundos (Arboleda, 2001). La desventaja que tiene el sulfato de aluminio, es que una vez culminado el proceso de potabilización se acumula en los lodos residuales, se convierte en hidróxido de aluminio insoluble (50-75% de los lodos), en partículas inorgánicas suspendidas, materias orgánicas naturales (MON) y cantidades traza de precipitados de metales pesados, que al final son depositados sin tratamiento alguno en presas, terrenos o en las mismas fuentes de suministro ocasionando daños al medio ambiente, incluso son descargados al alcantarillado y tratados en conjunto con las aguas residuales (Villegas et al., 2005). Los lodos residuales generados en una planta de tratamiento representan hasta el 10% del volumen del agua tratada (Martínez, 2012).

La recuperación del sulfato de aluminio, utilizado en el proceso de coagulación y que es parte de los lodos residuales generados por las plantas potabilizadoras, empleando un sistema de membrana de intercambio catiónico (Nafión-117) impregnada con nanopartículas de plata resulta importante debido a que:

- (1) Los lodos residuales del procesos de coagulación contienen especies de aluminio libres y en forma de complejos, éstos representan alta toxicidad hacia diversas especies acuáticas y organismos bentónicos (Driscoll et al., 2019). La recuperación de éstas especies representa la disminución de la toxicidad de los lodos residuales generados por plantas de tratamiento de agua.
- (2) Algunos investigadores han relacionado la influencia contributiva del aluminio con la aparición de la enfermedad de Alzheimer (Desroches et al., 2000). En este sentido, la perspectiva de recuperación de sulfato de aluminio y su reutilización son dignas de investigación científica.
- (3) Se disminuirían los costos en cuanto el uso de materia prima, transporte y eliminación de residuos. La recuperación teórica del sulfato de aluminio es casi del 80% el cuál será reutilizado para la coagulación en la misma planta de

tratamiento. Los lodos residuales ya tratados con éste método, sin especies de aluminio tóxicas, serán más fáciles de desechar puesto que serían casi inocuos.

- (4) La membrana de intercambio catiónico Nafion-117 es el elemento adecuado debido a su permeabilidad selectiva a los cationes, baja resistencia al flujo de corriente y excelente estabilidad química, mecánica y térmica (Ledesma, 2004).
- (5) Las nanopartículas de plata Ag-NPs sintetizadas en Nafion-117 evitarían el bioensuciamiento de la membrana, debido a sus aplicaciones desinfectantes y antibacterianas en el tratamiento de aguas crudas y residuales (Chen & Chiang, 2008), con lo que se disminuirían los costos de limpieza para la membrana utilizada en el proyecto.

La experimentación de un proceso de recuperación de sulfato de aluminio mediante membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata, en una planta potabilizadora de agua, representa la efectiva integración entre la empresa pública municipal de agua potable y alcantarillado EMAPAST-ET y el Miembro de Comisión de Vigilancia Tecnológica Centro de Nanociencia y Nanotecnología CENCINAT de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE; lo que plantea para el futuro mejores relaciones entre estas dos entidades y la realización de investigaciones para el beneficio científico, social, económico y ambiental del Ecuador.

Objetivos

General

- Recuperar sulfato de aluminio de los lodos de la coagulación/floculación para su reutilización en la potabilización del agua empleando una membrana de intercambio catiónico impregnada con nanopartículas de plata.

Específicos

- Muestrear y caracterizar los lodos residuales de la planta de tratamiento de agua potable “La Palestina”.
- Sintetizar nanopartículas de plata Ag-NPs en la superficie de la membrana de intercambio catiónico Nafion-117.
- Diseñar y construir el sistema de recuperación de sulfato de aluminio de doble compartimento.
- Recuperar sulfato de aluminio de lodos residuales mediante el sistema con membrana de intercambio de iones.

Marco referencial

Potabilización del agua

La potabilización del agua consiste en el proceso de conversión de agua cruda en agua potable apta para el consumo humano; tiene como objetivos la eliminación de contaminantes (residuos tóxicos) y el mejoramiento de la calidad del agua en cuanto a las características físicas, químicas, microbiológicas y organolépticas, se debe garantizar al consumidor que el tipo de agua consumida directamente y/o utilizada en la preparación de sus alimentos y en la higiene personal esté dentro de la calidad indicada en la norma INEN 1108 determinada (Salamanca, 2016). El agua para consumo humano es captada de un medio hídrico (río, embalse, agua subterránea), transportada a la estación de tratamiento de agua potable (ETAP) y distribuida a los consumidores finales por medio de conducciones de abastecimiento (Doménech, 2003).

Coagulación, floculación y sedimentación del proceso de potabilización del agua

La coagulación es el proceso de mezcla rápida en el cual las partículas coloidales presentes en el agua cruda se desestabilizan químicamente, siendo neutralizadas las fuerzas que las mantienen separadas con la adición de coagulantes químicos y la aplicación de energía

de mezclado (Jiang, 2001). Los coagulantes anulan las cargas eléctricas de la superficie del coloide permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos; la coagulación se ha empleado en el tratamiento del agua para disminuir la turbidez y color, y para eliminar agentes patógenos (Matilainen et al., 2010).

La floculación es la fase de mezcla turbulenta o mezcla lenta que sigue después de la dispersión, hidrólisis y polimerización del coagulante en el proceso de mezcla rápida o coagulación; consiste en la agitación de la masa coagulada para permitir su crecimiento y aglomeración para la formación de flóculos aumentados en tamaño y peso para sedimentar con facilidad (Engelhardt, 2010). A veces los flóculos aglomerados no son lo suficientemente grandes como para sedimentar con la rapidez deseada, por lo que se necesitaría la ayuda de floculantes para esta manera reunir dichas aglomeraciones en forma de red formando puentes de una superficie a otra y enlazándolos en aglomeraciones más grandes (Ma et al., 2019).

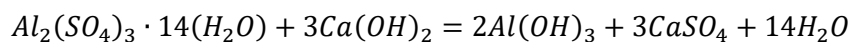
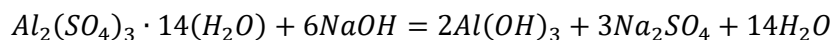
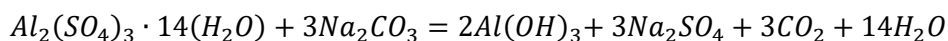
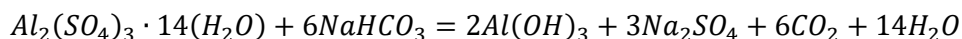
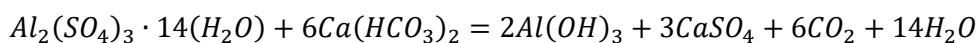
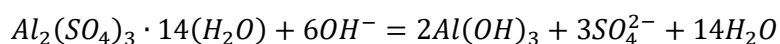
Según (Asgharzadeh et al., 2012), la fase más significativa y tradicional del tratamiento de potabilización del agua es la separación del lodo y las partículas suspendidas por gravedad, el proceso de clarificación remueve los sólidos sedimentables y material flotante; separa los sólidos orgánicos e inorgánicos (decantación primaria); o también aparta la biomasa y los sólidos suspendidos del efluente tratado en los procesos biológicos (decantación secundaria). En los clarificadores secundarios, el aumento de la densidad (debido a la gran fracción de masa de partículas) da lugar a un par de características de flujo como el fenómeno de cascada de densidad cerca de la entrada del clarificador y el fenómeno de cascada sólida en la clarificación de sólidos en suspensión; en el caso del tratamiento de agua potable, la fracción de masa sólida es incluso menor que la de los clarificadores primarios (Goula et al., 2008).

Sulfato de aluminio uno de los coagulantes más usados en el tratamiento del agua

El sulfato de aluminio es el coagulante más usado en el tratamiento de agua, se obtiene de la digestión de minerales de bauxita con ácido sulfúrico (H_2SO_4); la forma comercial $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ contiene de 7.4 a 9.5% en masa de aluminio (Al), la fuerza y pureza de esta

sal se expresa en términos de cantidad de óxido de aluminio (Al_2O_3), 9% de Al equivale a 17% de Al_2O_3 (Bratby, 2016). El sulfato de aluminio líquido generalmente se suministra en tanques de 20 toneladas de carga, se extrae y luego por evaporación se obtiene un producto seco, que se estandariza aproximadamente a 4.2% como Al, que es equivalente a una solución al 50% del producto seco (Castellanos & Tusarma, 2014); la gravedad específica de la sal líquida al 4.2% de Al varía de aproximadamente de 1.32 (15°C) a 1.33 (40°C), la viscosidad correspondiente varía de aproximadamente $0.011 N \cdot s/m^2$ (11 centipoise) a 40 °C a $0.028 N \cdot s/m^2$ (28 centipoise) a 15°C (Brandt et al., 2017).

Las reacciones del sulfato de aluminio con sustancias alcalinas comunes serían las siguientes (Bratby, 2016):

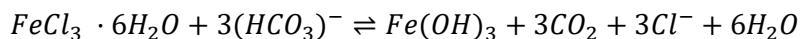
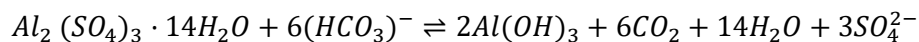


Producción y composición de lodos residuales del tratamiento de agua potable (WTR)

La coagulación/floculación y sedimentación dan como resultado la generación de grandes cantidades de lodos, entre 10 y 30 mL de residuos de tratamiento del agua (WTR) se generan por cada litro de agua clarificada, los que requieren una salida para su eliminación o uso final (Dassanayake et al., 2015).

Cuando las sales de aluminio y hierro, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ y $FeCl_3$, se aplican como coagulantes en presencia de condiciones alcalinas, sus iones Al/Fe se hidrolizan para formar precipitados de hidróxido, como se muestra en las reacciones a continuación, que eliminan las

impurezas mediante coprecipitación, sorción, floculación y sedimentación (Dassanayake et al., 2015).



Es muy probable que la producción mundial de residuos de tratamiento del agua ahora exceda la estimación de $10\,000\ t \cdot día^{-1}$ (Turner et al., 2019).

Los residuos procedentes de las estaciones de tratamiento de agua potable (WTR) están compuestos esencialmente por constituyentes presentes en el agua bruta (sustancias inertes: arcillas y arenas, partículas en suspensión y disueltas, material inorgánico y orgánico: plancton y otros microorganismos), que por oxidación, coagulación y precipitación han sido retenidos en los decantadores y filtros, así como por sustancias (óxidos e hidróxidos) procedentes del coagulante y otros reactivos como cal, permanganato y carbón (F. Ramírez, 2008). Las medias y desviaciones estándar para los principales componentes químicos del lodo dan una indicación de las propiedades típicas de los WTR y su variabilidad (Keeley et al., 2014), estos datos se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1

Cargas y variabilidad de lodos aluminosos compilados

Componente	Media (desviación estándar)	Unidades
Sólidos totales	5(6)	% w/w
Sólidos suspendidos	84(22)	% de TS
Al	10(9)	% de TS
Fe	5(10)	% de TS
Mn	0.71(1.54)	% de TS
N total Kjeldahl	302(599)	mg/L (N)
Fosfato	54(104)	mg/L (P)
DBO	2595(2492)	mg/L
pH	6.5(1.4)	--

Nota. Modificado de Keeley, J., Jarvis, P., & Judd, S. J. (2014). Coagulant recovery from water treatment residuals: A review of applicable technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(24), 2675–2719.

El análisis geotécnico del lodo espesado de una fuente de agua de tierras altas dosificado con alumbre puso de realce los desafíos de la reutilización masiva de los WTR no tratados (O’Kelly, 2010); la abundancia de agua ligada al coagulante, la alta afinidad del metal por el agua, el alto contenido orgánico y la desestabilización de carga dentro de los flocúlos dan como resultados, un lodo de alta plasticidad, alta compresibilidad y muy baja permeabilidad, estas características hacen que los WTR crudos sean inadecuados para su uso como agregados en roles de ingeniería y ayudan a explicar la dificultad para manejarlos y transportarlos (O’Kelly, 2008). Ver **Tabla 2**.

Tabla 2

Características geotécnicas de los WTR aluminosos

Parámetro	Valor
Límite de líquido, %	100–550
Límite de plástico, %	80–250
Gravedad específica de sólidos	1.8–2.2
Sólidos volátiles totales, %	10–60
Densidad volumétrica, t/m ³	1.0–1.2
Densidad seca, t/m ³	0.12–0.36
Cohesión efectiva, kPa	0
Ángulo efectivo de resistencia al corte, grados	28-44

Nota. Modificado de O’Kelly, B. (2010). Landfill disposal of alum water

treatment residues: Some pertinent geoenvironmental properties. *Journal of residuals science and technology*, VII(2), 93-113.

Los WTR en sí mismos son una fuente de algunos microorganismos (Garau et al., 2014). Se determinaron que las Proteobacterias, Cianobacterias, Bacteroidetes , Firmicutes , Verrucomicrobia y Planctomycetes eran las familias dominantes en seis tipos de WTR chinos examinados (Xu et al., 2018). Según Turner, et al. (2019) también se han identificado la presencia de tres géneros de cianobacterias potencialmente tóxicas (Planktothrix, Microcystis y Cylindrospermopsis), y cuatro patógenos potenciales (*Escherichia coli*, *Bacteroides ovatus*, *Prevotella copri* y *Rickettsia*).

Gestión de lodos residuales e impacto ambiental

Los residuos de tratamiento del agua (WTR) recién producidos se encuentran en estado líquido con alto contenido de agua (2–4% de sólidos), lo que los hace costosos de transportar y difíciles de manejar, por lo tanto, procesos de deshidratación o espesamiento son comúnmente empleados (Dassanayake et al., 2015). Donde la disponibilidad de espacio lo permita, las estrategias comunes de desagüe incluyen el uso de lagunas o lechos de secado; cuando hay menos espacio disponible, a menudo se emplea el desagüe mediante centrifugación y/o prensas de banda; después del proceso de desagüe mecánico completo, el contenido de sólidos de estos WTR aumenta a entre 17 y 35% de sólidos (Dassanayake et al., 2015). Sin embargo, este tratamiento tiende a ser un proceso que consume más energía y, por lo tanto, es más costoso, lo que lleva a muchos trabajos de tratamiento de agua más pequeños que dejan los WTR en estado líquido (Turner et al., 2019).

La aplicación de los WTR en la tierra es una práctica bien establecida y cada vez más común, pero diversos estudios han demostrado preocupación respecto al uso de éstos en el entorno abierto debido a las posibilidades de lixiviación de metales (especialmente aluminio) y la inmovilización de demasiado fósforo; existe el riesgo de toxicidad para las plantas y la biota del suelo, la toxicidad del Al generalmente se convierte en una preocupación cuando el pH del suelo es inferior a 5 debido a la mayor cantidad de aluminio soluble (es decir, Al^{3+} y $Al(OH)_2^+$) que se libera en el agua de los poros (Turner et al., 2019). El aluminio es un metal no esencial que, en humanos, se ha relacionado con una serie de enfermedades neurológicas y respiratorias, insuficiencia renal y daño óseo cuando está presente por encima de las concentraciones críticas del umbral (Krewski et al., 2007). Los efectos negativos del Al en peces e invertebrados también están bien establecidos (Vega et al., 2015).

Regulaciones ambientales respecto a los WTR (residuos del tratamiento del agua)

El Ministerio del Medio Ambiente, Agua y Transición Ecológica, en el Texto Unificado de Legislación Ambiental, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes Decreto

Ejecutivo #3516, Libro VI - Anexo 1, Recurso Agua (2003), respecto a los lodos en el apartado 4.2.1.21. menciona que: *“los sedimentos, lodos y sustancias sólidas provenientes de sistemas de potabilización de agua y de tratamiento de desechos y otras tales como residuos del área de la construcción, cenizas, cachaza, bagazo, o cualquier tipo de desecho doméstico o industrial, no deberán disponerse en aguas superficiales, subterráneas, marinas, de estuario, sistemas de alcantarillado y cauces de agua estacionales secos o no, y para su disposición deberá cumplirse con las normas legales referentes a los desechos sólidos no peligrosos”* (pág. 324).

Además, presenta los límites máximos permisibles que los componentes de los residuos del tratamiento de agua potable deben poseer para su descarga en el sistema de alcantarillado público o en un cuerpo de agua o receptor (dulce). Todos los parámetros evaluados y límites se encuentran en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..*

Membrana de intercambio iónico IEM para recuperación de coagulante.

El proceso de membrana de Donnan es excepcionalmente capaz de recuperar alumbre de agua en un proceso de un solo paso, utilizando ácido sulfúrico y una membrana de intercambio catiónico (Prakash et al., 2004). La diálisis de Donnan es un proceso destinado a la separación de iones de interés, de una solución acuosa mediante el empleo de una membrana de intercambio iónico (IEM) que permite el transporte de los contraiones desde la alimentación hasta el compartimiento del receptor y restringe que los coiones crucen la membrana hacia el receptor (Breytus et al., 2019).

Yaroslavtsev et al. (2012) menciona que la membrana de intercambio catiónico Nafion 117 es una membrana del tipo homogénea manufacturada por E.I. Du Pont de Nemours and Co. Inc. (USA), conocida por sus propiedades de intercambio catiónico, así como por su estabilidad térmica y química, las demás características de Nafion 117 se describen en la **Tabla**

3.

Tabla 3

Características de la membrana Nafion 117

Parámetro	Unidades	Valor promedio
Espesor	μm	183
Capacidad de intercambio	mg equiv.	~ 0,91 (a 1.0)
Resistencia del área	Ω cm ⁻²	~0.09 – 0,12
Vida útil	h	a 50 000
Conductividad de protones		
a 30 °C	Scm ⁻¹	~10 ⁻²
a 80 °C		~0,1
Densidad de corriente para un voltaje de 0,45V	mA cm ⁻²	~250 - 640
Coeficiente de difusión de metanol	cm ² s ⁻¹	2 x 10 ⁻⁶
Absorción de agua	(%)	~15
Costo	US dólares por 1 m ²	~700

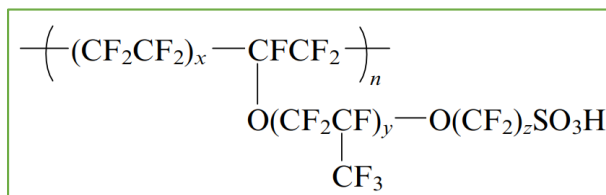
Nota. Tabla modificada de Yaroslavtsev, A. B., Dobrovolsky, Y. A., Shaglaeva, N. S.,

Frolova, L. A., Gerasimova, E. V, & Sanginov, E. A. (2012). Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. Russian Chemical Reviews, 81(3), 191–220.

La estructura química de la membrana de Nafion-117 consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) y una cadena lateral colgante regularmente separada y terminada por un grupo iónico sulfónico (Domènech et al., 2014). Ver **Figura 1**.

Figura 1

Nafion 117 composición



Nota. Figura tomada de Yaroslavtsev, A. B., Dobrovolsky, Y. A., Shaglaeva, N. S.,

Frolova, L. A., Gerasimova, E. V, & Sanginov, E. A. (2012). Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. Russian Chemical Reviews, 81(3), 191–220.

Nanopartículas de plata

Los nanomateriales son partículas que poseen un tamaño entre 1 y 100 nm en al menos una dimensión, mientras haya disminución de su tamaño, el radio entre el área de superficie y el volumen se incrementa en forma muy importante, lo que lleva a modificaciones significativas en sus propiedades físicas, químicas y biológicas; la plata Ag con número atómico 47, presenta el estado de oxidación más común de 1+, sin embargo también se puede hallar como 2+ en AgF_2 y como 3+ en KAgF_4 (Cardoso, 2016).

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son uno de los nanomateriales más sintetizados a nivel mundial, para una amplia diversidad de productos y aplicaciones; las AgNPs ejercen una actividad antibiofilm impidiendo la adhesión de las células bacterianas a las superficies o dañando las fuerzas intermoleculares, también se demostró que las nanopartículas de plata podrían inhibir el quórum sensing (Swidan et al., 2022).

Se han estudiado diferentes rutas de producción de nanopartículas de plata, se encuentran los procedimientos basados en la reducción de nitrato de plata por borohidruro o citrato de sodio y también los otros métodos que incluyen el uso de microondas, electrólisis de las sales de plata, microemulsión y fotoreducción de iones plata (Morales et al., 2009). Los métodos de síntesis química se han aplicado comúnmente en la síntesis de AgNPs como una dispersión coloidal en solución acuosa o disolvente orgánico mediante la reducción de sus sales metálicas; los agentes reductores y de protección se pueden cambiar o modificar fácilmente para lograr las características deseadas de las nanopartículas de plata en términos de distribución de tamaño, forma y tasa de dispersión (Yusuf, 2019).

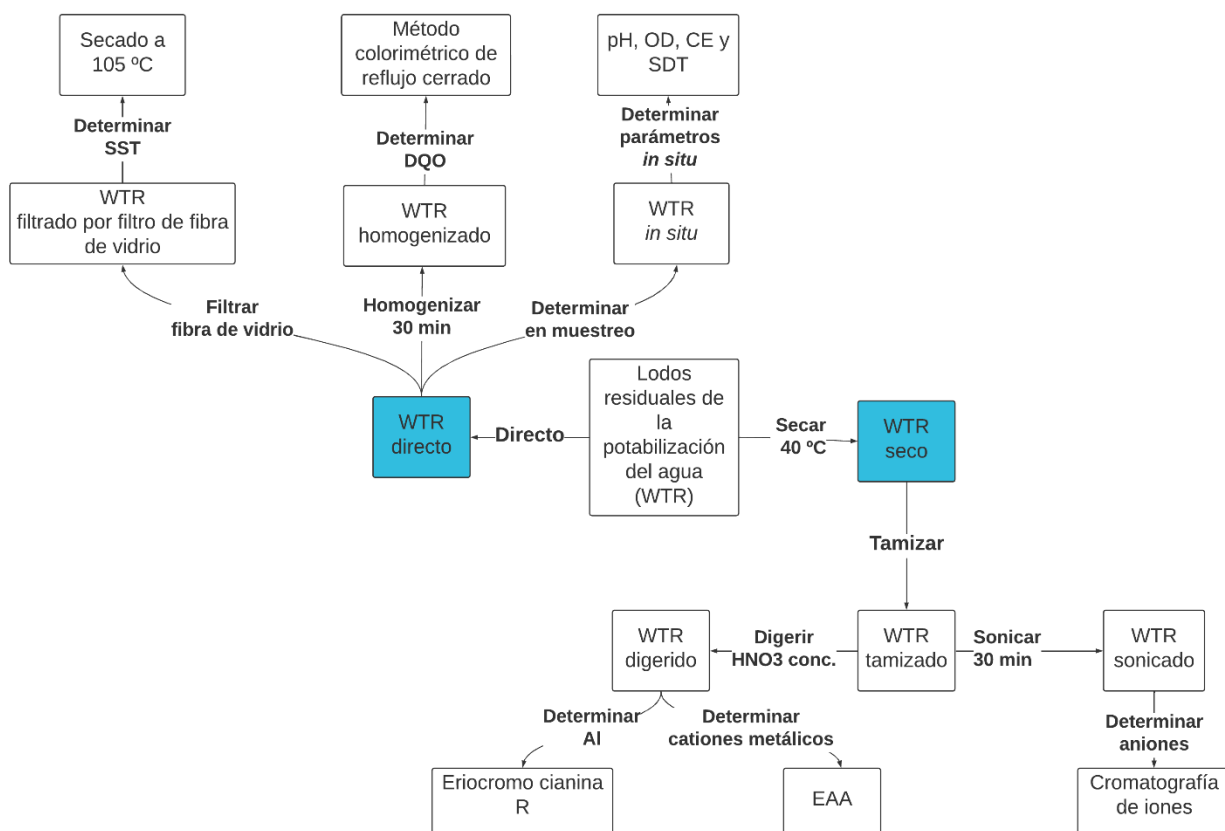
Capítulo 2: Metodología

Caracterización de los lodos residuales de la planta potabilizadora de agua

La caracterización de los lodos residuales generados en el sedimentador por el proceso de potabilización del agua cruda se describe y resume en el diagrama de flujo de la **Figura 2**.

Figura 2

Diagrama de flujo de la caracterización de lodos residuales de la potabilización del agua



Nota. El diagrama de flujo muestra en resumen la caracterización físico química de los lodos residuales (WTR).

Toma de muestras y determinación de parámetros in situ como conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y sólidos disueltos totales

Se tomaron muestras de los lodos residuales precipitados en el sedimentador 1 de la planta potabilizadora “La Palestina” perteneciente a la Empresa Pública Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Pastaza (EMAPAST). El primer muestro (WTR M₁) fue en agosto de 2020 (verano), el segundo (WTR M₂) fue en enero de 2021 (invierno) y el último (WTR M₃) fue en diciembre de 2021 (invierno). Los muestreos se realizaron en el sedimentador uno de la planta de tratamiento y cada uno fue supervisado por la Ing. Sandra Adriano, técnico de calidad del agua y ambiente de la empresa.

Se bajó el nivel del agua hasta visualizar los lodos sedimentados. A continuación, se llevaron los lodos hacia una esquina del sedimentador y se tomaron muestras en tres puntos a la misma altura. Inmediatamente en las muestras tomadas se midieron los parámetros *in situ*. La conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y sólidos disueltos totales se midieron con equipos de campo marca Metter Toledo (In-Situ Inc), colocando los sensores dentro de los frascos de recolección. Los equipos fueron calibrados en el sitio y solo se tomaron los datos una vez ya estabilizada la medida. Ver **Figura 3**.

Dependiendo del tipo de análisis se colocaron las muestras en frascos de vidrio y plástico, previamente lavados con HCl 1 +1. Se transportaron y almacenaron a 4 °C. Para mantener estables las muestras por más tiempo, estas fueron congeladas inmediatamente después de su recolección.

Figura 3

Muestreo de WTR en el sedimentador 1 de la planta potabilizadora de agua



Nota. Se muestra el ingreso al sedimentador para realizar los muestreos y los análisis *in situ*.

Análisis de sólidos suspendidos totales (SST) secados a 103 – 105 °C

El principio del método consiste en filtrar una muestra homogenizada a través de un filtro de fibra de vidrio para luego secar los residuos del filtro a una temperatura constante de

103 a 105 °C; el aumento del peso en el filtro representa el total de sólidos suspendidos (American Public Health Association et al., 1992a). Primero, se lavaron los filtros de fibra de vidrio colocándolos en el equipo de filtración y dejando pasar varias veces 25 mL de agua destilada tipo uno. Se retiró cada filtro lavado, se colocaron en crisoles y se secaron a 105 °C en la mufla por 3 h. Se almacenaron estos filtros en un desecador hasta su posterior uso.

Se pesó el filtro lavado y se colocó en el sistema de filtración, se le añadieron 5 mL de la muestra bien homogenizada y se filtró. Se agregaron (4 veces) 10 mL de agua bidestilada y se filtró hasta que la muestra quedó completamente limpia. Los residuos en el filtro se colocaron en un crisol y se llevaron a secar por 4 h a 105 °C. Transcurrido este tiempo, los residuos se colocaron en un desecador hasta enfriar (15 min) y se llevó a pesaje. Para obtener la cantidad de SST a partir de los datos conseguidos en la balanza se aplicó la $\frac{mg\ SST}{L} = \frac{(A-B) \times 1000}{mL\ de\ la\ muestra}$, donde A es la masa del filtro más los residuos secos en mg y B es la masa solo del filtro en mg.

$$\frac{mg\ SST}{L} = \frac{(A-B) \times 1000}{mL\ de\ la\ muestra}$$

Ecuación 1

Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) por el método colorimétrico de reflujo cerrado

El método colorimétrico de reflujo cerrado hace que la mayoría de los tipos de materia orgánica sean oxidados por una mezcla hirviendo de ácidos crómicos y sulfúricos, produciendo coloración verde a altas concentraciones (American Public Health Association et al., 1992c). Las muestras para la determinación de DQO se tomaron en botellas de vidrio y se procesaron inmediatamente en el laboratorio. La medición de DQO se realizó con el espectrofotómetro UV-Vis SPECORD S600 (Analytik - Jena). Primero, se prepararon los siguientes reactivos:

- Estándar de Ftalato de potasio hidrogenado (KHP): el KHP se secó a 120 °C por 2 h en la mufla, se enfrió en el desecador por 15 min y se diluyeron 425 mg de KHP en 1 000 mL de agua destilada, esta solución tiene un DQO

teórico de 500 mgO₂/L. El estándar se mantiene estable en refrigeración hasta por 3 meses en ausencia de crecimiento biológico visible.

- Solución de digestión: se secó K₂Cr₂O₇ a 103 °C por 2 h, se disolvieron 10,216 g de K₂Cr₂O₇ y 33.3 g de Ag₂SO₄ en 500 mL de agua destilada más 167 mL de H₂SO₄ concentrado, esta mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se diluyó a 1000 mL con agua destilada.
- Solución de ácido sulfúrico: se añadió Ag₂SO₄ (grado técnico) en H₂SO₄ concentrado, a la proporción de 5,5 g Ag₂SO₄/kg H₂SO₄, y se dejó reposar 2 días hasta disolverlo totalmente.

Posteriormente, se realizó una curva de calibración de cinco puntos a partir del estándar de ftalato (20, 50, 80, 110 y 140)mg/L, referenciando el equipo con el blanco de reactivos (0 mg/L) y midiendo a una longitud de onda de 600 nm.

Posteriormente, se colocaron 250 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, este se llevó a agitación enérgica con un agitador magnético durante 30 min, con una pipeta de vidrio se tomaron 1,25 mL y se agregaron en los tubos de digestión. A este tubo se le agregaron 750 µL de solución de digestión y lentamente también se le añadieron 1,75 mL del reactivo de ácido sulfúrico, obteniendo un volumen final de 3,75 en tubos de digestión de 10 mL. Las muestras preparadas se cerraron completamente y fueron colocados en un bloque calentador para tubos de ensayo durante 2 h a 150 °C.

Una vez obtenidas las muestras digeridas y enfriadas, se llevaron medición en Uv-vis. Se usó una celda de cuarzo de 1 cm, referenciando con el blanco de reactivos y a través de la curva de calibración se midieron las concentraciones de DQO a una longitud de onda de 600 nm. Para obtener el DQO a partir de los datos conseguidos en el espectrofotómetro se aplicó la **Ecuación 2**. La curva de calibración registró un coeficiente de determinación (R²) de 0,9981.

$$DQO \text{ como } \frac{mg O_2}{L} = \frac{mg O_2 \text{ en el volumen final} \times 1000}{mL \text{ de la muestra}}$$

Ecuación 2

Análisis de aniones inorgánicos por cromatografía de iones

La muestra de lodos fue homogenizada durante 30 minutos con agitación rigurosa magnética, de esta se tomaron diferentes alícuotas de 50 mL y se secaron a 40 °C durante 72 h. Luego, se trituró la muestra seca en un mortero de porcelana y se tamizó, primero por un tamiz de 2 mm y luego por uno de 0,5 mm (Zagal & Sadzawka, 2007). Se reservó para análisis descritos a continuación.

Se diluyeron 3 g de muestra seca en 30 mL de agua destilada tipo uno y se llevó a baño ultrasónico por 30 min ($T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_f = 32 \text{ }^\circ\text{C}$). La solución resultante fue filtrada con un filtro de jeringa de 0.45 μm (Jackson, 2008). Las muestras de lodo fueron diluidas, obteniendo una solución con un factor de dilución de 1/40.

Se secaron a 103 °C las sales de cloruro y sulfato en la mufla durante 2 horas, se llevaron a enfriar por 15 minutos en un desecador, se tomaron 1,6485 g de NaCl (Cl⁻) y 1,8141 g de K₂SO₄ (SO₄²⁻) y se diluyeron a 1000 mL con agua destilada tipo uno, obteniendo una concentración teórica de 1000 mg/L para cada anión. Para preparar las curvas de calibración, en una sola solución se combinaron las soluciones stock, para cinco concentraciones de cloruros (5, 10, 20, 25, 30)mg/L y cinco de sulfatos (25, 50, 100, 125, 150)mg/L.

Cada estándar y cada muestra fueron filtradas con un filtro de jeringa de 0.20 μm y se llevaron a medición en el cromatógrafo de iones Dionex ICS 1100 RFIC (Thermo Scientific). Se colocó un tiempo de corrida de 11 minutos, con una mezcla de carbonato y bicarbonato como eluente, la corriente del supresor (ASRS_4mm) fue de 11 mA, la bomba trabajó a presión de 1873,28 psi y a un flujo de 1 mL/min. Se anotó un tiempo de retención para cloruros de 4,10 min y de 8,71 min para sulfatos. El R² fue de 99,7782 para cloruros y de 99,8479 para sulfatos.

Análisis de cationes metálicos con espectrometría de absorción atómica (EAA) por flama, método directo con flama de aire-acetileno

Se tomó 0,2 g de lodo seco y se mezcló con 4 mL de ácido nítrico concentrado en los tubos plásticos para digestión. La digestión de WTR se realizó de acuerdo al método estándar EPA 3051A de la U.S Environmental Protection Agency (2007), con el microondas PRO 3000 de Anton Paar, rotor 16HF100. La solución obtenida se colocó en tubos Falcon de 15 mL y se los llevó a centrifugar por 3 min a 6000 rpm. Se tomó el sobrenadante descartando el precipitado y se aforó a 4 mL con agua destilada tipo uno.

Una vez obtenidas las muestras digeridas, se realizaron las respectivas diluciones para cada metal, para hierro el factor de dilución (FD) fue 1/200, para cobre, calcio y zinc el FD fue de 1/10. Luego, se llevaron las diluciones a medición mediante espectroscopía de absorción atómica con el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA800 empleando el método directo con flama de aire-acetileno descrito por la American Public Health Association (2017) en el libro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23RD Edition. Las curvas de calibración presentaron un R^2 de 0,999913 para Fe, R^2 de 0,999859 para Cu, R^2 de 0,999242 para Ca y R^2 de 0,999342 para Zn.

Determinación de la concentración de aluminio por el método del Eriocromo Cianina R

Otra fracción de las muestras digeridas, fueron diluidas con un factor de dilución de 0.01/100 para determinar aluminio usando como colorante el Eriocromo Cianina R que hace que las soluciones de aluminio diluidas y tamponadas a un pH de 6 produzcan un complejo de color rojo que presenta una absorción máxima a una longitud de onda de 535 nm (American Public Health Association et al., 1992b).

Las muestras se tomaron en botellas plásticas previamente lavadas con HCl 1 +1 y se procesaron inmediatamente en el laboratorio. La determinación de la concentración de aluminio se realizó con el espectrofotómetro UV/Vis SPECORD S600 (Analytik - Jena). Se prepararon los siguientes reactivos:

- Solución stock de aluminio: se diluyeron 8,791 g de sulfato de aluminio y potasio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a 1000 mL de agua bidestilada. La concentración final de aluminio en la solución stock fue de 500 mg/L.
- Estándar de aluminio: se diluyeron 10 mL de la solución stock de aluminio a 1000 mL de agua bidestilada. La concentración final de aluminio en la solución estándar fue de 5 mg/L.
- Solución de ácido ascórbico: se diluyeron 0,1 g de ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, a 100 mL de agua bidestilada.
- Ácido sulfúrico: se preparó ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0.02 N.
- Solución buffer: se disolvieron 136 g de acetato de sodio, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en 40 mL de ácido acético 1N, luego se diluyó a 1 L con agua bidestilada.
- Solución stock de eriocromo: se disolvieron 300 mg de eriocromo cianina R en 40 mL de agua bidestilada, llevar a un pH de 2.9 con ácido acético 1 + 1 (se usaron 3 mL aproximadamente), la solución se diluyó a 100 mL con agua bidestilada.
- Solución eriocromo de trabajo: se diluyeron 10 mL de la solución stock de eriocromo a 100 mL de agua bidestilada.
- Solución indicadora: se diluyeron 25 mg de naranja de metilo a 25 mL.
- EDTA: se diluyeron 3,7 g de sal sódica de dihidrato de ácido etilendiaminotetraacético a 1 000 mL.

Se realizó una curva de calibración a partir del estándar de aluminio (0.02, 0.09, 0.16, 0.23 y 0.30)mg/L, referenciando el equipo con el blanco de reactivos 0 mg Al/L y midiendo a una longitud de onda de 535 nm. La curva de calibración registró un coeficiente de determinación de 0,996. Ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Ante la ausencia de fluoruros y fosfatos, las muestras fueron tratadas directamente, se tomó 5 mL de muestra digerida/diluida y a esta se le agregaron 600 uL de ácido sulfúrico, 200 uL de ácido ascórbico, 2 mL de solución buffer, se completó con agua destilada 1,2 mL y finalmente añadió 1 mL de la solución de eriocromo de trabajo. No se debe dejar pasar más de 15 min debido a que color se va perdiendo. Se debe preparar a la par un blanco de corrida, es decir una muestra tratada con los mismos reactivos solo que a esta se le añaden 200 uL de EDTA y solo 1 mL de agua destilada tipo uno. Una vez obtenidas las muestras y blancos tratados, se llevaron inmediatamente al equipo y a través de la curva de calibración se midieron las concentraciones de aluminio en celda de cuarzo para espectrofotometría de 1 cm. Se obtuvieron las concentraciones de aluminio a partir de los datos conseguidos en el espectrofotómetro aplicando la **Ecuación 3**.

$$\frac{mg\ Al}{L} = \frac{\mu g\ Al\ (en\ 50\ mL\ volumen\ final)}{mL\ de\ la\ muestra}$$

Ecuación 3

Síntesis de nanopartículas de plata Ag-NPs en membrana de intercambio catiónico

Nafion-117 y caracterización

Síntesis de nanopartículas de plata AgNPs

La síntesis de nanopartículas de plata mediante el proceso de reducción química requirió de los siguientes reactivos: nitrato de plata AgNO₃, borhidruro de sodio NaBH₄ y polivinilpirrolidona PVP K-10 (Vazquez et al., 2019).

Se preparó una plancha de calor y agitación durante 30 min (heat #5), en un matraz Erlenmeyer de 100 mL se calentó 30 mL de AgNO₃ 15 mM con agitación vigorosa (stirr #5) hasta llegar a 70 °C. Se añadieron 5 mL de PVP K-10 16,5 mM a la solución calentada de nitrato de plata, se controló que la temperatura se encuentre en 70 °C ± 5 °C. A la par, se prepararon 25 mL de NaBH₄ 27 mM, se tomaron 300 uL de esta solución y se añadió gota a gota a la mezcla caliente y en agitación, en el goteo se notó el cambio de color de la solución a

marrón-amarillo. Se mantuvo durante 10 min. Se colocó la solución obtenida en un tubo Falcon de 50 mL cubierto con aluminio, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se llevó a caracterizar. Siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon en gran escala 2,0121 L de AgNPs para su uso en el sistema de doble compartimento.

Impregnación de AgNPs en la membrana de intercambio catiónico

El pretratamiento de Nafion 117 fue descrito por Domènech et al (2014) y fue llevado a cabo a continuación. Primero, la membrana Nafion 117 se recortó en 9 rectángulos 33 cm² y en 9 de 44 cm², se lavaron los pedazos rectangulares con agua bidestilada en el ultrasonicador por 60 min, dos veces; se colocaron en solución oxidante de ácido sulfúrico H₂SO₄ y peróxido de hidrogeno H₂O₂, las dos al 10%, y se dejaron en agitación orbital por 24 h a 100 rpm; se lavaron las muestras nuevamente con agua bidestilada hirviendo por varias horas, se secó y enfrió a temperatura ambiente, y se almacenó a 4 °C.

Las 24 membranas previamente recortadas y lavadas se sumergieron cada una en 83,8375 mL de solución de nanopartículas de plata, cubriendo toda la superficie, se dejó en impregnación y agitación durante 72 horas en oscuridad.

Finalmente, las secciones de membrana ya impregnadas se depositaron en un recipiente con agua bidestilada y fueron llevadas a baño ultrasónico por 30 min, se dejaron secar dichas membranas a temperatura ambiente y se almacenaron a 4 °C; y se llevó a caracterización. También se probó la síntesis intermatrix de AgNPs en la membrana, colocando la membrana por 24 horas en una solución de AgNO₃, a la que luego solo se le añadió el agente reductor (NaBH₄) y se obtuvo la membrana con AgNPs (Domènech et al., 2014).

Caracterización de las AgNPs y de la membrana Nafion 117 + AgNPs

Para obtener el perfil UV/vis de las AgNPs, determinar su estabilidad y para ver qué ocurre con éstas en medios ácidos, se empleó el espectrofotómetro UV-Vis SPECORD S600 de Analytik – Jena. Para observar el espectro UV-vis, se referenció el equipo con agua destilada tipo uno, luego se agregaron 125 uL de la solución de AgNPs sintetizadas a 3 mL de

agua destilada dentro una celda de cuarzo de 1 cm y se llevó a medición en el equipo. Se tomaron mediciones cada 10 días para determinar la cinética de estabilidad. Se colocaron a razón 1:1 de AgNPs y ácido sulfúrico (2 N, 1 N y 0,6 N) y se llevaron a medición en el equipo para verificar hasta que pH resisten las nanopartículas.

La identificación morfológica y observación de la distribución de las AgNPs se realizó mediante microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM), usando un equipo de marca TESCAN, modelo MIRA 3, cuyas condiciones fueron las siguientes: voltaje de 30kV, magnitud de 66,7kX, una distancia de trabajo (WD) de 5,36 mm, el detector que se utilizó fue un Bright Field (TE-BF), y las imágenes se obtuvieron con escala 2 μ m. Con los programas ImageJ y Fiji usando la imagen obtenida mediante STEM se calculó el tamaño promedio de las nanopartículas. Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: pequeños trozos de Nafion y Nafion más AgNPs fueron incluidos en resina de epoxy y cortados en el ultramicrotomo de marca RCM Boeckeler, modelo PT-XL de la Universidad Regional Amazónica IKIAM.

La presencia y la composición elemental semicuantitativa de las AgNPs fueron evaluadas por Microscopía Electrónica De Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). Estos análisis se llevaron a cabo en el SEM TESCAN, Mira 3 equipado con un emisor de campo Schottky, cuyas condiciones fueron las siguientes: voltaje de 25kV, magnitud de 6.67kX, una distancia de trabajo (WD) de 24.79 mm, el detector que se utilizó fue un BSE y las imágenes se obtuvieron con escala 20 μ m. El EDS se realizó en la cámara del SEM usando un detector Bruker, X-Flash 6|30.

Diseño y construcción del sistema de recuperación de aluminio con Nafión-117 + AgNPs

El diseño de la celda se basó en lo especificado por Prakash et al. (2004) y descrito por SenGupta & Prakash (2002) en la patente *US 2002/0179531 A1*. Se realizó el diseño estructural del sistema de recuperación de aluminio y los planos en el programa SOLIDWORKS® Education Edition 2019-2020.

Se usaron dos láminas de Nafion 117 de 900 cm², cada una, para un total de 24 membranas (72 tratamientos), y el volumen de lodo de corrida fue de 710 mL para cada tratamiento. Al final, se eliminó una repetición, compuesta por 18 tratamientos y 9 membranas; y solo se usaron 18 membranas y se corrieron 54 tratamientos.

Se comenzó el diseño de la celda usando dos áreas para intercambio catiónico, de 35 cm² (A₁) y de 44 cm² (A₂), las dimensiones para el A₁ fueron de: 70 mm de alto × 50 mm de ancho y para el A₂ fueron de: 80 mm × 55 mm, por lo tanto, y considerando que el volumen del lodo debió cubrir toda el área de intercambio, se diseñaron los elementos mostrados en la

Tabla 4.

Tabla 4

Diseño de elementos del sistema de doble compartimento

Elemento	Cantidad	Dimensiones externas mm	Dimensiones internas mm
Base soporte para membrana frontal y posterior	2	85 × 160	A ₁ : 50 × 70 A ₂ : 55 × 80
Empaque de membrana	4	75 × 100	A ₁ : 50 × 70 A ₂ : 55 × 80
Caja doble compartimento	2	116,18 × 163 × 91	110,18 × 160 × 85
Caja de recirculación	4	85 × 110 × 50	91 × 113 × 56

Nota. Se describen los elementos para el diseño de dos sistemas de

recuperación de Al.

Para el sistema de recirculación se tomó como consideración inicial trabajar con un caudal de 2 L/min, procurando que las soluciones de alimentación y barrido tengan el tiempo de contacto necesario con la membrana y el flujo sea del tipo turbulento para que conserve cada compartimento mezclado y aireado. Por lo tanto, se seleccionaron los elementos descritos en la

Tabla 5.

Tabla 5

Elementos hidráulicos y eléctricos del sistema de recirculación

Elemento	Cantidad
Bomba de agua de 2 L/min de 12 V	2
Conector lineal (caja de recirculación-manguera)	2
Conector codo (compartimento-manguera)	4
Manguera Ø 10	4 m
Fuente de alimentación de 120 V – 12 V / 30 A 360 W	1
Switch tipo palanca	7
Alambre sólido #18	5 m
Alambre gemelo #16	5 m
Gabinete 40x30x20 cm	1
Enchufe 120 V	1
Tubo corrugado diámetro Ø 25	1,2 m
Terminales eléctricos	8
Recubrimiento termoencogible	1 m

Nota. Los elementos hidráulicos y eléctricos dependieron

exclusivamente de la bomba elegida para el proceso. Bomba de agua de diafragma R385.

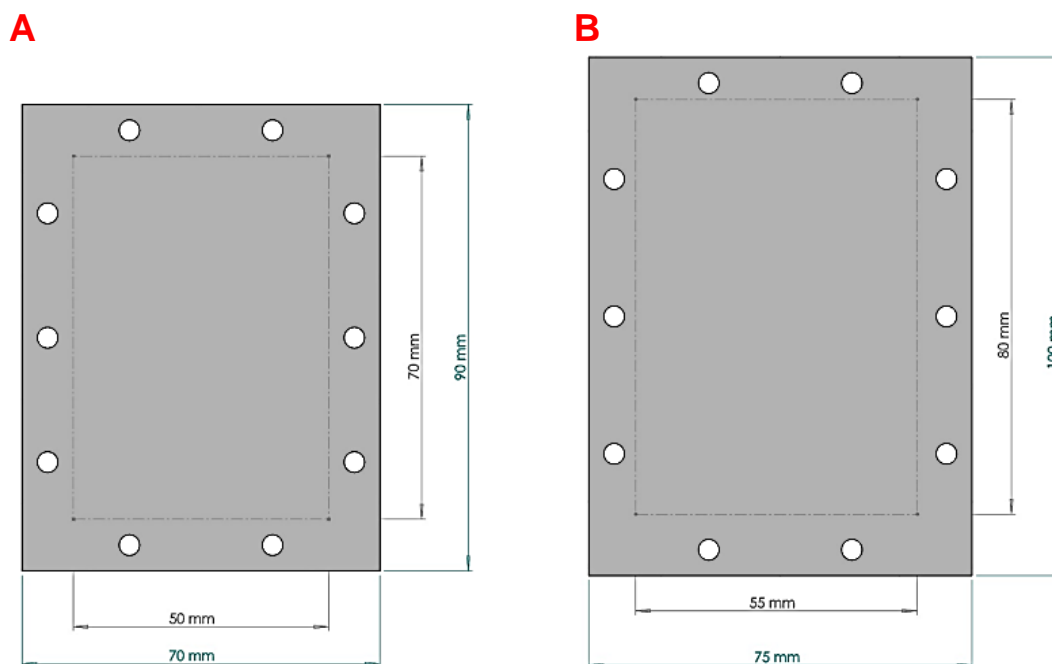
Elaboración de las cajas para los experimentos de recuperación del sulfato de aluminio

Corte de la membrana de intercambio catiónico

Se prepararon membranas de intercambio catiónico de 35 cm² y 44 cm², como se muestran en la **Figura 4** para dividir las cajas de doble compartimento. Las membranas que se usaron tuvieron 20 mm adicionales para poder ser ajustadas en los sujetadores de acrílico mediante 10 agujeros de 4 mm de diámetro. Cabe resaltar que los cortes realizados en el acrílico fueron cortes del tipo laser y el ensamble de las piezas fue realizado con cloroformo.

Figura 4

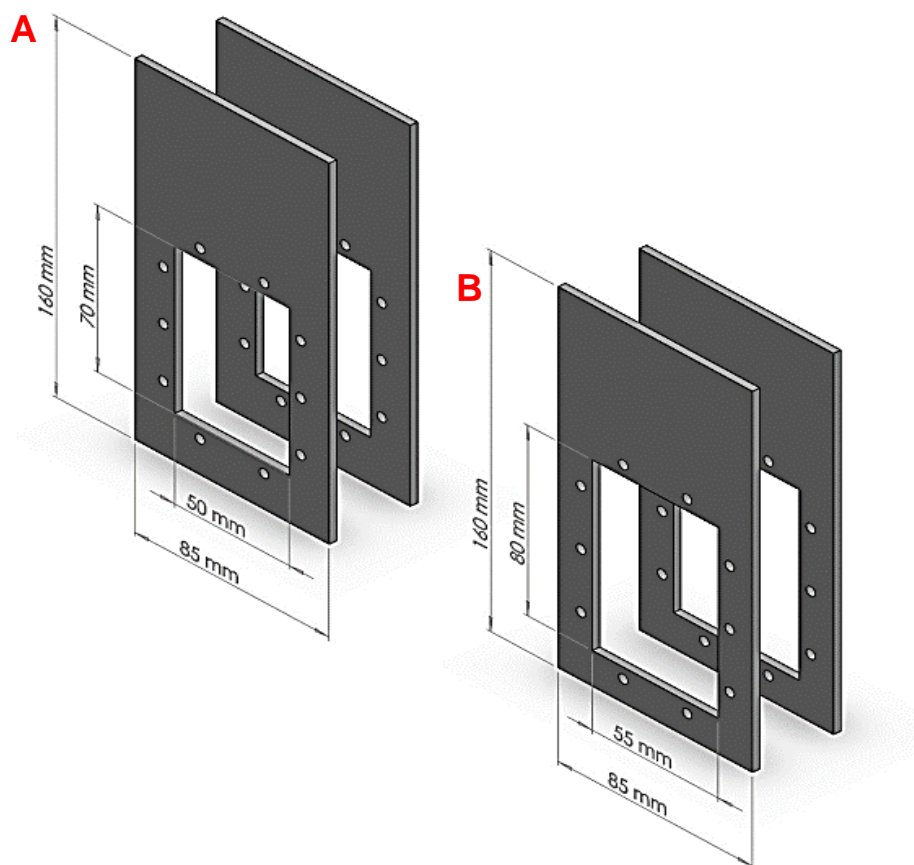
Nafión 117 + AgNPs, dos áreas



Nota. A: Nafión 117 con AgNPs de área de 35 cm² y B: Nafión 117 con AgNPs de área de 44 cm². Las líneas internas entrecortadas representan el área para el intercambio catiónico.

Base soporte para membrana frontal y posterior

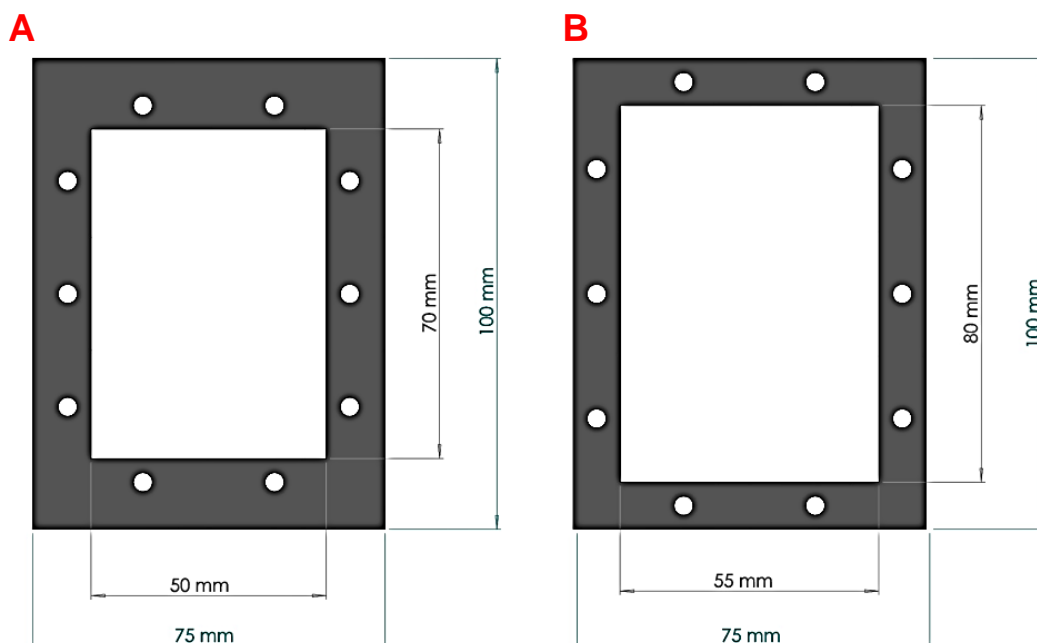
Las dos áreas de membrana elegidas, que dividen la caja de recuperación de sulfatos de aluminio, se colocaron entre dos sujetadores de acrílico, por lo que se diseñaron estos para cada área como se muestra en la **Figura 5**. Se puede observar que las dimensiones exteriores son similares entre cada par de sujetadores (85 x 160 mm) y que quedan espacios libres internos de diferentes dimensiones para el intercambio de iones, donde la membrana estuvo completamente sujeta, para el área de intercambio catiónico uno, las dimensiones fueron de 50 x 85 mm, mientras que para el área dos, las dimensiones para el intercambio de iones fueron de 55 x 85 mm (ancho x alto).

Figura 5*Sujetadores para membrana*

Nota. A: Sujetadores frontal y posterior para la membrana A₁ y B: Sujetadores frontal y posterior para la membrana A₂.

Empaques de membrana

Una de las piezas importantes para que no existieran fugas, ni contaminación cruzada entre las soluciones de alimentación y barrido fue el empaque de lámina de caucho de 2 mm, que selló los orificios de los tornillos de ajuste y el área interna para intercambio catiónico. Se diseñaron dos empaques como se muestra en la **Figura 6**, de dimensiones externas similares 75 x 100 mm y de dimensiones internas diferentes, para el área uno de 50 por 70 mm y para el área dos de 55 x 80 mm.

Figura 6*Empaques para membranas*

Nota. A: Empaque para el área 1 de intercambio catiónico y B: empaque para el área 2.

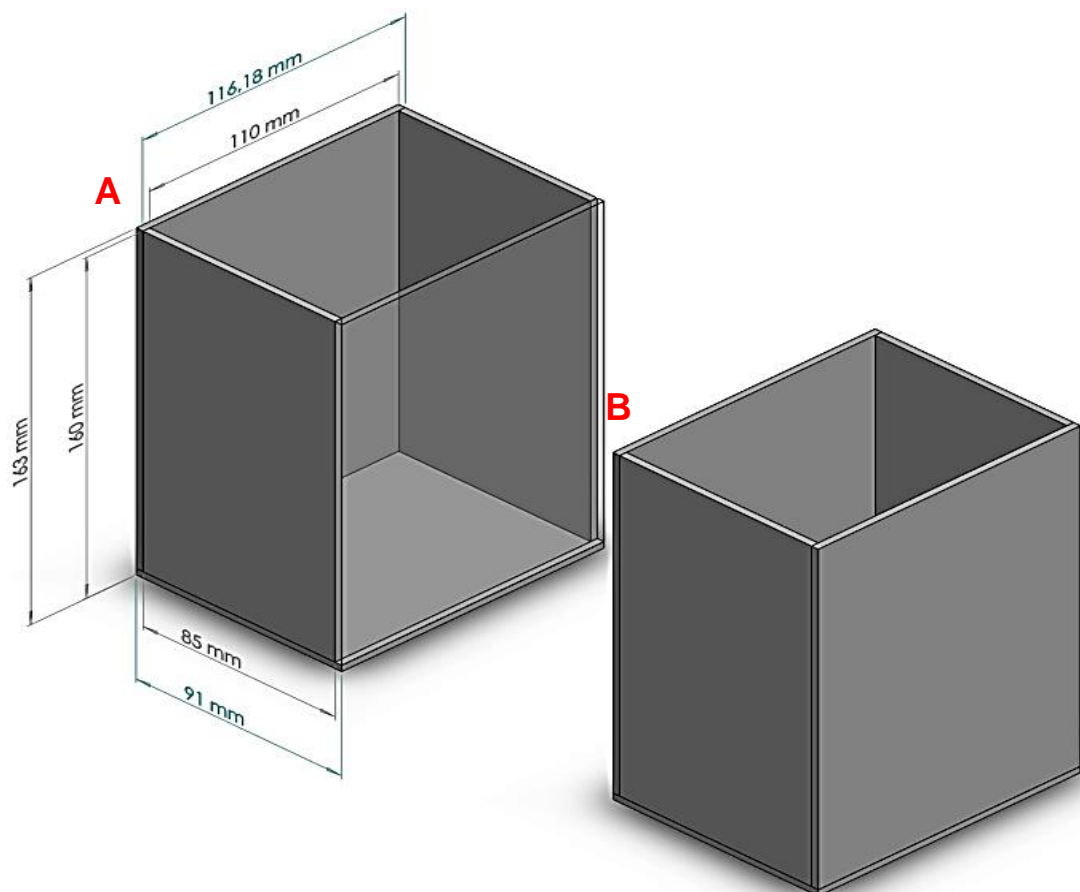
Los empaques cumplieron el papel de sujeción total de la membrana con los sujetadores para evitar flujo de solución a través de los orificios de la membrana.

Caja de doble compartimento

La caja de doble compartimento se diseñó como una sola caja, en la cual se colocó la membrana en conjunto con los sujetadores para dividirla en dos. La caja dependió totalmente de las dimensiones de las membranas y de los sujetadores, principalmente de la altura. Las cajas fueron diseñadas para contener el mismo volumen de solución de alimentación como de barrido. Los sujetadores se ajustaron a una misma altura por ende la altura interna de la caja de compartimento doble fue de 160 mm, el volumen de las soluciones debió cubrir toda el área de intercambio catiónico, por lo que se decidió trazar una caja de acrílico de 160 x 85 x 110 mm (alto x ancho x profundidad) como se muestra en la **Figura 7**. Se observa un excedente de 50 mm de alto, esto es para que la solución de alimentación al mezclarse y generar espuma no contamine el lado de barrido.

Figura 7

Caja de doble compartimento dividido con membrana de intercambio catiónico



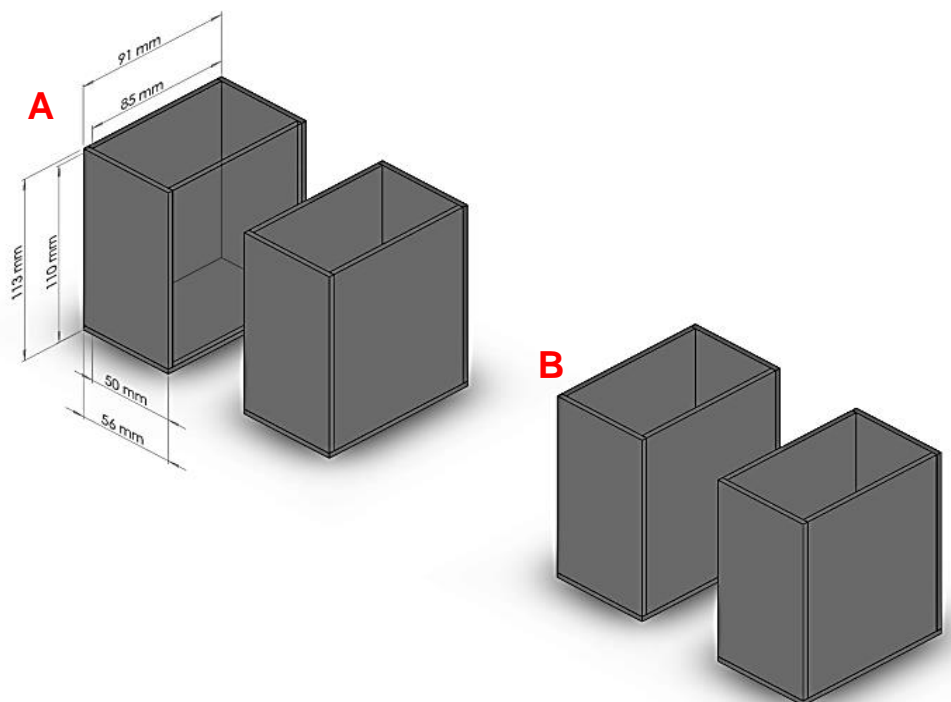
Nota. A: caja de doble compartimento para el área uno de intercambio catiónico y B: caja de doble compartimento para la segunda área uno de intercambio catiónico.

Cajas de recirculación

Para que haya una recirculación sostenible se decidió trabajar con solo gravedad y con bomba, colocando dos cajitas para recirculación con la caja grande de dos compartimentos. Las cajas de recirculación hechas en acrílico no fueron del mismo volumen que de la caja central puesto que las soluciones solo atraviesan por las cajas mas no se almacenan, por lo tanto se diseñaron como se muestra en la **Figura 8**. Las cuatro tienen las mismas dimensiones internas 50 x 110 x 85 mm.

Figura 8

Cajas de recirculación



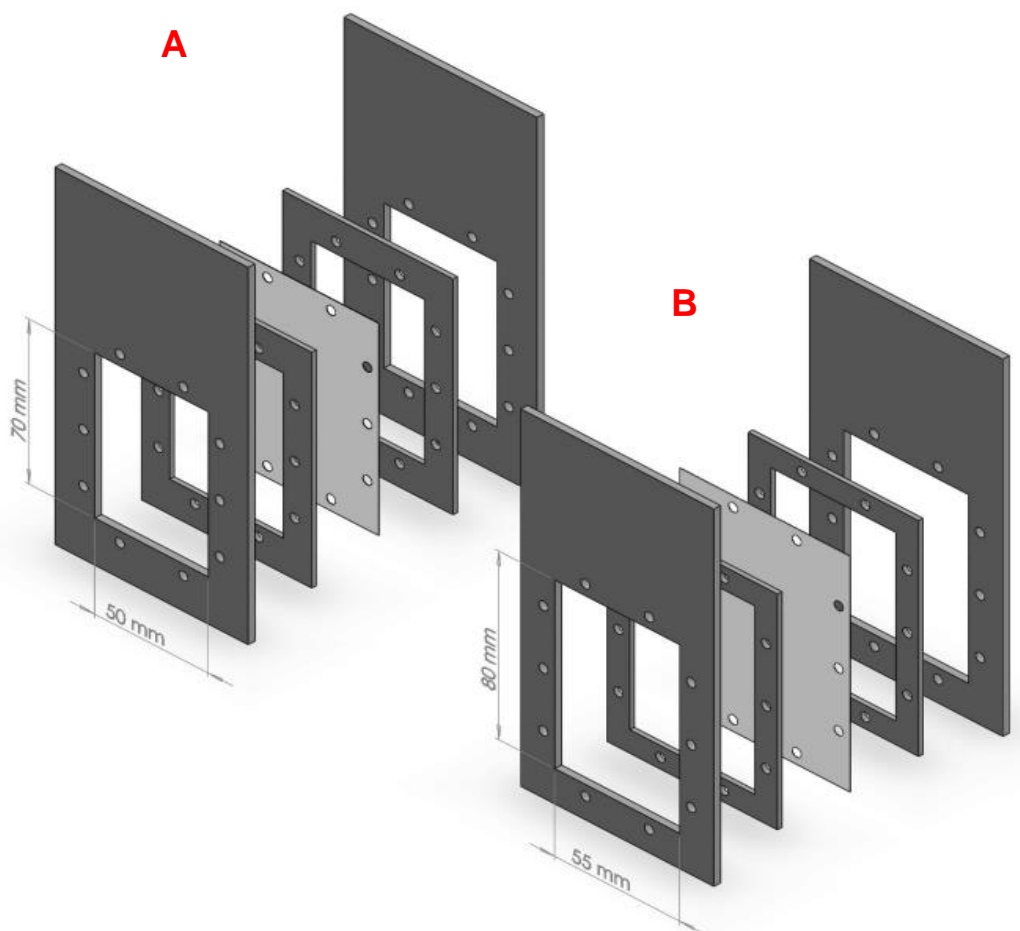
Nota. A: cajas de recirculación para el sistema del área uno y B: cajas de recirculación para el sistema del área dos. Las cajitas del lado izquierdo recirculan la solución de lodo mientras que las del lado derecho la solución de barrido, cuatro poseen las mismas dimensiones.

Ensamble de sujetadores con membrana

La primera pieza que se ensambló fue la de la membrana con los sujetadores, se colocaron dos sujetadores, dos empaques de caucho y la membrana en medio como se muestra en la **Figura 9**. Se unieron con tornillos plásticos de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud y ajustaron con tuercas. El material que pudo reemplazar a los empaques de caucho en algunas ocasiones fue el parafilm, que incluso presentó más adhesión a la membrana y a los dos sujetadores. La membrana debe colocarse de tal manera que quede totalmente plana en media caja.

Figura 9

Ensamble de membrana y sujetadores con empaques



Nota. A: ensamble de sujetadores y empaques con membrana, área de intercambio catiónico 35 cm² y B: ensamble de sujetadores y empaques con membrana, área de intercambio catiónico 44 cm².

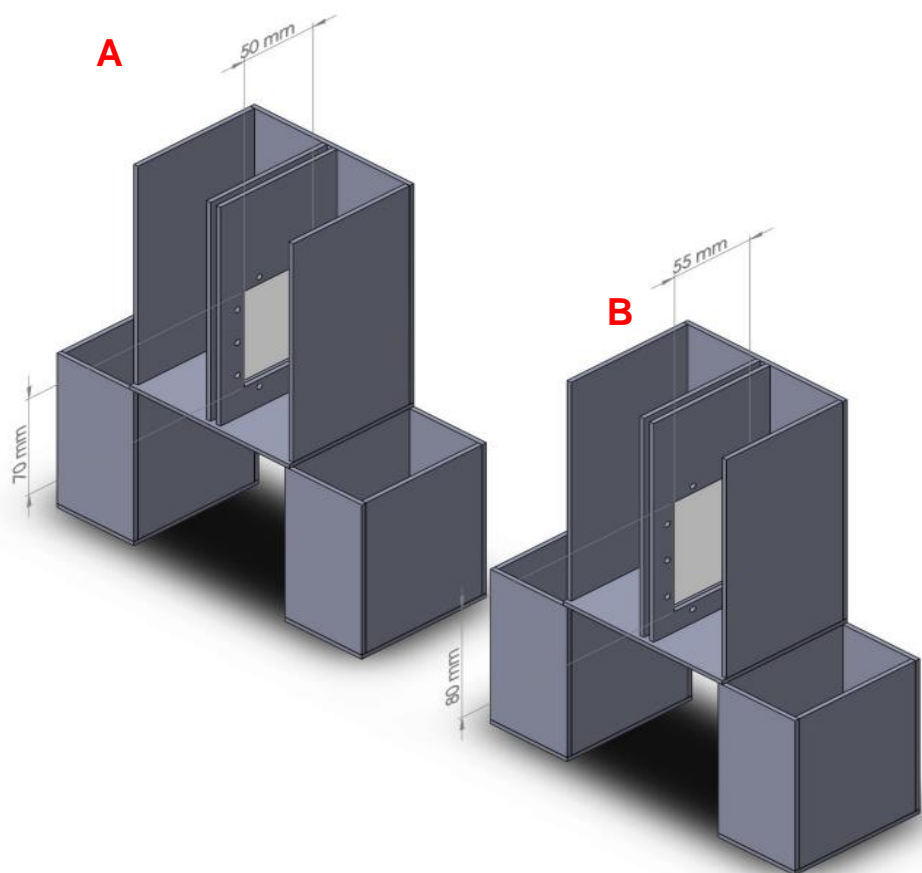
Ensamblaje de membrana con cajas de compartimento y recirculación

Una vez obtenidas las piezas principales para el sistema de recuperación solo se unieron. Primero se incrustó con cloroformo uno de los sujetadores al medio de la pared de la caja principal, y esta se colocó encima de las cajas de recirculación como se muestra en la

Figura 10.

Figura 10

Ensamblaje de membrana, caja doble compartimento y cajas de recirculación



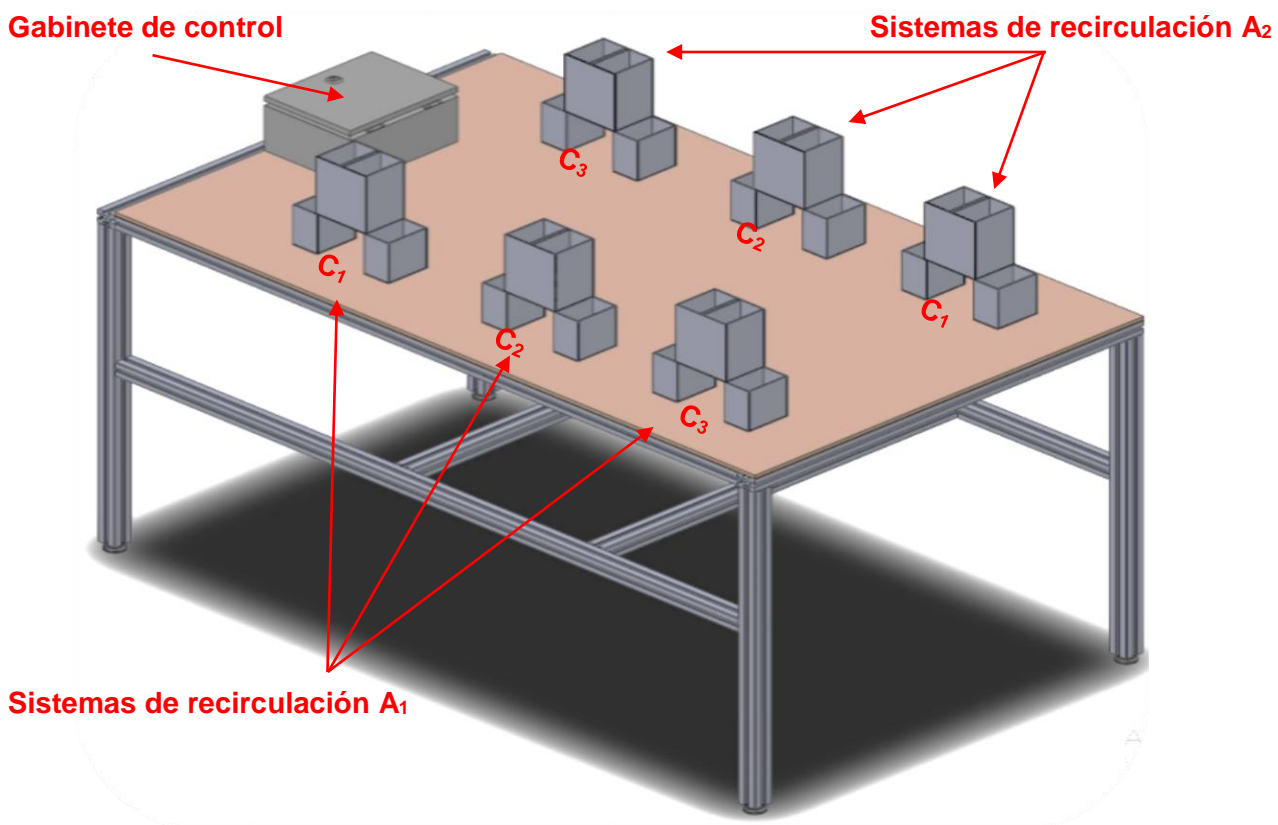
Nota. A: ensamblaje con respecto al área uno de 33 cm² y B: ensamblaje con respecto al área uno de 44 cm².

Ensamblaje completo de los sistemas de recuperación y recirculación

Se obtuvieron dos sistemas con el mismo volumen, pero diferentes áreas de intercambio catiónico, se crearon 4 más para las diferentes concentraciones iniciales de Al en lodos, sumando así un total de 6 sistemas de recuperación como se muestra en la **Figura 11**. Se colocó también la caja de controles del sistema eléctrico hacia el lado izquierdo, como una división entre las cajas armadas para el área uno y las armadas para el área dos, abajo y arriba, respectivamente.

Figura 11

Distribución de los sistemas de recirculación en mesa



Nota. Los dos sistemas de recirculación, con respecto a dos áreas, se repitieron tres veces de acuerdo a las tres concentraciones iniciales de Al y se obtuvieron 6 sistemas listos para recuperar Al en 80 horas. C₁, C₂ Y C₃ concentraciones iniciales de Al.

Recuperación de sulfato de aluminio empleando el sistema construido

Diseño experimental y análisis estadístico

El diseño experimental y análisis estadístico fue realizado con el Software OriginLab ORIGINPRO2020b Graphing & Analysis, descargando la aplicación desing of experiments (DOE) que ayudó a determinar la relación entre los factores que afectaron el proceso y su resultado. Se propuso un diseño factorial completo general de 3x2x3, los factores y niveles de cada factor se describen en la **Tabla 6**.

Tabla 6*Variables a analizar en el diseño experimental*

Factores controlables	Unidades	Niveles	Código	Respuesta
Concentración inicial de Al ³⁺	mg/L	2800	C ₁	Porcentaje de recuperación de Al
		3000	C ₂	
		3200	C ₃	
Área para el intercambio catiónico	cm ²	35	A ₁	
		44	A ₂	
		0	T ₁	
Tiempo	h	40	T ₂	
		80	T ₃	

Nota. Se describen los 3 niveles para concentración, 2 para área y 3 para tiempo.

Se realizó la corrida de un control (sin AgNPs) y dos repeticiones (con AgNPs) y se obtuvieron 54 tratamientos descritos en la **Tabla 7**. Se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk y la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis ANOVA y el test de Dunn. Por medio del análisis de variables se fijaron cuáles son las mejores condiciones para la recuperación de sulfato de aluminio Al₂(SO₄)₃ empleando Nafion 117 impregnado con Ag-NPs.

Tabla 7*Tratamientos y combinaciones de factores y niveles*

Trat.	Cód. Lote 1			Trat.	Cód. Lote 2			Trat.	Cód. Lote 3		
1	C1	A1	T1	19	C1	A1	T1	37	C1	A1	T1
2	C2	A1	T1	20	C2	A1	T1	38	C2	A1	T1
3	C3	A1	T1	21	C3	A1	T1	39	C3	A1	T1
4	C1	A2	T1	22	C1	A2	T1	40	C1	A2	T1
5	C2	A2	T1	23	C2	A2	T1	41	C2	A2	T1
6	C3	A2	T1	24	C3	A2	T1	42	C3	A2	T1
7	C1	A1	T2	25	C1	A1	T2	43	C1	A1	T2
8	C2	A1	T2	26	C2	A1	T2	44	C2	A1	T2
9	C3	A1	T2	27	C3	A1	T2	45	C3	A1	T2
10	C1	A2	T2	28	C1	A2	T2	46	C1	A2	T2
11	C2	A2	T2	29	C2	A2	T2	47	C2	A2	T2
12	C3	A2	T2	30	C3	A2	T2	48	C3	A2	T2
13	C1	A1	T3	31	C1	A1	T3	49	C1	A1	T3
14	C2	A1	T3	32	C2	A1	T3	50	C2	A1	T3
15	C3	A1	T3	33	C3	A1	T3	51	C3	A1	T3
16	C1	A2	T3	34	C1	A2	T3	52	C1	A2	T3
17	C2	A2	T3	35	C2	A2	T3	53	C2	A2	T3
18	C3	A2	T3	36	C3	A2	T3	54	C3	A2	T3

Nota. Cód.: código, combinación, Trat.: tratamiento, Lote 1: sin AgNPs, Lote 2:

con AgNPs (repetición 1) y Lote 2: con AgNPs (repetición 2).

Funcionamiento del sistema de recuperación

Se empezó el proceso de recuperación alistando las soluciones de alimentación y barrido. La solución de alimentación (WTR) consistió en los lodos recolectados de la planta potabilizadora de agua. La solución de barrido (BRR) fue una solución de ácido sulfúrico 0,6 N preparada con agua destilada tipo uno. Se colocaron 710 mL de cada solución en cada compartimiento del sistema, a la izquierda el lodo y a la derecha el ácido sulfúrico. Se tomaron las medidas iniciales (tiempo = 0 h) de las dos soluciones de cada tratamiento y se inició con la recirculación durante 80 horas. Además de las mediciones iniciales, se tomaron alícuotas a las 40 y 80 horas, para llevar a caracterización y verificar la recuperación de aluminio.

Caracterización de las soluciones de alimentación (WTR) y barrido (BRR) en el proceso de recuperación de sulfato de aluminio.

La solución de alimentación consistió en los lodos residuales provenientes de la planta potabilizadora de agua (WTR) por lo que su caracterización (pH, Al, DQO, SO_4^{2-} , Fe, Cu Zn y Ca) ya fue descrita al inicio del apartado de metodología y resumida en la **Figura 2**. Para la determinación de DQO después de homogenizar se filtró la muestra con un filtro de jeringuilla de 0.45 μm , de esta manera se obtuvo la medición del DQO disuelto. Se ajustó el pH entre 3 y 4 con ácido sulfúrico 6 N al inicio del proceso de recuperación (~ 1 mL).

La solución de barrido (BRR) al consistir en una solución de ácido sulfúrico 0,6 N contiene todos sus componentes disponibles en disolución, entonces se llevó la caracterización de sus parámetros siguiendo los mismos métodos descritos en la **Figura 2**. La única diferencia está en la preparación de la muestra. El pH, Cu y DQO se determinaron con la muestra directa, para sulfatos se realizó una dilución 0.25/100, para Al 0.5/1000, para Fe 1/20, para Ca y Zn 1/10, todo en agua destilada tipo uno. Ninguna se seca, digiere o se somete a ultrasonificación.

Procesamiento de los mejores tratamientos.

Una vez obtenidos los mejores tratamientos, tanto para el control como para las repeticiones se procedió a evaluar la influencia de los demás parámetros en el porcentaje de

recuperación. Por lo que evaluaron, con respecto al tiempo, los siguientes elementos: pH, concentración de sulfatos, concentración de Al y DQO disuelto, recuperación de Al y DQO disuelto (**Ecuación 4**). También se evaluaron los metales que cruzaron la membrana determinando el porcentaje de cationes en la solución de recuperación, la concentración y recuperación del metal más representativo después del Al.

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{\text{cantidad de sustancia recuperada en la solución de barrido}}{\text{cantidad inicial en la solución de alimentación}} \times 100$$

Ecuación 4

Actividad antibiofilm de las AgNPs impregnadas en la membrana Nafion 117

Se realizó una prueba cualitativa a fin de determinar la presencia de biofilms sobre el área de intercambio catiónico al finalizar las 80 horas de recuperación de Al.

Capítulo 3: Resultados y discusión

Caracterización de los lodos residuales de la planta potabilizadora de agua

Se homogenizaron los lodos recolectados en el sedimentador y se midieron inmediatamente los parámetros *in situ* como conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y sólidos disueltos totales. Las muestras fueron llevadas al laboratorio debidamente protegidas en cadena de frío (4 °C) y se determinaron los parámetros siguientes: sólidos suspendidos totales, demanda química de oxígeno, cloruros, sulfatos, hierro, cobre, calcio, zinc y aluminio, dándonos como resultados los datos resumidos en la **Tabla 8**.

Prakash et al. (2004), basándose en muestras obtenidas de la planta de Allentown, Estados Unidos, puntualizó que la composición típica de los lodos residuales del tratamiento del agua consta de 1000 a 3000 mg/L de aluminio total, de 100 a 300 mg/L de hierro, de concentraciones menores a 30 mg/L de calcio, de cantidades menores a 10 mg/L de cobre y montos menores a 20 mg/L de zinc. En la caracterización de los lodos residuales de la PTAP La Palestina la composición de cationes fue de 666.67 a 3200 mg/L de Al total, de 1070.65 a 1342.2 mg/L de Fe, de 39.47 a 43.92 mg/L de Ca, de 1.78 a 1.84 mg/L de Cu y de 6.07 a 15.77

mg/L de Zn. Se puede notar que las concentraciones de Al, Fe y Ca son mucho mayores a las concentraciones típicas de los lodos, esto puede atribuirse a que los coagulantes más comunes usados en el tratamiento de aguas son compuestos inorgánicos de aluminio y hierro como el sulfato de aluminio, sulfato férrico y cloruro férrico. Estos coagulantes al ser sales ácidas disminuyen el pH del agua requiriendo a veces agregar una base como cal o hidróxido de sodio (Cogollo, 2011). Aunque Velásquez (2020) y Wang et al. (2012) hayan determinado que el pH característico de los lodos es neutro (7 a 7.5), en este estudio se determinó que el pH de los lodos provenientes de la PTAP es ligeramente ácido, varía entre 6.54 y 4.8, y esto se debe a las grandes cantidades de coagulantes agregados.

Los resultados de una caracterización de lodos efluentes de una planta de potabilización según Gutiérrez et al. (2014), son el DQO en tiempo de lluvias de 745 mg O₂/L y de 537 mg O₂/L en temporada seca; además los sólidos suspendidos totales son de 2720 mg/L en días de lluvia. En esta investigación se determinaron valores de DQO en época seca de 519,25 mg O₂/L mientras que para temporada lluviosa se mostraron valores de 582,93 a 721,38 mg O₂/L; y los SST varían entre 49,96 y 60,84 mg/L en invierno. La concentración de DQO alta en los lodos se relaciona con la cantidad de coagulante usado, la DQO es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica por medios químicos, cuanto mayor es la DQO más contaminada está el agua, entonces es necesario agregar más coagulante para precipitar esa contaminación que al final se mide en forma de DQO en el lodo (Gutiérrez et al., 2014). Claramente los sólidos suspendidos totales muestran valores bajos con respecto a los valores reportados por Gutiérrez et al. (2014) y por Prakash et al. (2004), y puede deberse a la cantidad de muestra analizada, solo fueron 5 mL de lodo filtrado y secado, si se añadía más volumen el 80 % de los sólidos se quedaban pegados en la boquilla del equipo de filtración y no en el filtro de fibra de vidrio.

La concentración de sulfatos en los lodos residuales de la PTAP de Puyo oscila entre 1089.21 y 1220.48 mg/L, según Villegas et al. (2005) a pH bajo la presencia de sulfatos puede

incrementar, de las tres muestras el que menor pH tiene es el del tercer muestreo por lo que existe mayor concentración de sulfatos. Severiche & González (2012) argumentaron que el ion sulfato es abundante en aguas crudas y que existe un amplio rango de concentraciones de sulfatos en agua de lluvias.

De acuerdo al Ministerio del Ambiente, Agua y Transición Ecológica del Ecuador (2003), ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, los parámetros como aluminio, cobre, DQO, Fe y sulfatos determinados en las muestras de lodos de la PTAP elegida, superan los umbrales permitidos para descarga en alcantarillado y cuerpos de agua dulce.

Tabla 8

Parámetros determinados in situ

Parámetro	Denominación	Unidad	WTR M ₁	WTR M ₂	WTR M ₃
pH	--	--	6,54	6,20	4,68
Oxígeno Disuelto	OD	mg/L	2,15	2,54	4,00
Conductividad eléctrica	CE	μS/cm	169,40	334,00	467,12
Sólidos disueltos totales	SDT	mg/L	84,70	150,37	298,56
Sólidos suspendidos totales	SST	mg/L	42,34	49,96	60,84
Demanda química de oxígeno	DQO	mg O ₂ /L	519,25	582,93	721,38
Cloruros	Cl ¹⁻	mg/L	133,6	414,4	Bajo el límite de detección
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	mg/L	1089,21	1151,34	1220,48
Hierro	Fe	mg/L	1070,65	1216,65	1342,20
Cobre	Cu	mg/L	1,78	1,92	1,84
Zinc	Zn	mg/L	15,77	5,11	6,07
Calcio	Ca	mg/L	39,47	40,11	43,92
Aluminio	Al	mg/L	666,67	1033,33	3200

Nota. Los parámetros *in situ* como pH, OD, CE y SDT fueron obtenidos a una temperatura que osciló de 20.4 ° C a 21.4 °C. La tabla muestra solo los valores que quedaron dentro de los límites de detección del equipo y técnica. Nitratos, nitritos, bromuros, fluoruros y fosfatos están bajo el límite de detección.

Síntesis de nanopartículas de plata Ag-NPs en membrana de intercambio catiónico Nafion-117 y caracterización

Síntesis de nanopartículas de plata AgNPs

La síntesis de nanopartículas de plata se realizó mediante un método rápido, fácil y económico descrito por Vazquez et al. (2019), un proceso que dura aproximadamente menos de 15 minutos, en el cual se usan solo tres reactivos, una plancha de calentamiento/agitación, y solo se controla la temperatura. En esta investigación se usaron las mismas condiciones con respecto a equipamiento, a concentración de la sal metálica AgNO_3 15 mM y a volúmenes, pero se cambiaron las condiciones de PVP K-10 a 16,5 mM y de NaBH_4 a 27 mM, lo cual hizo que el tiempo de síntesis aumentara a ~ 40 min porque primero la solución de AgNO_3 se demoró 10 min en llegar a los 70 °C, y después al añadir el PVP la mezcla se enfrió y tomó 20 min en volver a una temperatura menor pero cercana a la de síntesis, ya que al añadir el agente reductor la temperatura se elevó drásticamente, y más los 10 min de mezcla vigorosa. El agente reductor usado fue aproximadamente 7 veces mayor que el descrito por Vazquez y el PVP que se usó fue aproximadamente la mitad del que describió.

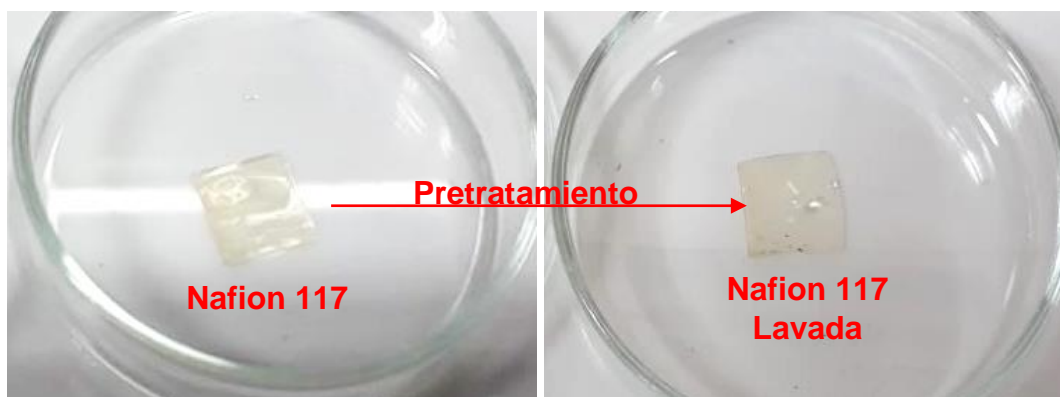
En la **Figura 12** se observa un cambio de coloración de amarillo tenue, color característico del agente estabilizante PVP, hacia un color marrón amarillento, demostrando la aparición de las AgNPs requeridas en el estudio. Vazquez et al. (2019) señala que al agregar la solución reductora a la mezcla, esta adquiere un color de marrón o grisáceo, y determinó que el cambio de color está asociado con la formación de nanopartículas de plata y que depende de la concentración del reactivo reductor NaBH_4 , mientras que la turbidez es usada para conjeturar si las nanopartículas están altamente concentradas.

Figura 12*Síntesis de nanopartículas de plata*

Nota. En las imágenes se muestra el cambio de coloración que sufre la mezcla de nitrato de plata + PVP al añadir gota a gota el agente reductor NaBH_4 . El color marrón amarillento fue la primera señal de la formación de nanopartículas de plata.

Impregnación de AgNPs en la membrana de intercambio catiónico

Según Domènech et al. (2014), se realiza un pretratamiento de la membrana comercial Nafion 117 con ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno para eliminar las impurezas. En este estudio se pretrató la membrana con una solución oxidante de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, las dos al 10% y se obtuvo la membrana lavada como se muestra en la **Figura 13**. Lavorante (2009) explica que la membrana se coloca en ácido para convertir todos sus sitios disponibles en su forma protónica y determinó que se agrega peróxido de hidrógeno para oxidar cualquier especie contaminante que pueda estar bloqueando los canales conductores responsables del intercambio catiónico y que el lavado final con agua destilada tipo uno sirve para eliminar el exceso de ácido, peróxido de hidrógeno y de contaminantes oxidados.

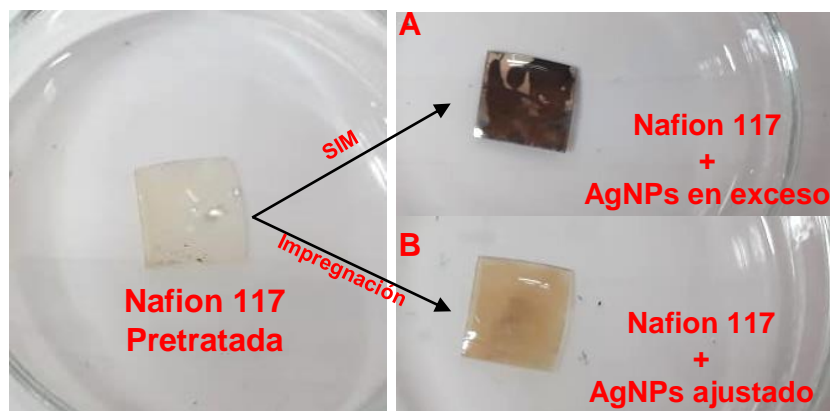
Figura 13*Pretratamiento de la membrana de Nafion 117*

Nota. Se muestra la membrana lavada, pasada por los procesos de sonicación en agua destilada y agitación por 24 h con H_2O_2 y H_2SO_4 .

Ni et al. (2021), Apurva et al. (2018) y Domènech et al. (2014, 2016) han descrito la síntesis *in situ* o síntesis intermatrix (SIM) de AgNPs en Nafion 117, en la que se embebe la membrana en la sal de plata por 24 horas, luego se le añade el agente reductor y se obtiene la membrana con las nanopartículas incrustadas AgNPs-Nafion. En este estudio, se probó la SIM a diferentes concentraciones tanto de la sal metálica como del agente reductor, pero todos los ensayos mostraron una producción excesiva de AgNPs localizadas y no distribuidas en toda la superficie de la membrana. Además, se observó un espejo de Ag, como se muestra en la **Figura 14, A**. Por lo que se decidió, basándonos en lo descrito por Sigwadi et al. (2019), separar los procesos de síntesis e impregnación, y se sintetizó primero las AgNPs y luego se colocó la membrana por 72 h en la solución de nanopartículas sintetizadas y se obtuvo una distribución amplia en la superficie como se muestra en la **Figura 14, B**.

Figura 14

Impregnación de Nafion 117 con AgNPs



Nota. Se muestra la membrana de intercambio catiónico pretratada y las membranas más las nanopartículas. En la imagen **A** se muestra la membrana impregnada con AgNPs mediante síntesis intermatrix o *in situ*. La imagen **B** muestra la membrana impregnada con nanopartículas. A y B lavadas por baño ultrasónico de 60 min.

Al final, se sintetizaron más de 2 L de AgNPs, con el cual se impregnaron 24 membranas de intercambio catiónico, 12 membranas de 35 cm² y 12 de 44 cm². Ver **Figura 15**.

Figura 15

Membranas con AgNPs para sistema de recuperación de sulfato de aluminio



Nota. Se muestra la membrana lista para ser colocada en el sistema de recuperación de sulfato de aluminio.

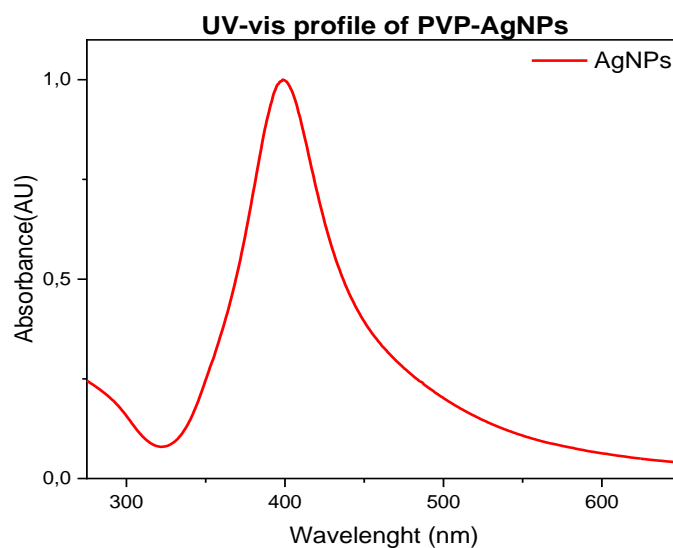
Caracterización de las AgNPs y de la membrana Nafion 117 + AgNPs

Perfil UV-vis de las nanopartículas de plata.

El perfil que muestra la formación de nanopartículas metálicas se observa mediante el pico de resonancia de plasmones de superficie localizada (SPR), que puede verse influenciado por el tamaño, la forma, la agregación, la naturaleza del medio que las rodea y el entorno dieléctrico (Zein et al., 2022). Sánchez (2017) reporta que las Ag, Au y CuNPs presentan disoluciones coloidales de colores intensos con frecuencias de resonancia de plasmón que aparecen en el rango de longitud de onda UV-Visible (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El perfil UV-Vis de las PVP-AgNPs muestran picos máximos entre 390 y 410 nm, típico de las formas esféricas, y una intensidad de absorbancia asociada a la concentración relativa de las nanopartículas (Vazquez et al., 2019). Las AgNPs sintetizadas en este trabajo mostraron un pico de absorbancia de 399 nm como se muestra en la **Figura 16** y una intensidad de absorbancia cercana a 1 (dilución 125uL AgNPs en 3 mL de agua destilada).

Figura 16

Perfil UV-vis de las AgNPs



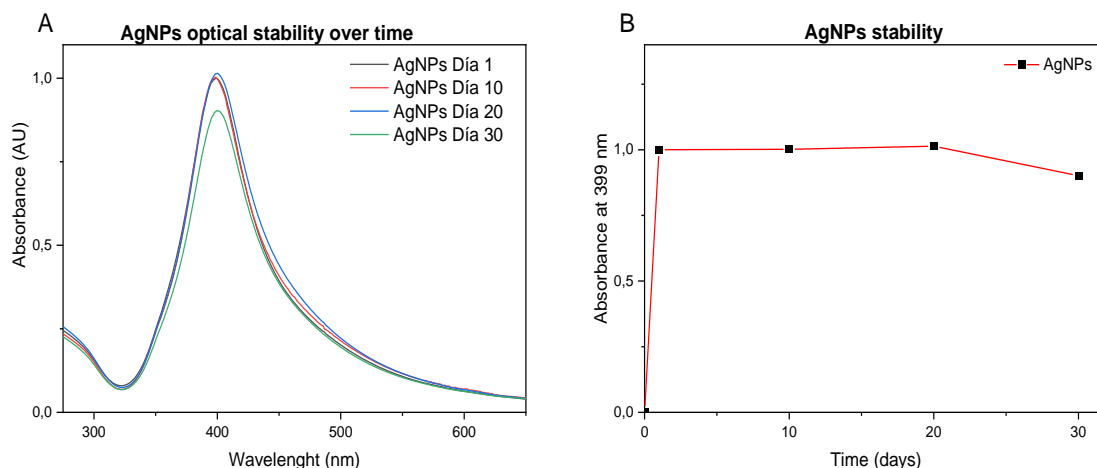
Nota. En la figura se muestra el pico característico de las AgNPs a ~ 400 nm.

Estudio de la estabilidad de las AgNPs.

La estabilidad de las AgNPs a lo largo del tiempo se determina midiendo el perfil UV-Vis y evaluando sus cambios cada semana (Vazquez et al., 2019). En la **Figura 17** se puede observar que el plasmón superficial de las nanopartículas de plata se mantuvo sin cambios significativos hasta el día 20, a partir de este día se produce un cambio en el perfil de absorbancia hasta el día 30. Entonces, las AgNPs en suspensión líquida que se almacenaron a 4 °C en la oscuridad se mantienen estables hasta los 20 días.

Figura 17

Estabilidad en UV-vis y cinética de estabilidad de las AgNPs



Nota. En la figura A se muestra el perfil UV-vis de las AgNPs medido cada 10 días. En la figura B se muestra la estabilidad en el tiempo a 399nm de longitud de onda.

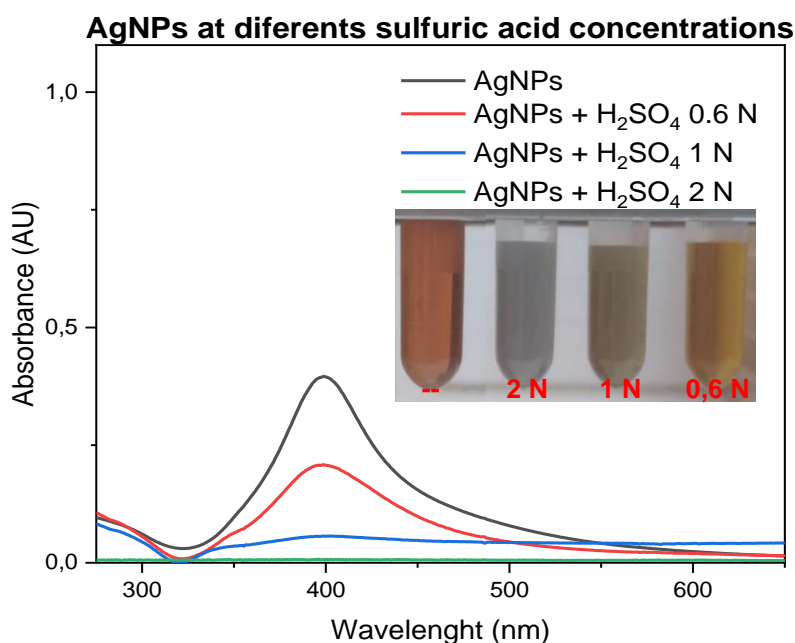
Perfil UV-vis de las AgNPs con respecto a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (solución de barrido).

Para la recuperación de sulfato de aluminio se necesita poner en contacto dos soluciones (alimentación y barrido) a través de una membrana de intercambio catiónico con AgNPs. Según Prakash & Sengupta (2005), la solución de barrido consiste en ácido sulfúrico al 10 % o 2 N. Sin embargo, altas concentraciones de ácido sulfúrico hacen que las AgNPs se desprendan de la superficie. En la **Figura 18** se ve que el pico de absorción de las AgNPs

disminuye a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico, la intensidad del pico que muestra la concentración relativa de las AgNPs llega hasta 0 con ácido sulfúrico 2 N. El color de la solución de AgNPs cambia de marrón a gris porque la plata se oxida. Se muestra que la concentración idónea para mantener las AgNPs en la membrana mientras corre la solución de barrido es de 0,6 N de ácido sulfúrico.

Figura 18

Perfil UV-vis de las AgNPs con respecto a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (solución de barrido)



Nota. Se muestra la disminución del pico de absorbancia a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico. Se ve el cambio de coloración en la solución de AgNPs.

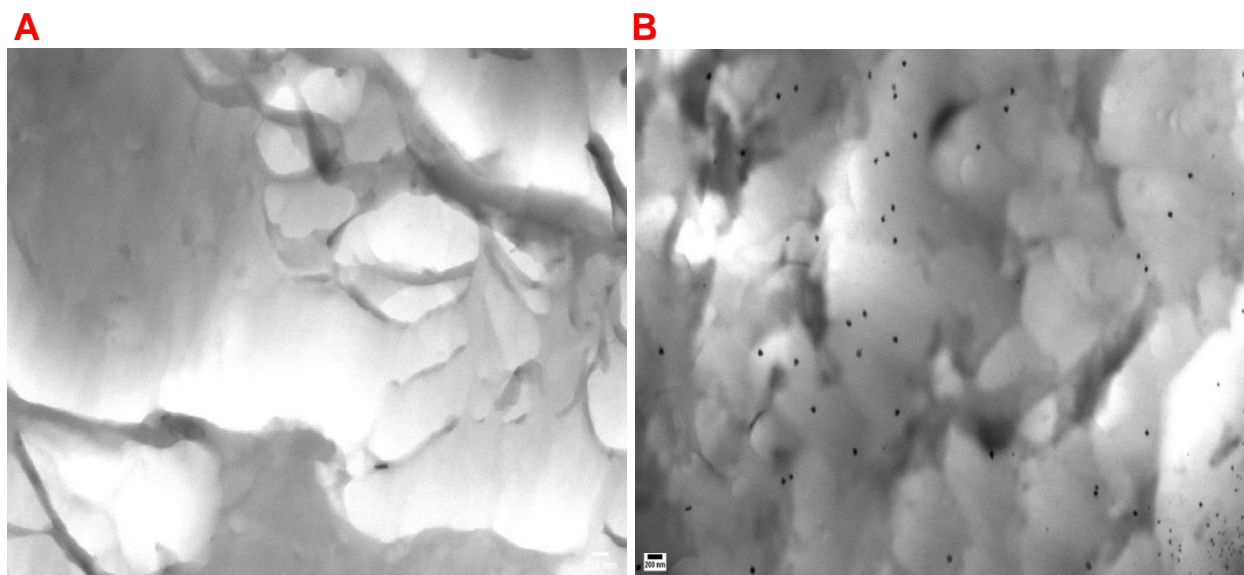
Análisis del tamaño y distribución de las nanopartículas de Ag impregnadas en la membrana Nafion 117.

La microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) muestra el tamaño predominante presente, la distribución y el nivel de agregación de las AgNPs (Coccini et al.,

2014). En la **Figura 19**, se muestra la membrana Nafion 117 antes y después de la impregnación con AgNPs. La **Figura 19, A** es la micrografía de la membrana sola y lavada, mientras que la micrografía presentada en la **Figura 19, B** muestra las AgNPs impregnadas en la membrana, estas presentan tamaños pequeños y uniformes, con una distribución de tamaño relativamente estrecha y no hay evidencia de agregación.

Figura 19

Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión STEM para Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs



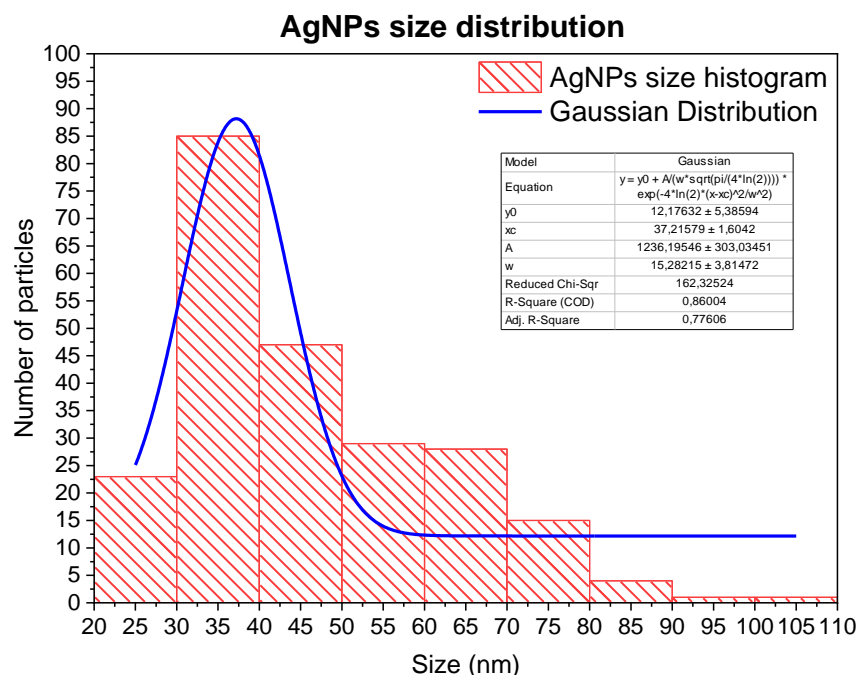
Nota. A: STEM de la membrana Nafion 117 sin nanopartículas de plata. B: STEM de Nafion 117 con AgNPs, escala 200 nm.

La membrana Nafion 117 después de la impregnación con AgNPs se sometió a baño ultrasónico de 60 min, con el cual se obtuvieron nanopartículas esféricas de tamaño promedio de 37.22 nm, como se muestra en la **Figura 19, B**. Se conoce que el diámetro de las Ag-NP varía linealmente con el tiempo cuando se introducen nanocompuestos de Ag-NPs-Nafion en un baño ultrasónico durante diferentes períodos de tiempo (Domènech et al., 2014). El tamaño promedio de las AgNPs se determinó mediante el análisis de la distribución Gaussiana que se

ve en la **Figura 20**, se construyó el histograma de la distribución del tamaño midiendo el área de un total de 263 nanopartículas.

Figura 20

Distribución del tamaño de las AgNPs impregnadas en Nafion 117



Nota. Se muestra el histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas visualizadas por STEM y la distribución Gaussiana a la que tiende. El tamaño promedio de las AgNPs es de 37,22 nm.

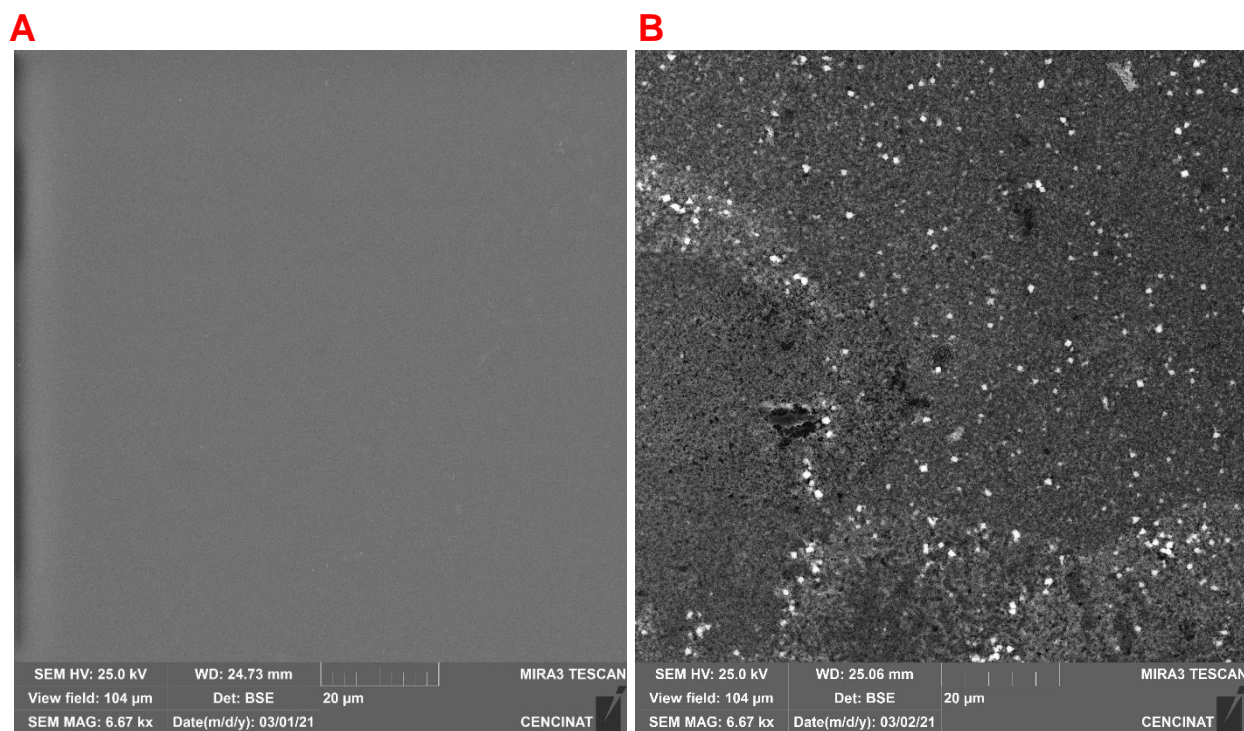
Microscopía electrónica de barrido SEM y espectroscopía de rayos X (EDS) de la membrana Nafion 117 impregnada con AgNPs.

SEM es una técnica de imagen que trata con electrones retrodispersados (BSE) y permite investigar la morfología de la superficie de las NP, revelando las interacciones de estas con diferentes sistemas (Pryshchepa et al., 2020). Los elementos de mayor número atómico aparecen más brillantes que los elementos de menor número atómico, permitiendo así diferenciar partes de la muestra con diferentes números atómicos promedios (Rodríguez,

2011). La **Figura 21, B** muestra las AgNPs como las formas más brillantes distribuidas en toda la superficie de la membrana, el número atómico de la Ag es 47, mientras que en la **Figura 21, A** se muestra la membrana Nafion 117 sola.

Figura 21

Microscopía electrónica de barrido SEM para Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs



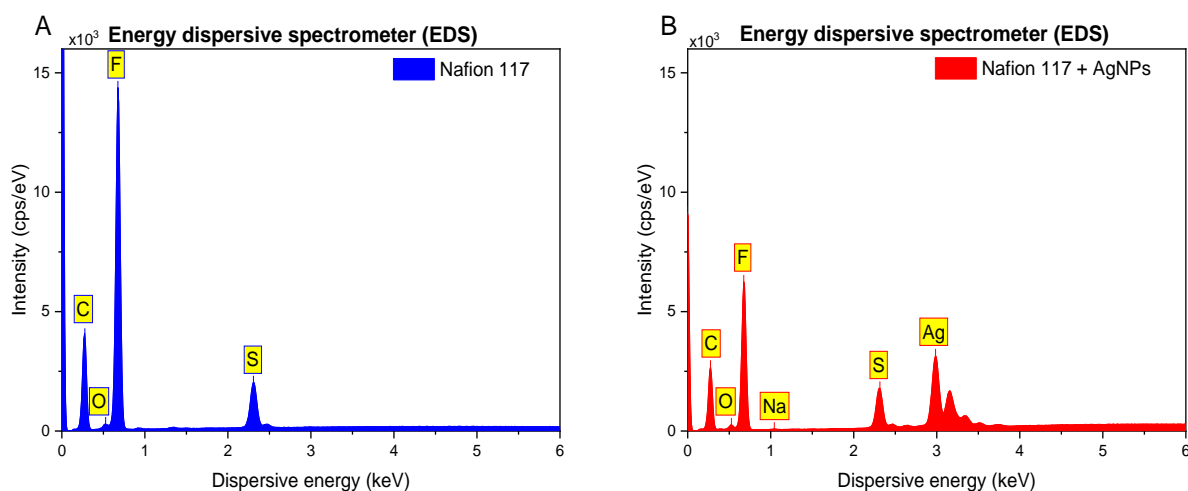
Nota. A: SEM de la membrana Nafion 117 sin nanopartículas de plata. B: SEM de Nafion 117 + AgNPs. En B los sitios más brillantes y de color blanco muestra la presencia de Ag en la membrana.

La espectroscopia de dispersión de energía es la caracterización química de una muestra (Moin et al., 2017). Mide la radiación de rayos X característica de los átomos excitados, con esta es posible estimar tanto la información de composición de toda la muestra como la ubicación de elementos individuales en la superficie (Pryshchepa et al., 2020). En la **Figura 22, B** el detector EDX estimó la prevalencia de iones Ag en las NP impregnadas en la membrana, pero también la presencia de C, O, S y F que confirmó la composición del Nafion 117 (**Figura 1**). También, se observa Na, lo que reafirma que la concentración del reductor

NaBH₄ usada en la síntesis estuvo en exceso. La **Figura 22, A** muestra la composición de solo Nafion 117. Fedors et al. (1990), define que la banda de energía de rayos X característica de la plata es a 2.984 keV (L α). En la **Figura 22, B** la Ag mostró el mismo pico a 2,984 keV con una intensidad cercana a 5×10^3 cps/eV. En las dos muestras los picos que se mantuvieron fueron el de C, O, F y S con una banda de energía de 0.2752 keV (K α), 0.5264 keV (K α), 0.6751 keV (K α) y 2.3141 keV (K α), respectivamente.

Figura 22

Espectroscopía de rayos X EDS de Nafion 117 y Nafion 117 + AgNPs



Nota. En la figura A se muestra el espectro EDS de la membrana sola y la B representa el EDS de la membrana impregnada con nanoparticulas.

Los valores de longitud de onda e intensidad de las líneas del espectro característico emitido, permiten realizar análisis químico en áreas muy pequeñas, el análisis semicuantitativo las intensidades son comparadas con muestras patrones de composición conocida (Egusquiza, 2009). En la **Tabla 9** se muestra la composición en porcentajes de masa de cada elemento encontrado con EDS en las muestras, en la membrana sola el elemento con mayor porcentaje de masa es el F con 59.5 % mientras que en Nafion-AgNPs la Ag representa el 47.05% en

masa. Además, después de la impregnación de Ag en la membrana también se adhirió el Na con un valor de 0,37 % (1,0421 keV $\text{K}\alpha$).

El pico de F se redujo y el porcentaje de masa cambió de 59.50 a 46.05 debido a que el F se oxida a un radical F^\cdot altamente reactivo, que rápidamente se transforma en HF_2^- , a través de la abstracción de H, seguido de un enlace de H entre el intermedio HF y el F restante (Maity et al., 2015). Además, los residuos de Na provienen de la síntesis de AgNPs con NaBH_4 , al adherirse a la membrana tanto la Ag y el Na los porcentajes de masa de los demás componentes se reducen porque es una medida relativa con respecto al total.

Tabla 9

Cuantificación de resultados de EDS

Elemento	Masa %	
	Nafion 117	Nafion 117 + AgNPs
C	34,43	25,51
O	3,23	2,18
F	59,50	47,05
S	2,81	4,30
Na	--	0,37
Ag	--	20,59
Total	99,97	100

Nota. La tabla muestra el porcentaje de masa que representa cada elemento encontrado en la membrana sin AgNPs y en la membrana con nanopartículas.

Diseño y construcción del sistema de recuperación de sulfato de aluminio con Nafión-117 impregnado de AgNPs

En este estudio, se trabajó los lodos de potabilización de la planta de tratamiento de agua potable “La Palestina” que para el proceso de sedimentación cuenta con dos sedimentadores laminares de alta tasa y un canal central de recolección de agua clarificada. Cada sedimentador es de hormigón armado con capacidad de $37,42 \text{ m}^3$, cuyas dimensiones son de 4.15 m de largo, 2.45 m de ancho y 3.68 m de profundidad (Espín, 2019). El drenaje de lodos representa el 2% del volumen total del agua generada en las PTAP (Gutiérrez et al.,

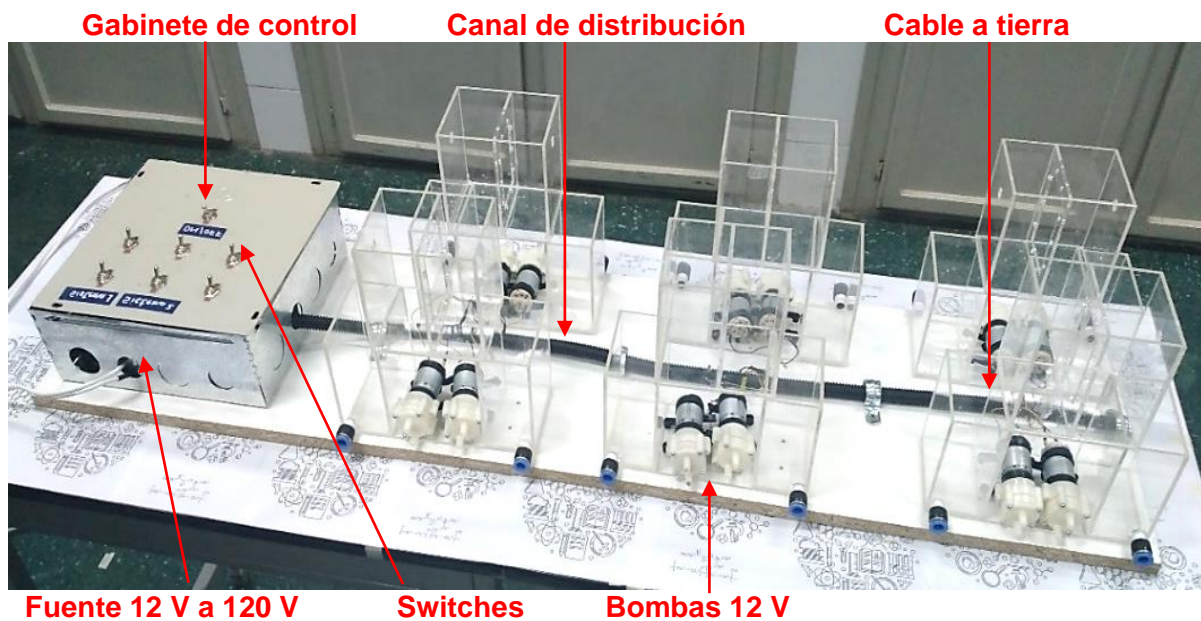
2014), por lo que el volumen generado de lodos en la Palestina es de ~748,33 L. La PTAP mezcla 100 kg de sulfato de aluminio en 4 m³ de agua, que se dosifican a 4,2 L/min tratando un caudal de entrada de agua cruda de 98 L/min. Para el diseño del sistema de doble compartimento se tomó en cuenta el área disponible para intercambio catiónico, considerando el diseño experimental, y la cantidad de volumen generado de lodos en la PTAP dividido hasta 1054 partes. En base al modelo de doble celda reportado por Prakash et al. (2004) y Prakash & Sengupta (2005), en el que se realizó la celda doble con material Plexiglás con Nafion de área disponible para el intercambio ajustada al máximo de 415 a 600 cm² y se usaron como solución de alimentación los lodos residuales de la planta de tratamiento de agua Allentown (Allentown, PA) y como solución de barrido ácido sulfúrico al 10% o 2 N. Las dimensiones de la celda en este estudio se detallan a continuación.

Selección de los elementos eléctricos del sistema de recirculación

La bomba que se eligió fue una bomba de 12 V por lo que se necesitó una fuente de 12V a 120V (30A 360W) para poder conectar el sistema al flujo de corriente eléctrica normal como se muestra en la **Figura 23**. Se conectaron dos bombas para cada sistema de recuperación cada una conectada a diferente compartimento, solución de alimentación (izquierda) y solución de barrido (derecha). En el centro de la mesa se colocó un tubo plástico corrugado de color negro por el cual atravesaron dos alambres sólidos AWG #18, dividiéndose para cada sistema y conectándose por terminales eléctricos a las bombas de agua. En el gabinete se colocaron switches que controlaron uno cada par de bombas (6), y uno solo que prendía y apagaba todo el sistema armado.

Figura 23

Elementos eléctricos para el funcionamiento del sistema de recirculación de cada caja de recuperación de Al



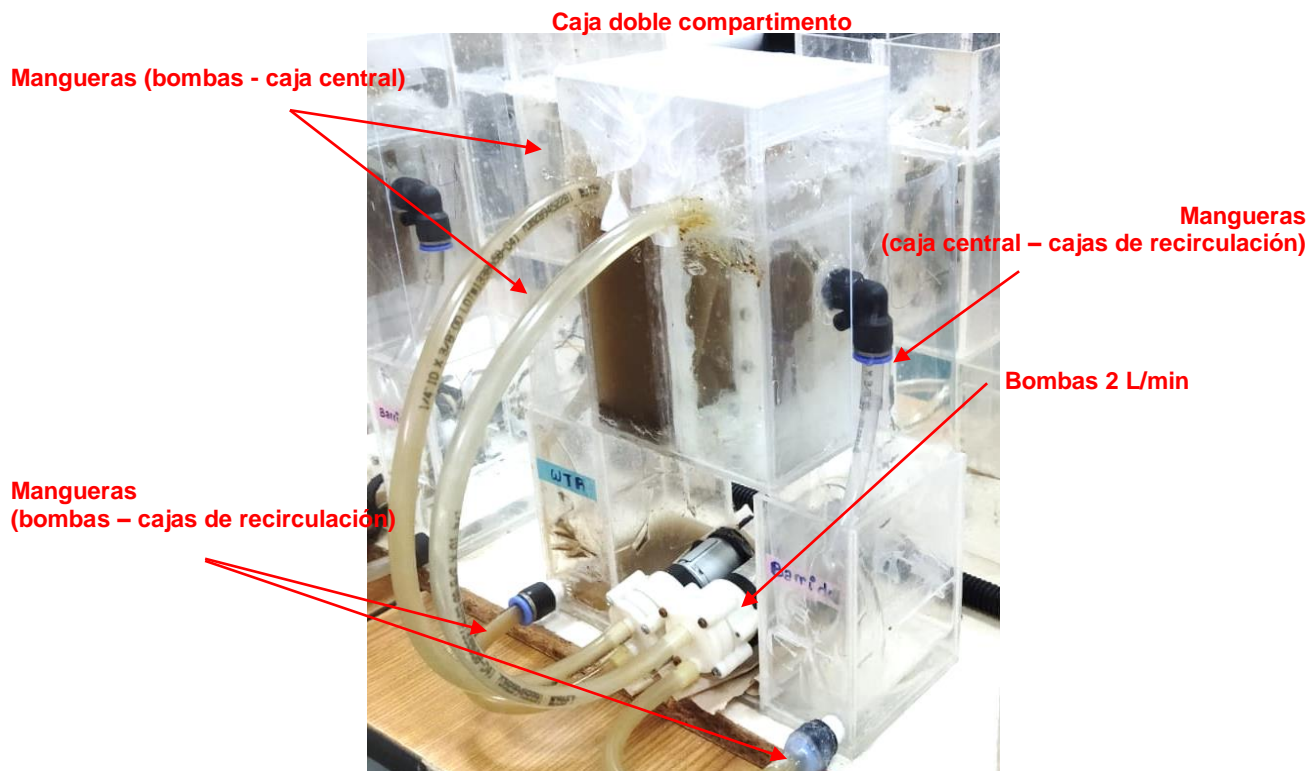
Nota. La imagen muestra los 6 sistemas de recuperación de sulfato de aluminio.

Conexión de los elementos hidráulicos del sistema de recirculación

Una vez ajustado el sistema eléctrico se procedió a la conexión del sistema hidráulico, las bombas fueron de 2L/min, el lado de succión de agua de cada bomba se conectó por una manguera hacia un conector lineal de 5/16 in colocado en cada cajita de recirculación como se muestra en la **Figura 24**. El lado de expulsión de agua de las bombas se conectó directamente por una manguera de \varnothing 10 mm hacia cada compartimento de la caja central colocada entre las cajas de recirculación. Cada lado (alimentación/barrido) tenía un orificio en el centro a la altura de la membrana, por donde salía cada solución por medio de un conector codo de 5/16 in y una manguera hacia su respectiva caja de recirculación. De esta manera se completaban ciclos de recirculación durante 80 horas.

Figura 24

Elementos hidráulicos para el funcionamiento del sistema de recirculación



Nota. La imagen muestra el sistema completo de recuperación de sulfato de Al.

Pruebas de recuperación de sulfato de aluminio de lodos residuales

Caracterización de las soluciones de alimentación (WTR) y barrido (BRR)

Se experimentó con 18 tratamientos para cada lote propuesto (Lote 1, Lote 2 y Lote 3), en total 57. En cada tratamiento se midieron parámetros como pH, concentración de aluminio, DQO, concentración de sulfatos y concentración de metales como Fe, Cu, Ca y Zn, tanto para el lado de alimentación como para el lado de barrido del sistema de doble compartimento.

Dándonos un total de 864 datos obtenidos y analizados. Ver **Tabla 10**, **Tabla 11** y **Tabla 12**.

Ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Tabla 10

pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 1: Nafión 117 sin AgNPs

Trat.	pH		Al mg/L		DQO mgO ₂ /L		SO ₄ ²⁻ mg/L		Fe mg/L		Cu mg/L		Zn mg/L		Ca mg/L	
	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR
1	3,68	1,65	2800	0	45,27	0	949,54	32625,78	1318,8	0	1,65	0,00	8,36	0	79,34	0
2	3,93	1,65	3000	0	47,16	0	1086,33	32738,45	1239,8	0	1,64	0,00	9,99	0	130,72	0
3	4,85	1,65	3200	0	50,07	0	1220,48	32104,73	1309,2	0	1,72	0,00	6,07	0	207,88	0
4	3,73	1,65	2800	0	45,78	0	924,93	33529,97	1251,8	0	1,62	0,00	5,75	0	68,16	0
5	3,93	1,65	3000	0	48,00	0	1059,79	32916,96	1306,6	0	1,88	0,00	6,25	0	75,62	0
6	4,63	1,65	3200	0	50,04	0	1282,69	32244,62	1342,2	0	1,84	0,00	7,41	0	124,72	0
7	1,97	1,65	2400	360	191,82	36,63	1427,49	33743,37	889,2	15,86	0,93	0,09	3,75	0,76	0,00	6,93
8	2,02	1,66	2600	400	412,44	35,94	1601,47	35206,49	1204,8	25,76	1,53	0,12	6,42	5,95	0,00	21,67
9	2,04	1,67	3000	560	448,56	35,34	1713,04	31619,27	1258,2	22,88	1,48	0,13	5,53	1,03	0,00	22,66
10	2,02	1,66	2400	360	171,30	45,57	1459,86	32624,32	1181,4	138,32	1,29	0,11	5,30	1,13	0,00	13,01
11	2,13	1,67	2600	320	182,64	36,45	1509,83	31869,82	1218,4	22,6	1,49	0,11	6,87	0,64	0,00	41,69
12	1,98	1,66	3000	520	420,00	36,33	1946,60	35053,19	1179,2	35,42	1,51	0,12	7,56	2,44	0,00	43,92
13	1,94	1,71	1200	1280	400,14	37,11	1435,32	34082,24	745,6	59,08	1,22	0,21	3,40	5,91	0,00	31,46
14	1,93	1,70	2200	1240	499,32	45,81	1335,92	35478,36	1071,8	80,6	1,05	0,24	5,80	7,2	0,00	38,67
15	1,92	1,70	2800	720	960,12	38,94	1364,77	34946,23	1236,2	69,16	1,35	0,36	4,55	2,71	0,00	28,1
16	1,95	1,71	2000	1760	441,66	47,04	1359,60	33275,79	1062,8	466,8	1,04	0,24	3,98	3,21	0,00	20,29
17	1,97	1,72	2000	720	561,24	54,42	1195,61	32098,89	1034,2	81,12	1,18	0,29	4,96	2,12	0,00	11,03
18	1,86	1,70	2400	600	760,98	38,52	1795,19	39156,64	706,6	203,8	0,72	0,39	2,79	5,94	0,00	19,22

Nota. Trat.: tratamientos, Conc.: concentración, WTR: water treatment residuals o lado de alimentación, BRR: lado de barrido.

Tabla 11

pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 2: Nafión 117 + AgNPs

Trat.	pH		Al mg/L		DQO mgO ₂ /L		SO ₄ ²⁻ mg/L		Fe mg/L		Cu mg/L		Zn mg/L		Ca mg/L	
	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR
19	3,82	1,79	2800	0	15,09	0	949,54	32625,78	1268,60	0	1,81	0	6,70	0	20,82	0
20	3,95	1,79	3000	0	15,72	0	1086,33	32738,45	1321,20	0	1,79	0	6,66	0	46,28	0
21	4,68	1,79	3200	0	16,69	0	1220,48	32104,73	1375,20	0	1,77	0	6,54	0	9,16	0
22	3,82	1,79	2800	0	15,26	0	924,93	33529,97	1288,20	0	1,68	0	35,1	0	37,55	0
23	3,95	1,79	3000	0	16,00	0	1059,79	32916,96	1330,80	0	1,67	0	174,6	0	38	0
24	4,68	1,79	3200	0	16,68	0	1282,69	32244,62	1342,40	0	1,62	0	6,02	0	108,04	0
25	1,95	1,70	1600	680	185,22	2,37	1335,81	34977,60	814,40	55,34	0,86	0,16	6,32	1,91	0,00	7,03
26	2,06	1,71	2000	800	185,94	2,52	1373,19	35443,39	1111,00	50,36	1,29	0,14	6,40	1,07	0,00	23
27	2,37	1,72	3200	1160	201,60	2,64	1832,44	34805,74	1221,20	70,08	1,47	0,17	6,04	0,95	0,00	24
28	2,18	1,73	2200	560	233,22	2,85	1424,61	35091,22	1145,80	73,92	1,42	0,15	5,75	6,29	0,00	12
29	2,21	1,71	2000	880	287,94	7,38	1493,61	36596,74	1228,20	1128,00	1,44	0,43	6,79	6,19	0,00	7,22
30	2,13	1,74	2200	920	308,58	3,60	2009,55	36727,35	1135,60	78,74	1,29	0,18	6,17	0,80	0,00	43
31	1,88	1,76	1600	1120	475,26	3,18	1812,23	36601,59	777,60	97,26	0,77	0,21	3,18	3,17	0,00	14,48
32	1,94	1,73	1600	1640	625,44	4,20	1339,07	37553,37	1045,00	81,58	0,99	0,21	3,89	1,90	0,00	29,28
33	2,00	1,75	2400	1600	649,50	5,76	1182,71	36890,68	1093,60	123,74	1,28	0,30	4,43	2,03	0,00	3
34	1,99	1,74	1600	1000	507,42	5,97	1167,60	36656,26	1078,20	382,60	1,06	0,31	6,29	20,26	0,00	8,46
35	2,00	1,74	1600	1800	693,24	15,42	1080,81	35745,95	1182,40	1258,20	1,19	0,44	7,32	168,6	0,00	33,07
36	1,97	1,74	2200	1080	721,38	8,49	1494,27	37925,05	1079,60	205,60	1,03	0,35	4,90	1,96	0,00	30,96

Nota. Trat.: tratamientos, WTR: water treatment residuals o lado de alimentación, BRR: lado de barrido.

Tabla 12

pH, concentración de aluminio, DQO soluble, concentración de sulfatos, concentración de hierro, cobre, zinc, y calcio, en la solución de alimentación y barrido en cada tratamiento. Lote 3: Nafión 117 + AgNPs (repetición)

Trat.	pH		Al mg/L		DQO mgO ₂ /L		SO ₄ ²⁻ mg/L		Fe mg/L		Cu mg/L		Zn mg/L		Ca mg/L	
	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR	WTR	BRR
37	3,82	1,79	2800	0	45,27	0	949,54	32625,78	1279,20	0	1,69	0	6,52	0	20,28	0
38	3,95	1,79	3000	0	47,10	0	1086,33	32738,45	1271,00	0	1,70	0	6,28	0	54,07	0
39	4,68	1,79	3200	0	50,07	0	1220,48	32104,73	1273,40	0	1,72	0	6,45	0	8,68	0
40	3,82	1,79	2800	0	45,78	0	924,93	33529,97	3870,00	0	1,66	0	35,3	0	34,98	0
41	3,95	1,79	3000	0	48,00	0	1059,79	32916,96	1594,40	0	1,74	0	172,8	0	40	0
42	4,68	1,79	3200	0	50,04	0	1282,69	32244,62	1259,60	0	1,69	0	6,19	0	107,64	0
43	1,95	1,70	1600	720	185,22	2,37	1335,81	34977,60	804,20	56,16	0,88	0,15	6,28	1,93	0,00	1,34
44	2,06	1,71	2000	800	185,94	2,52	1373,19	35443,39	1097,00	50,38	1,25	0,14	5,80	1,08	0,00	23,6
45	2,37	1,72	2600	1160	201,60	2,64	1832,44	34805,74	1166,80	70,02	1,53	0,17	5,60	0,95	0,00	22,52
46	2,18	1,73	2200	560	233,22	2,85	1424,61	35091,22	1116,40	72,28	1,47	0,15	6,00	6,16	0,00	11,73
47	2,21	1,71	2000	880	288,00	7,38	1493,61	36596,74	1247,00	1172,60	1,43	0,43	6,62	6,32	0,00	7,39
48	2,13	1,74	2200	920	308,58	3,00	2009,55	36727,35	1161,80	80,46	1,30	0,17	5,85	0,79	0,00	49,23
49	1,88	1,76	1600	1120	475,26	3,24	1812,23	36601,59	606,20	96,54	0,62	0,21	2,64	3,18	0,00	14,58
50	1,94	1,73	1600	1640	625,44	4,20	1339,07	37553,37	1018,40	82,74	1,02	0,21	3,80	1,95	0,00	30,8
51	2,00	1,75	1800	1600	649,50	5,76	1182,71	36890,68	1150,20	125,82	1,19	0,30	4,17	2,03	0,00	3,07
52	1,99	1,74	1600	1000	507,66	6,00	1167,60	36656,26	1063,60	1228,80	1,01	0,31	6,00	19,84	0,00	8,58
53	2,00	1,74	1600	1800	693,24	15,42	1080,81	35745,95	1187,00	1296,80	1,16	0,43	7,71	170,10	0,00	31,45
54	1,97	1,74	2200	1040	721,38	8,49	1494,27	37924,93	1093,00	201,60	0,97	0,35	4,77	2,00	0,00	31,8

Nota. Trat.: tratamientos, WTR: water treatment residuals o lado de alimentación, BRR: lado de barrido.

Recuperación de sulfato de aluminio y DQO en los tratamientos establecidos

SenGupta & Prakash (2002), afirman que el proceso de recuperación de aluminio mediante membrana de intercambio catiónico proporciona una recuperación simple y efectiva de sulfato de aluminio, sustancialmente libre de sólidos, materia orgánica natural y carbono orgánico disuelto, y con un arrastre relativamente bajo de metales tóxicos. Es por ello que en este estudio se evaluó la recuperación de Al con la membrana de intercambio catiónico Nafion 117 impregnada con nanopartículas de plata haciendo que, además de recuperar y reutilizar el coagulante libre de impurezas, la membrana se limpie fácilmente por su cuenta, evitando la formación de biofilms en la superficie de la membrana que está en contacto con los lodos, de esta manera se obtuvieron los datos de recuperación de Al y DQO presentados en la **Tabla 13**.

Tabla 13

Porcentaje de recuperación de Al y de DQO en la solución de barrido

Trat.	% de recuperación Lote 1		Trat.	% de recuperación Lote 2		Trat.	% de recuperación Lote 3	
	Al	DQO		Al	DQO		Al	DQO
1	0	0	19	0	0	37	0	0
2	0	0	20	0	0	38	0	0
3	0	0	21	0	0	39	0	0
4	0	0	22	0	0	40	0	0
5	0	0	23	0	0	41	0	0
6	0	0	24	0	0	42	0	0
7	12,86	9,15	25	24,29	0,50	43	25,71	0,50
8	13,33	7,20	26	26,67	0,40	44	26,67	0,40
9	17,50	3,68	27	36,25	0,41	45	36,25	0,41
10	12,86	10,32	28	20,00	0,56	46	20,00	0,56
11	10,67	6,49	29	29,33	1,06	47	29,33	1,06
12	16,25	4,77	30	28,75	0,50	48	28,75	0,42
13	45,71	9,27	31	40,00	0,67	49	40,00	0,68
14	41,33	9,17	32	54,67	0,67	50	54,67	0,67
15	22,50	4,06	33	50,00	0,89	51	50,00	0,89
16	62,86	10,65	34	35,71	1,18	52	35,71	1,18
17	24,00	9,70	35	60,00	2,22	53	60,00	2,22
18	18,75	5,06	36	33,75	1,18	54	32,50	1,18

Nota. Trat.: tratamientos, DQO: demanda química de oxígeno disuelto. Lote 1: Nafion 117 sin

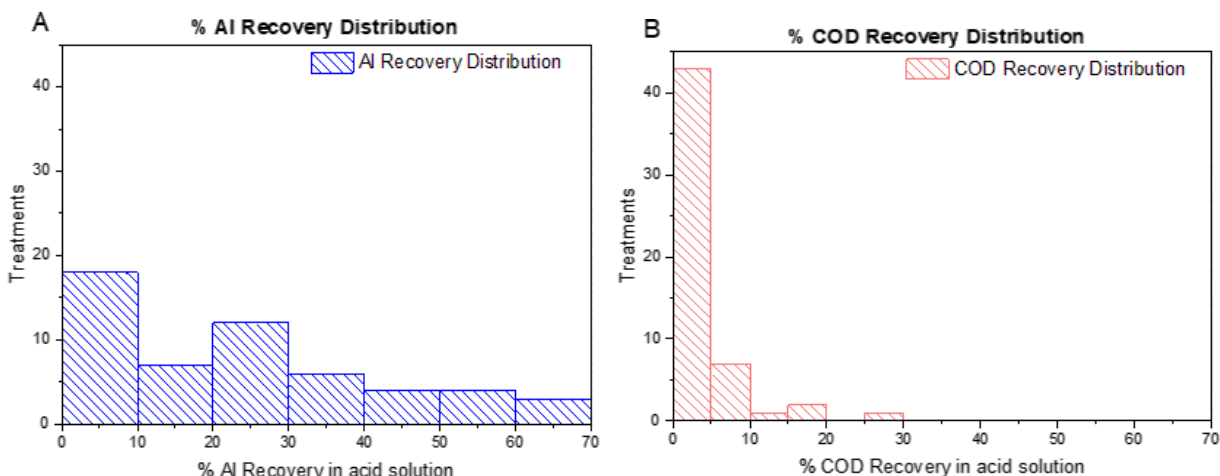
AgNPs. Lote 2: Nafion 117 con AgNPs. Lote 3: Nafion 117 con AgNPs (repetición).

Análisis estadístico respecto a la recuperación de Al y DQO

Se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para los 54 tratamientos cuya respuesta fue el porcentaje de recuperación de aluminio en la solución de barrido y el porcentaje de recuperación de DQO. La media del porcentaje de recuperación de aluminio fue de 21,81 % y la desviación estándar fue de 19,57%. Mientras que la media del porcentaje de recuperación de DQO fue de 3,15% y la desviación estándar fue de 5,52%. El test de normalidad utilizado tanto para el porcentaje de recuperación de aluminio ($p\text{-value} = 2,1855 \times 10^{-4}$) como para el porcentaje de recuperación de DQO ($p\text{-value} = 9,145 \times 10^{-11}$), sugiere que al nivel de significancia 0,05 las distribuciones de los datos no provienen de una distribución normal. Ver **Figura 25**. Por lo que se procedió a realizar una estadística no paramétrica.

Figura 25

Distribución del porcentaje de recuperación de aluminio y DQO



Nota. Se muestra la distribución de los datos obtenidos tanto para el porcentaje de recuperación de Al como para el de DQO. A: distribución del porcentaje de recuperación de Al. B: distribución del porcentaje de recuperación de DQO.

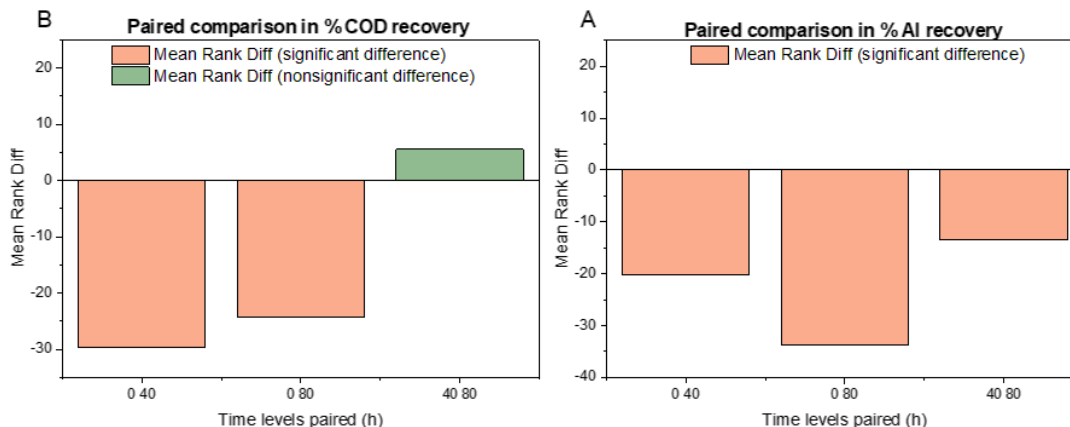
La prueba no paramétrica utilizada para estos datos fue la de Kruskal-Wallis ANOVA y dentro de ésta también se realizó el test de Dunn. Los porcentajes de recuperación de aluminio con respecto al factor de concentración inicial de aluminio (C_1 , C_2 y C_3) y con respecto al área de la membrana de intercambio catiónicos (A_1 y A_2), a un nivel de significancia de 0,05

demuestran no ser significativamente diferentes. De la misma manera, los porcentajes de recuperación de DQO con respecto al factor de concentración inicial de aluminio (C_1 , C_2 y C_3) y con respecto al área de la membrana de intercambio catiónicos (A_1 y A_2), a un nivel de significancia de 0,05 demuestran no ser significativamente diferentes.

Sin embargo, para los porcentajes tanto como de Al como de DQO con respecto al tiempo de recuperación de sulfato de aluminio (T_1 , T_2 y T_3) el resultado es diferente. Los porcentajes de recuperación de aluminio con respecto al factor de tiempo de recuperación (T_1 , T_2 y T_3), a un nivel de significancia de 0,05 demuestran ser significativamente diferentes. Los porcentajes de recuperación de DQO con respecto al factor de tiempo (T_1 , T_2 y T_3), a un nivel de significancia de 0,05 demuestran ser significativamente diferentes. Con respecto a los porcentajes de recuperación de aluminio, las medias entre las tres combinaciones de los niveles T_1 - T_2 , T_1 - T_3 , y T_2 - T_3 del factor tiempo a un nivel de significancia de 0,05 son significativamente diferentes. Ver **Figura 26, A**. Mientras que para los porcentajes de recuperación de DQO, las medias entre las dos combinaciones de los niveles T_1 - T_2 y T_1 - T_3 del factor tiempo a un nivel de significancia de 0,05 son significativamente diferentes; pero la diferencia de las medias para la combinación T_2 - T_3 a un nivel de significancia de 0,05 es no significativa. Ver **Figura 26, B**.

Figura 26

Comparación de medias de los porcentajes de recuperación de aluminio y DQO, con respecto al tiempo (Dunn test)



Nota. Se muestra las diferencias significativas y no significativas entre las medias de los porcentajes de recuperación de Al y DQO, con respecto a la combinación de los niveles del factor tiempo. A: Diferencias significativas entre las medias de los porcentajes de recuperación de aluminio con respecto al tiempo. B: Diferencias significativa y no significativas entre las medias de los porcentajes de recuperación de DQO con respecto al tiempo.

En conclusión, el factor principal que afectó al porcentaje de recuperación aluminio es el tiempo, ya que existen diferencias significativas entre las medias de los tratamientos. El área y la concentración inicial no son significativamente diferentes. Por lo que, se escogieron los tratamientos que más Al recuperaron en 80 horas. Los tratamientos que mostraron mejor recuperación de Al son los que trabajaron con el área de intercambio iónico más grande 44 cm², pero en el lote sin AgNPs, la concentración inicial que presentó mejores resultados fue la más baja 2800 mg Al/L mientras que en los lotes con AgNPs el mejor tratamiento es el que trabajó con la concentración intermedia de 3000 mg de Al/L. Se promediaron los valores de las repeticiones, se compararon con el lote de control y se procesaron los datos a continuación.

Procesamiento de los mejores tratamientos

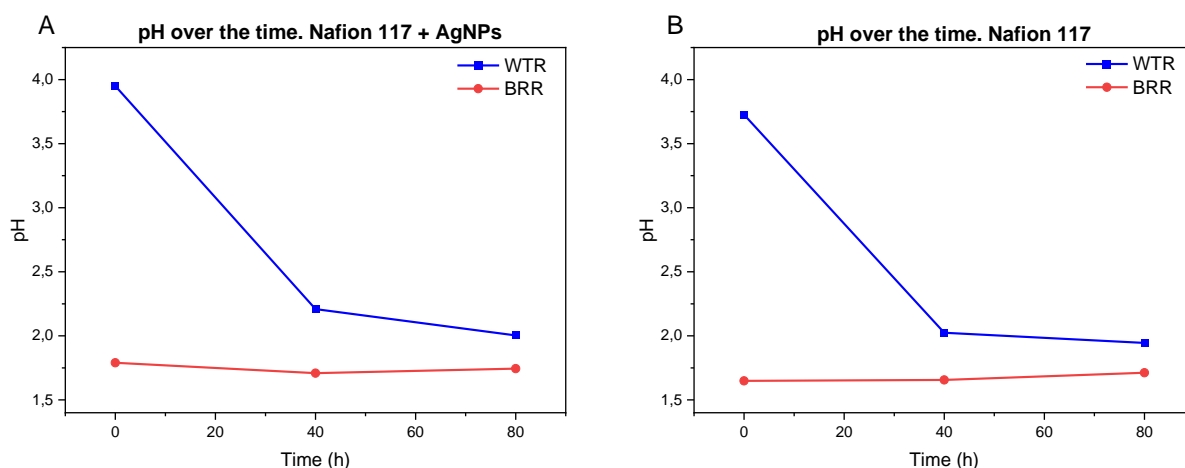
Cambio de pH con respecto al tiempo en los tratamientos sin y con AgNPs.

Según Wang et al. (2014), se produce una liberación significativa de Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr y Zn de los WTR en condiciones de pH bajo (condición ácida); para

As, Mo y V a pH alto (condición alcalina); y para Al, Cu y Ni en ambas condiciones. En la **Figura 27** con respecto al lado de la solución de alimentación WTR, se observa que en el lote de Nafion 117 sin AgNPs y en el lote con AgNPs el pH disminuye drásticamente de ~4 a ~2.5 en las 40 primeras horas, entre las 40 y 80 h se produce una disminución leve de pH de ~2.5 a 2, lo que posiblemente indica que se encontraron en la composición de WTR cationes como Ca, Fe, Zn, Al y Cu. Con respecto a la solución de barrido, se observa que para los dos lotes el pH se mantiene ácido en el transcurso del tiempo de recuperación.

Figura 27

pH con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio



Nota. A: pH con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: pH con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. WTR: solución de alimentación, BRR: solución de barrido.

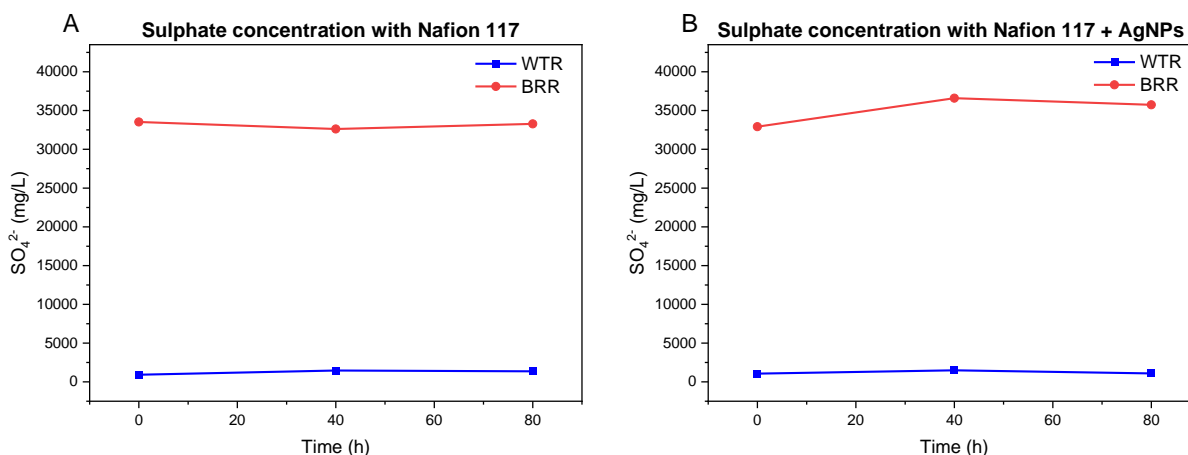
Concentración de sulfatos con respecto al tiempo de tratamiento

A medida que la solución de lodos se bombea, la membrana evita que los aniones (cloruros, sulfatos, entre otros), la materia orgánica disuelta y las moléculas orgánicas neutras grandes pasen a través de la membrana, por lo tanto las concentraciones en los lados opuestos del cambiador de cationes permanecen inalterables (SenGupta & Prakash, 2002). En la **Figura 28**, se puede notar que en los dos lotes, tanto en el de recuperación de Al con Nafion

117 sin AgNPs como en el proceso con AgNPs, con respecto a la solución de alimentación la concentración de sulfatos es baja y se mantiene constante aproximadamente entre los 2 000 mg/L. Mientras que en la solución de barrido la concentración de sulfatos es alta ~ 35 000 mg/L, en el lote 1 la variación con respecto al tiempo es poco significativa mientras que en el lote con AgNPs existe un porcentaje de variación de ~ el 5 %. Sin embargo, esta pequeña diferencia puede atribuirse a fallos en el equipo de cromatografía debido a que a medida que transcurren las mediciones la columna se tapona y sube la presión de la bomba, de 1800 psi subió a 2456 psi. Además, la concentración de la solución de barrido (H_2SO_4 0,6 N) fue demasiado alta para el equipo, se diluyó la muestra con un FD de 1/400, en el cual pudo haber pérdidas por el uso de micropipetas no calibradas.

Figura 28

Concentración de sulfatos con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio



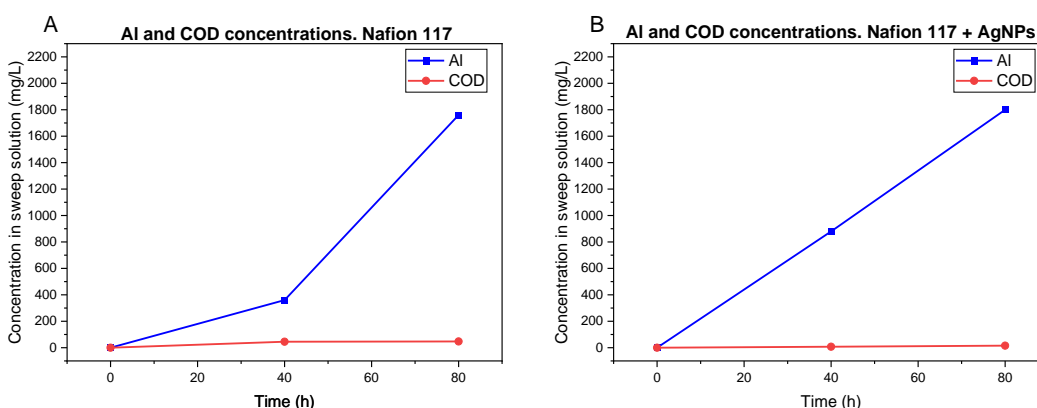
Nota. A: Lote 1, sulfatos con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: sulfatos con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. WTR: solución de alimentación, BRR: solución de barrido.

Concentraciones y recuperación de Al y DQO con respecto al tiempo de tratamiento.

La **Figura 29** muestra la variación de la concentración de Al y DQO disueltos con respecto al tiempo de recuperación, se puede observar en A y B que la concentración inicial de Al es de 0 mg/L, al transcurrir 40 h el Al alcanzó una concentración de 360 mg/L para A y de 880 mg/L para B, al cabo de 80 h la concentración en el tratamiento sin AgNPs fue de 1760 mg/L y para el experimento con AgNPs fue de 1800 mg/L; esto sucede debido a que los iones de aluminio (III) son multivalentes y atraviesan fácilmente la membrana intercambiándose con iones hidrógeno de la solución de barrido (Mophethe, 2018). Mientras que la concentración de DQO en la **Figura 29, A** varía de 0 a 47.04 mg/L, y para el sistema con AgNPs (**Figura 29, B**) la concentración de DQO disueltos varía de 0 a 15,42 mg/L. Entre A y B, el experimento que mayor concentración de Al y menor concentración de DQO disueltos presenta en la solución de barrido es el tratamiento con AgNPs (área de intercambio de 44 cm² y concentración inicial de 3000 mg Al /L).

Figura 29

Concentración de aluminio y DQO con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio



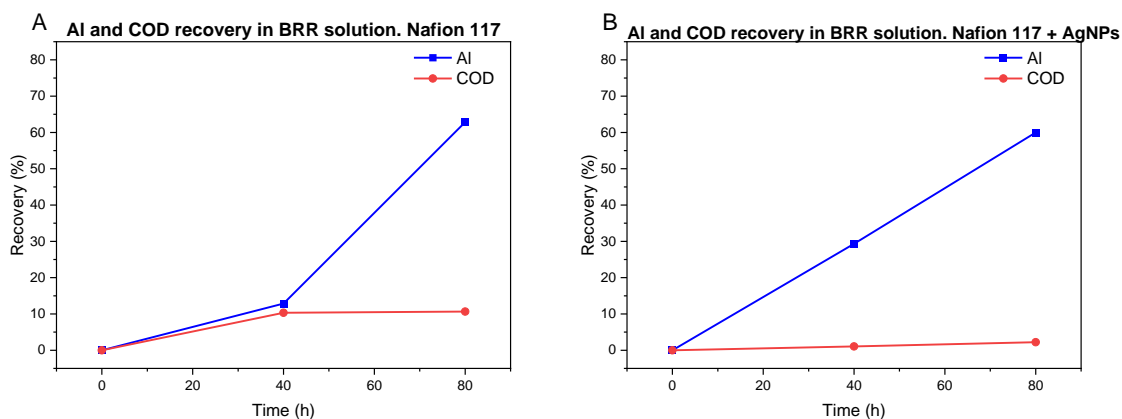
Nota. A: Al y DQO con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: Al y DQO con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. WTR: solución de alimentación, BRR: solución de barrido.

En términos de porcentajes de recuperación de Al y DQO disueltos se toma en cuenta la concentración inicial de Al, para la **Figura 30, A** que es el experimento sin AgNPs se trabajó con 2800 mg Al/L mientras que, para la experiencia con nanopartículas de plata, se trabajó con 3000 mg Al/L (**Figura 30, B**). En **A** se obtuvo una recuperación del 62.86 % de Al y en **B** se recuperó el 60 % de Al. Sin embargo, al observar la curva de recuperación de DQO disueltos en **A**, ésta crece con el tiempo hasta llegar a 10.65% y en **B** la recuperación es del 2,22% de DQO. La DQO establece la concentración de materia orgánica en una muestra (Ramírez et al., 2008). La materia orgánica se va disolviendo y se pone disponible a medida que transcurren las 80 h de experimentación, debido al ácido sulfúrico que fue agregado al inicio para ajustar el pH, y a la constante mezcla que genera la bomba de recirculación. Cuando no se tienen AgNPs adheridas a la membrana hidratada, ésta posee poros de diámetro en el rango de 1 a 2.5 nm (Saleha et al., 2017), dimensión suficiente para que la materia orgánica, más pequeña atraviese el sistema (Louie et al., 2016). Los tamaños de la materia orgánica se muestran en la

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Figura 30

Porcentaje de recuperación de Al y DQO con respecto al tiempo



Nota. A: % de recuperación de Al y DQO con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: % de recuperación de Al y DQO con respecto al

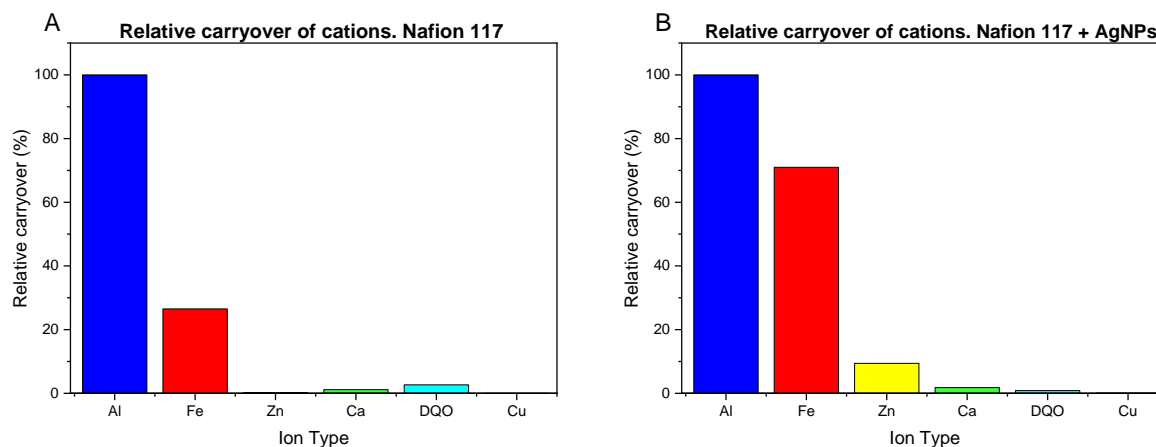
tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. WTR: solución de alimentación, BRR: solución de barrido.

Porcentaje de cationes en la solución de recuperación.

La **Figura 31** muestra un gráfico de barras que muestra el arrastre relativo de aluminio y otros iones metálicos a través de la membrana de intercambio catiónico. La **Figura 31, A** que representa la recuperación de Al con Nafion 117 sin AgNPs, mostró el Al y Fe como los elementos representativos en el arrastre, mientras que Zn y Cu son insignificativos, además el porcentaje relativo de recuperación de Ca y DQO no supera al 10 %. De la misma manera, la **Figura 31, B** presentó que el Fe y Al son los cationes con mayor porcentaje de arrastre a través de la membrana, en este caso los porcentajes más bajos fueron del Ca, DQO y Cu. Se demostró que el arrastre de todos los demás cationes en el alumbre recuperado es menor que el del aluminio.

Figura 31

Porcentaje de cationes en la recuperación de aluminio

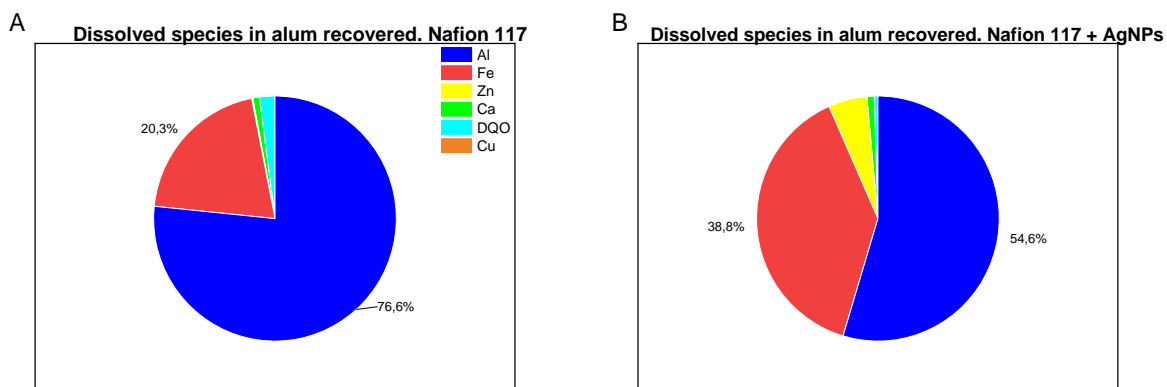


Nota. A: porcentaje de cationes en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: porcentaje de cationes en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. Azul: aluminio, rojo: hierro, amarillo: zinc, verde: calcio, celeste: DQO y naranja: cobre.

La **Figura 32** es un gráfico circular que muestra la distribución de varias especies disueltas en la solución de barrido. En la experiencia sin AgNPs el aluminio representa casi el 80% y el Fe un 20% de los cationes y DQO disueltos. Mientras que en la experiencia con AgNPs el aluminio representa casi un 60%, el Fe un 38% de cationes en el lado de barrido. Lo que nos quiere decir que en la **Figura 32, A** y en la **Figura 32, B** el aluminio y el hierro son prácticamente las únicas especies importantes recuperadas en la solución de barrido y el resto solo son trazas de otros cationes y trazas de materia orgánica.

Figura 32

Especies disueltas en la recuperación de aluminio



Nota. A: especies disueltas en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: especies disueltas en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. Azul: aluminio, rojo: hierro, amarillo: zinc, verde: calcio, celeste: DQO y naranja: cobre.

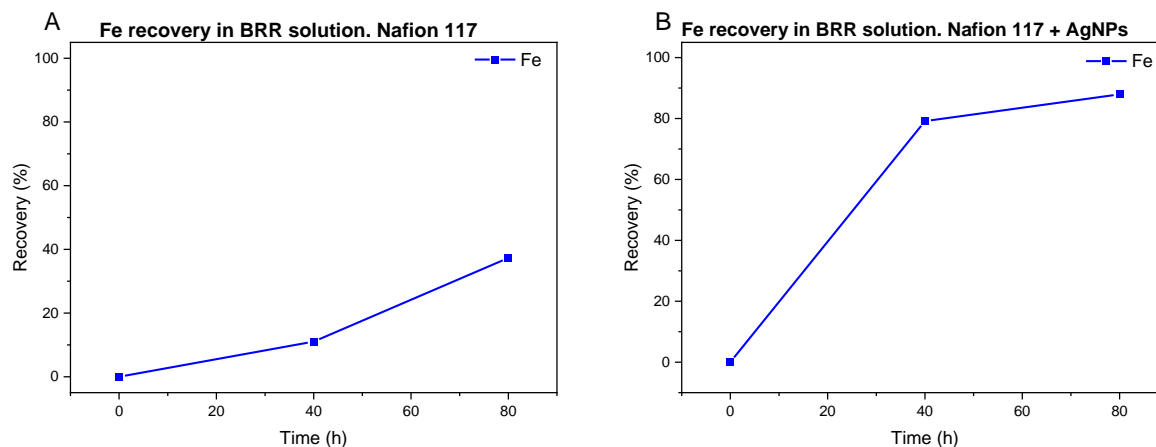
Recuperación de Fe con respecto al tiempo de tratamiento.

Los metales monovalentes y divalentes pasan a través de las membranas hasta cierto punto junto con el aluminio, el paso de iones férricos Fe(III) es deseable porque mejoran la eficacia del sulfato de aluminio como coagulante y no tiene otros efectos adversos (SenGupta & Prakash, 2002). La **Figura 33** muestra la recuperación de los iones Fe (III) en la solución de barrido. En el tratamiento que se usó 44 cm² de Nafion 117 y de concentración inicial de 2 800

mg Al/L, se recuperó ~ 40 % de Fe mientras que en el tratamiento que se usó 44 cm² de Nafion 117 y de concentración inicial de 3 000 mg Al/L se obtuvo ~ 85 %de recuperación de hierro (III).

Figura 33

Recuperación de hierro con respecto al tiempo en la recuperación de aluminio



Nota. A: % de recuperación de Fe con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico sin AgNPs y B: % de recuperación de Fe con respecto al tiempo en la corrida con membrana de intercambio catiónico + AgNPs. WTR: solución de alimentación, BRR: solución de barrido.

Actividad antibiofilm de las AgNPs impregnadas en la membrana de intercambio catiónico

La incorporación de nanomateriales antibiofilm en las membranas ofrece una solución potencial innovadora para el control de bioincrustaciones en superficies, los iones de plata y las AgNPs se han estudiado para una amplia variedad de procesos de tratamiento de agua (Zodrow et al., 2009). Las AgNPs ejercen su actividad antibiopelícula evitando la adhesión de las células bacterianas a las superficies dañando las fuerzas intermoleculares o inhibiendo el quorum sensing (Swidan et al., 2022). En la **Tabla 14** se resumen los datos cualitativos obtenidos respecto a la presencia y nivel de cubrimiento de biofilm en la membrana de intercambio catiónico sola y con AgNPs. Se puede ver que en el lote 1 el existe un nivel de presencia mayor con respecto al lote 2 y lote 3 que poseen AgNPs. En los tratamientos del Lote

1 el biofilm formado recubrió más del 75 % del área de la membrana sin nanopartículas.

Mientras que los sistemas con membranas impregnadas con nanopartículas el nivel máximo de recubrimiento por parte del biofilm fue del 25 %.

Tabla 14

Actividad antibiofilm de Nafion 117 con AgNPs

Lote	Trat.	Código	Nivel de presencia
1	13	C1A1T3	++
	14	C2A1T3	++
	15	C3A1T3	+++
	16	C1A2T3	++++
	17	C2A2T3	+++++
	18	C3A2T3	+++++
2	31	C1A1T3	+
	32	C2A1T3	+
	33	C3A1T3	+
	34	C1A2T3	++
	35	C2A2T3	+
	36	C3A2T3	++
3	49	C1A1T3	+
	50	C2A1T3	+
	51	C3A1T3	+
	52	C1A2T3	++
	53	C2A2T3	+
	54	C3A2T3	++

Nota. Nivel +: biofilm cubre al menos un 2% el área de intercambio catiónico, nivel ++:

biofilm cubre hasta el 25%, nivel +++: biofilm cubre hasta el 45 %, nivel ++++: biofilm

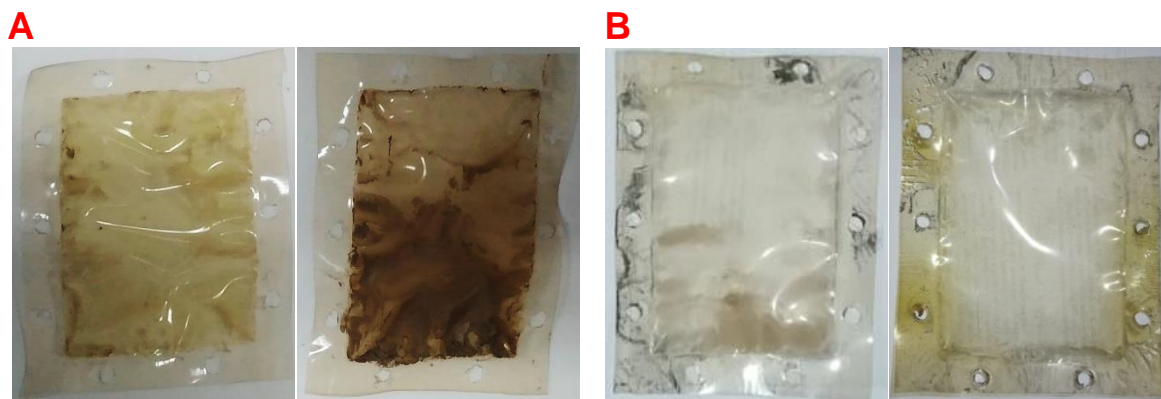
cubre hasta un 75 % y nivel +++++: biofilm cubre más del 75 % del área. Trat.:

tratamiento, Lote 1: Nafion 117, Lote 2 y Lote 3: Nafion 117 más AgNPs.

En la **Figura 34** se muestran los biofilms formados en las membranas de intercambio catiónico, la **Figura 34, A** representa el Nafion 117 sin nanopartículas de plata y muestra la formación completa de biofilm en toda el área de intercambio de iones. Mientras que la **Figura 34, B** que representa a la membrana impregnada con AgNPs mostró en un 25 % de biofilm, se nota que las membranas al final del proceso se notan transparentes. Por lo que se asume que las AgNPs impregnadas en las membranas de intercambio catiónico evitan su bioensuciamiento y su posible reuso inmediato.

Figura 34

Biofilms en Nafion 117 y Nafion 117 con AgNPs



Nota. A: biofilms en membranas Nafion 117 sin AgNPs y B: biofilms en membranas Nafion117 con AgNPs.

Comparación con otros sistemas de recuperación.

Se compararon los resultados obtenidos en esta investigación con respecto a un método diferente de recuperación y a otro que usa la membrana de intercambio catiónico pero con diferentes condiciones como se muestra en la **Tabla 15**.

Los tratamientos que usan una membrana de intercambio catiónico, incluidos los experimentados en este estudio, se diferencian del método de digestión ácida principalmente en que las soluciones de barrido obtenidas están libres de contaminantes, alcanzado niveles máximos de DQO disuelto de ~ 47 mg/L, y niveles bajos de cationes como Zn, Cu, Ca como se muestran en la **Figura 31**. Mientras que la solución sobrenadante del método de digestión ácida recupera Al pero con cantidades enormes de DQO alcanzado concentraciones de 1800 mg/L y concentración de metales pesados como As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn entre 0,002 y 8,5 mg/L (SenGupta & Prakash, 2002). Haciendo posible que el coagulante recuperado en los tratamientos con Nafion 117 se puedan reusar en el tratamiento del agua.

Con respecto a la concentración de Fe (III), se nota que los tratamientos con membrana de intercambio catiónico obtienen elevadas concentraciones al final del proceso de

recuperación, mientras que los tratamientos con digestión ácida se obtienen concentraciones de ~ 159 mg Fe/L. La presencia de hierro o Fe(III) en la solución de recuperación no tiene ningún efecto adverso, el Fe(III) mejora la eficacia del alumbre como coagulante (Gutiérrez et al., 2014).

Prakash et al. (2004) probó con un área intercambio iónico de 600 cm², con una solución de barrido compuesta por 1 L de ácido sulfúrico 2 N y una solución de alimentación de 3 L de lodos, y obtuvo en 80 h concentraciones de hasta 5 000 mg/L de aluminio, una recuperación del 80 %. Mientras que, para los experimentos realizados en este estudio, al tener un área para el intercambio catiónico de 44 cm², al usar 710 mL de H₂SO₄ 0.6 N y 710 mL de lodos se recuperó en 80 h del 60 al 63% de Al. Se puede notar que la recuperación en este proyecto es significativa, puesto que el área a la que se trabajó es 13 veces más pequeña que la probada por Prakash et al., y con respecto a esta área el volumen de la solución de barrido es grande por lo que los elementos recuperados se presentan más diluidos. La masa de Al disponible en la solución de alimentación en este estudio es menor en comparación con la de Prakash, éste última es 4 veces más grande con respecto al volumen. Lo que nos quiere decir que se pueden tratar volúmenes grandes de lodos con áreas relativamente pequeñas de membrana de intercambio catiónico y usando volúmenes pequeños de ácido sulfúrico como solución de alimentación.

Además, dentro de los métodos que usan membrana de intercambio catiónico se probó recuperar sulfato de aluminio con ésta impregnada de AgNPs, los resultados fueron similares a los que no tenían AgNPs, 62.8% de recuperación de Al y 60 % respectivamente. La diferencia radicó en que los tratamientos con nanopartículas de plata arrastraron menos contaminación hacia la solución recuperada y en que producen una actividad antibiofilm del 75%. Características que ninguno de los otros tratamientos analizados en esta sección tuvieron.

Tabla 15*Comparación de resultados con otros métodos*

	Villegas et al. (2005) y Boaventura et al. (2000)	SenGupta & Prakash (2002) y Prakash et al. (2004)	Este estudio	
Método	Digestión ácida	MIC	MIC	MIC+ AgNPs
Alimentación, L WTR	2	3		0.71
Medio/Barrido	H ₂ SO ₄ concentrado	1 L H ₂ SO ₄ 1 M	710 mL H ₂ SO ₄ 0,6 N	
Tiempo, h	2	24		80
Área de IC, cm ²	--	600		44
Al, mg/L	360 - 3700 mg/L (sobrenadante)	4725 - 5000	1760	1800
COD, mg/L	326 y 1800	~20	~47.04	~15.42
% de recuperación Al	50 - 70	~81	62.86	60
Fe, mg/L	159	187	466.8	1277.5
Sulfatos, mg/L	Se mantienen en el sobrenadante	No atraviesan hacia la solución recuperada		
Actividad antibiofilm, %	--	--	25	75

Nota. IC: intercambio catiónico, MIC: membrana de intercambio catiónico.

Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones

Se realizaron tres muestreos en la PTAP, en los cuales los lodos mostraron concentraciones altas de aluminio, sulfatos, hierro, cobre y DQO que, de acuerdo a la normativa ecuatoriana, se superaron los límites para descarga en alcantarillado y cuerpos de agua dulce. Además, el pH se encontró entre 4.68 y 6.54, el oxígeno disuelto varió entre 2.15 y 4 mg/L, la conductividad eléctrica entre 169.40 y 467.12 uS/cm y los sólidos disueltos totales se mantuvieron entre 84.70 y 298.58 mg/L.

Se sintetizaron nanopartículas de plata Ag-NPs en la superficie de la membrana de intercambio catiónico Nafion-117. Las AgNPs sintetizadas se obtuvieron en solución de color marrón, la solución de nanopartículas presentó un pico de absorbancia a 399 nm de longitud de onda. Se impregnaron las AgNPs en Nafion 117, y estas nanopartículas presentaron un tamaño

promedio de 37.22 nm (STEM) y mediante EDS (SEM) se determinaron los elementos que componen la membrana impregnada, que son: Ag, S, Na, F, O y C.

Se diseñó y construyó el sistema de recuperación de sulfato de aluminio de doble compartimento. El sistema de recuperación fue preparado considerando dos áreas para el intercambio catiónico (35 cm² y 44 cm²) y se usaron tres concentraciones iniciales de aluminio, en total se construyeron 6 sistemas. Cada sistema de recuperación estuvo compuesto por la membrana sujeta entre dos bases de acrílico, una caja de doble compartimento, dos cajas de recirculación, por el sistema eléctrico y el sistema hidráulico (bomba 12 V de 2 L/min). El sistema de recuperación de sulfato de aluminio arrancó colocando las dos soluciones en cada compartimento separado por la membrana y se encendieron las bombas al mismo tiempo, se dejó correr por 80 horas.

Se recuperó sulfato de aluminio de lodos residuales mediante el sistema con membrana de intercambio de iones al cabo de 80 horas de proceso. Se tomaron muestras a las 0, 40 y 80 h para evaluar parámetros como la concentración de Al y DQO juntos, para ver la calidad del coagulante recuperado y se obtuvieron concentraciones bajas de DQO disuelto en las soluciones de barrido y altas de Al. Además, se evaluaron las concentraciones de los aniones sulfatos, que se mantuvieron estables en ambas soluciones. También se demostró que además de Al se recupera elevados porcentajes de Fe(III), y en pequeñas trazas cationes como Cu, Zn, Ca. Se obtuvo una recuperación del 62.86 % de Al (DQO = 10.65 % de recuperación y Fe = 40 % de recuperación) con la membrana sola y se recuperó el 60 % de Al (DQO = 2,22% de recuperación y Fe = 85 %) empleando la membrana de intercambio catiónico.

Se determinó que en el tratamiento con AgNPs, las membranas no presentaron bioensuciamiento. Mientras que, para los tratamientos que usaron la membrana sin AgNPs el biofilm generado por los lodos recubrió más del 75 % del área de intercambio de iones.

Se recomienda realizar un análisis cuantitativo de la actividad antibiofilm de las AgNPs en Nafion 117.

Bibliografía

- Alvarez, D., Sierra, Y., Escobar, J., Dávila, M., Matute, F., Córdova, H., Morocho, R., Escalante, J., Maila, L., & Dávila, A. (2019). Entrevista vía telefónica. *Técnicos de Las Empresas de Agua Potable de Cada Provincia Del Ecuador*.
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (1992a). Part 2000 Physical and Aggregate Properties. 2540 Solids. 2540 D Total Suspended Solids Dried at 103 - 105 °C. In A. Greenberg, L. Clesceri, & A. Eaton (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (18th ed., pp. 2–102). <https://www.standardmethods.org/doi/10.2105/SMWW.2882.030>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (1992b). Part 3000 Metals. 3500 - Al Aluminum. 3500 - Al D Eriochrome Cyanine R Method. In A. Greenberg, L. Clesceri, & A. Eaton (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (18th ed., pp. 3–104). <https://www.standardmethods.org/>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (1992c). Part 5000 Aggregate Organic Constituents. 5220 Chemical Oxygen Demand (COD). D Closed Reflux, Colorimetric Method. In A. Greenberg, L. Clesceri, & A. Eaton (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (18th ed., pp. 5–50). <https://www.standardmethods.org/>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). Part 3000 Metals. 3110 Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry (EAA). B Direct Air-Acetylene Flame Method. In R. Baird, A. Eaton, & E. Rice (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (23RD ed., pp. 1–10).
- Apurva, N., Sabyasachi, P., Avinash, K., Debasis, S., Shobha, R., Jayesh, R., Mazumder, S., & Goswami, A. (2018). Nafion membrane incorporated with silver nanoparticles as optical

test strip for dissolved hydrogen peroxide: Preparation, deployment and the mechanism of action. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255, 605–615.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.103>

Arboleda, J. (2001). Teoría de la Coagulación del Agua. *Teoría y Práctica de La Purificación Del Agua*, 21–84. <http://fing.uncu.edu.ar/catedras/sanitaria/archivos/libros-arboleda-valencia/Teoria y Practica de la Purificacion del H2O - Tomo 1 - Arboleda Valencia.pdf>

Asgharzadeh, H., Firoozabadi, B., & Afshin, H. (2012). Experimental and Numerical Simulation of the Effect of Particles on Flow Structures in Secondary Sedimentation Tanks. *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 5(2), 15–23.

<https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?ID=315335>

Boaventura, A., Duarte, A., & Almeida, M. (2000). Aluminium recovery from water treatment sludges. *IV International Conference Water Supply and Water Quality, September*, 1–4.

Brandt, M. J., Johnson, K. M., Elphinston, A. J., & Ratnayaka, D. D. (2017). Storage, Clarification and Chemical Treatment. In *Twort's Water Supply*.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100025-0.00008-9>

Bratby, J. (2016). Treatment with metal coagulants. In *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment* (Tercera Ed, pp. 81–230). IWA Publishing.

[https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=PabQDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Coagulation+and+Flocculation+in+Water+and+Wastewater+Treatment+-+Third+Edition&ots=t25WPqfqA-&sig=uDoO-](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=PabQDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Coagulation+and+Flocculation+in+Water+and+Wastewater+Treatment+-+Third+Edition&ots=t25WPqfqA-&sig=uDoO-2sYD207qh0j45bAOFhqwEY#v=onepage&q=Coagulation and Flocculation in Water an)

[2sYD207qh0j45bAOFhqwEY#v=onepage&q=Coagulation and Flocculation in Water an](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=PabQDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Coagulation+and+Flocculation+in+Water+and+Wastewater+Treatment+-+Third+Edition&ots=t25WPqfqA-&sig=uDoO-2sYD207qh0j45bAOFhqwEY#v=onepage&q=Coagulation and Flocculation in Water an)

Breytus, A., Hasson, D., Semiat, R., & Shemer, H. (2019). Ion exchange membrane adsorption in Donnan dialysis. *Separation and Purification Technology*, 226(April), 252–258.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.084>

Cardoso, P. (2016). Nanopartículas de plata: obtención, utilización como antimicrobiano e impacto en el área de la salud. *Rev. Hosp. Niños (B. Aires)*, 58(260), 19–28.

- <http://revistapediatria.com.ar/wp-content/uploads/2016/04/260-Nanopartículas-de-plata.pdf>
- Castellanos, S., & Tusarma, M. (2014). *Evaluación fisicoquímica por el método de adsorción-coagulación-floculación para la remoción de colorantes del efluente del área de procesos industriales de la empresa textil CO&TEX S.A.S* [Universidad Tecnológica de Pereira].
<https://core.ac.uk/download/pdf/71398208.pdf>
- Chen, C. Y., & Chiang, C. L. (2008). Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. *Materials Letters*, 62(21–22), 3607–3609.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.008>
- Coccini, T., Gornati, R., Rossi, F., Signoretto, E., Vanetti, I., Bernardini, G., & Manzo, L. (2014). Gene Expression Changes in Rat Liver and Testes after Lung Instillation of a Low Dose of Silver Nanoparticles. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 05(05).
<https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000227>
- Cogollo, J. (2011). Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: Caso del hidroxicloruro de aluminio. *DYNA (Colombia)*, 78(165), 18–27.
- Daquilema, L. (2019). Entrevista Vía Telefónica. *Empresa Pública Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Pastaza EMAPAST-EP*.
- Dassanayake, K. B., Jayasinghe, G. Y., Surapaneni, A., & Hetherington, C. (2015). A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. *Waste Management*, 38(1), 321–335. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.025>
- Desroches, S., Daydé, S., & Berthon, G. (2000). Aluminum speciation studies in biological fluids Part 6. Quantitative investigation of aluminum(III)-tartrate complex equilibria and their potential implications for aluminum metabolism and toxicity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 81(4), 301–312. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00072-6)
- Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D., & Macanás, J. (2014). Uncommon patterns in Nafion films loaded with silver nanoparticles. *Chemical Communications*, 50(36), 4693–4695.
<https://doi.org/10.1039/c4cc01285b>

- Domènech, B., Romero, V., Vázquez, M., Avila, M., Benavente, J., Muñoz, M., & MacAnás, J. (2016). Chemical and electrochemical characterization of Nafion containing silver nanoparticles in a stripe-like distribution. *RSC Advances*, 6(12), 9923–9931. <https://doi.org/10.1039/c5ra22838g>
- Doménech, J. (2003). Depuración y potabilización del agua. *Offarm, Elsevier*, 22(8), 110–116. <https://www.elsevier.es/en-revista-offarm-4-articulo-depuracion-potabilizacion-del-agua-13051504>
- Driscoll, C., Baker, J., Bisogni, J., & Schofield, C. (2019). Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified water. *Nature*, 9–25.
- Egusquiza, M. (2009). Nuevos materiales catalíticos: Síntesis, caracterización y aplicación de heteropolioxotungstos complejos en procesos de importancia industrial. *Universidad Nacional de La Plata*.
- Engelhardt, T. L. (2010). Coagulation, Flocculation and Clarification of Drinking Water Application Development Manager Drinking Water Hach Company. In *Hach Company*. <https://pdfs.semanticscholar.org/41df/6382693e015bb060f5effd76301bc2fcdd81.pdf>
- Espín, D. (2019). *Determinación de Consumos y Diseño de la Línea de Conducción Río Puyo-Planta de Tratamiento “La Palestina” de la Ciudad de Puyo, Cantón Pastaza, Provincia de Pastaza*. <http://repositorio.puce.edu.ec/handle/22000/16543>
- Fedors, R. F., Stephan Eakle, W., Featherstone, J. D. B., Weintraub, J. A., Shain, S. G., Gansky, S. A., Matijašić, G., Glasnović, A., Fernández-García, M., Fernández-Sanz, M., Madruga López, E., Cuervo-Rodríguez, R., Hernández-Gordo, V., Fernández-Monreal, M. C., Papon, A., Saalwächter, K., Schäler, K., Guy, L., Lequeux, F., ... Thapliyal, P. C. (1990). Energy table for EDS analysis. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38(6), 147–154.
- Garau, G., Silveti, M., Castaldi, P., Mele, E., Deiana, P., & Deiana, S. (2014). Stabilising metal(loid)s in soil with iron and aluminium-based products: Microbial, biochemical and

- plant growth impact. *Journal of Environmental Management*, 139, 146–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.024>
- Goula, A. M., Kostoglou, M., Karapantsios, T. D., & Zouboulis, A. I. (2008). The effect of influent temperature variations in a sedimentation tank for potable water treatment - A computational fluid dynamics study. *Water Research*, 42(13), 3405–3414.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.002>
- Gutiérrez, J., Ramírez, Á., Rivas, R., Linares, B., & Paredes, D. (2014). Tratamiento de lodos generados en el proceso convencional de potabilización de agua. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 13(25), 13–27. <https://doi.org/10.22395/rium.v13n25a1>
- INEC. (2016). Estadística de información ambiental económica en Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales 2015 (Agua y Alcantarillado). *Instituto Nacional de Estadística y Censos*, 30. http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Municipios_2015/Documento_Tecnico-Gestion_de_Agua_y_Alcantarillado_2015.pdf
- Jackson, P. (2008). Determination of Inorganic Anions in Wastewater by Ion Chromatography. *Thermo Fisher Scientific Inc.* <https://doi.org/10.1094/asbj-42-0090>
- Jiang, J. Q. (2001). Development of coagulation theory and pre-polymerized coagulants for water treatment. *Separation and Purification Methods*, 30(1), 127–141.
<https://doi.org/10.1081/SPM-100102986>
- Keeley, J., Jarvis, P., & Judd, S. J. (2014). Coagulant recovery from water treatment residuals: A review of applicable technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(24), 2675–2719. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829766>
- Krewski, D., Yokel, R. a, Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A. M., & Rondeau, V. (2007). KREWSKI, D. et al. Human Health Risk Assessment For Aluminium, Aluminium Oxide, and Aluminium Hydroxide. [s.l: s.n.]. v. 10 Human Health Risk Assessment For Aluminium, Aluminium Oxide, and Aluminium Hydroxide. In *Department of*

- Epidemiology and Community Medicine, Faculty of medicine, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada* (Vol. 10, Issue 1). <https://doi.org/10.1080/10937400701597766>. HUMAN
- Lavorante, M., Scalise, B., López, C., Sanguinetti, A., Franco, J., & Fasoli, H. (2009). ESTUDIO SOBRE LA HIDRATACIÓN DE MEMBRANAS DE NAFION®117 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO. *Tercer Congreos Nacional Segundo Congreso Iberoamericano. Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía - HYFUSEN*, 5–8. http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/2009/hyfusen_2009/trabajos/06-129.pdf
- Ledesma, J. (2004). Preparación y Caracterización de Membranas de Intercambio Iónico a Partir del Anclaje de Dendrímeros PAMAM en una Base Polimérica. *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica*.
- Louie, S., Tilton, R., & Lowry, G. (2016). Critical review: Impacts of macromolecular coatings on critical physicochemical processes controlling environmental fate of nanomaterials. *Environmental Science: Nano*, 3(2), 283–310. <https://doi.org/10.1039/c5en00104h>
- Ma, J., Wang, R., Wang, X., Zhang, H., Zhu, B., Lian, L., & Lou, D. (2019). Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103049. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103049>
- Maity, K., Panda, D. K., Lochner, E., & Saha, S. (2015). Fluoride-induced reduction of Ag(I) cation leading to formation of silver mirrors and luminescent Ag-nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 137(8), 2812–2815. <https://doi.org/10.1021/ja512020w>
- Maquilón, A., & Castillo, F. (2016). Exportación de Sulfato de Aluminio de la Cía. Quimpac Ecuador S.A al mercado de Republica Dominicana – San Felipe de Puerto Plata. *Revista Observatorio de La Economía Latinoamericana, Ecuador*,. <http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/ec/2016/sulfato.html%0A>RESUMEN:
- Martínez, M. (2012). Estudio para el tratamiento, manejo y disposición final para lodos generados en plantas de tratamiento de agua potable. *Escuela Politécnica Nacional*.

Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental, 183.

<https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/4757>

- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>
- Ministerio del Ambiente Agua y Transición Ecológica del Ecuador. (2003). Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI - Anexo 1. *Texto Unificado de Legislación Secundaria Del Ministerio Del Ambiente (TULAS)*, 286–339.
- Moin, S., Gowthami, A., Sankari, T. U., & Kanna, A. V. (2017). Bioreduction of silver nanoparticles characterizations and their antimicrobial activity. *International Journal of Advances in Scientific Research*, 03(01), 18–25. <https://doi.org/10.7439/ijasr>
- Mophethe, M. (2018). The recovery of aluminium utilising the Donnan Membrane Process. *Stellenbosch University, December*.
- Morales, J., Morán, J., Quintana, M., & Estrada, W. (2009). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR LA RUTA Sol-Gel A PARTIR DE NITRATO DE PLATA SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES BY Sol-Gel ROUTE FROM SILVER NITRATE. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 75(2), 177–184.
- Ni, X., Li, J., & Yu, L. (2021). A novel PVDF hybrid membrane with excellent active-passive integrated antifouling and antibacterial properties based on a PDA guiding effect. *Materials Advances*, 2(10), 3300–3314. <https://doi.org/10.1039/d1ma00058f>
- O'Kelly, B. C. (2008). Geotechnical properties of a municipal water treatment sludge incorporating a coagulant. *Canadian Geotechnical Journal*, 45(5), 715–725. <https://doi.org/10.1139/T07-109>
- O'Kelly, B. C. (2010). Landfill disposal of alum water treatment residues: Some pertinent geoengineering properties. *Journal of Residuals Science and Technology*, 7(2), 95–113.
- Prakash, P., Hoskins, D., & SenGupta, A. K. (2004). Application of homogeneous and

- heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process. *Journal of Membrane Science*, 237(1–2), 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.016>
- Prakash, P., & Sengupta, A. K. (2005). Modeling Al^{3+}/H^{+} ion transport in Donnan membrane process for coagulant recovery. *AIChE Journal*, 51(1), 333–344. <https://doi.org/10.1002/aic.10312>
- Pryshchepa, O., Pomastowski, P., & Buszewski, B. (2020). Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>
- Ramírez, F. (2008). Lodos Producidos En El Tratamiento Del Agua Potable. *Técnica Industrial*, 46–52.
- Ramírez, L., Durán, C., García, J., Montuy, R., & Oaxaca, M. (2008). Demanda química de oxígeno de muestras acuosas. *Química Ambiental de Los Residuos Peligrosos*, 1, 156. <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112180.pdf>
- Rodriguez, S. (2011). Técnicas De Análisis Para Evaluación De Materiales Nanoestructurados Y Su Aplicación En Nanomedicina. *Centro de Investigación En Química Aplicada*, 106.
- Salamanca, E. (2016). Tratamiento de aguas para el consumo humano. *Módulo de Arquitectura CUC*, 17, 29–48. https://revistascientificas.cuc.edu.co/moduloarquitecturacuc/article/download/1527/pdf_84
- Saleha, W., Ramesh, R., Nalajala, N., Chakraborty, A., Ladewig, B., & Neergat, M. (2017). Broadband dielectric spectroscopy of Nafion-117, sulfonated polysulfone (sPSF) and sulfonated polyether ketone (sPEK) membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(18), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.44790>
- Sánchez, M. (2017). Nanopartículas De Plata: Preparación, Caracterización Y Propiedades Con Aplicación En Inocuidad De Los Alimentos. *Journal of Chromatography*, 1040(2), 15–16. <http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ->

Msanchez/Sanchez_Moreno_Minerva_TFM.pdf

SenGupta, A. K., & Prakash, P. (2002). Process for Selective Coagulant Recovery from Water Treatment Plant Sludge. In *US 2002/0179531 A1*.

<https://patentimages.storage.googleapis.com/77/7b/ac/a40a7834a637ec/US20020179531A1.pdf>

Severiche, C. A., & González, H. (2012). Evaluación analítica para la determinación de sulfatos en aguas por método turbidimétrico modificado. *Ingenierías USBMed*, 3(2), 6–11.

<https://doi.org/10.21500/20275846.269>

Sigwadi, R., Dhlamini, M. S., Mokrani, T., & Nemavhola, F. (2019). Enhancing the mechanical properties of zirconia/Nafion® nanocomposite membrane through carbon nanotubes for fuel cell application. *Heliyon*, 5(7), e02112. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02112>

Swidan, N. S., Hashem, Y. A., Elkhatib, W. F., & Yassien, M. A. (2022). Antibiofilm activity of green synthesized silver nanoparticles against biofilm associated enterococcal urinary pathogens. *Scientific Reports*, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07831-y>

Turner, T., Wheeler, R., Stone, A., & Oliver, I. (2019). Potential Alternative Reuse Pathways for Water Treatment Residuals: Remaining Barriers and Questions—a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(9). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4272-0>

U.S. Environmental Protection Agency. (2007). Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. *Environmental Sampling and Analytical Methods (ESAM) Program*, 235, 1–30. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>

Vazquez, R., Arellano, J., Lopez, F., & Lopez, J. (2019). Protocol optimization for a fast , simple and economical chemical reduction synthesis of antimicrobial silver nanoparticles in non - specialized facilities. *BMC Research Notes*, 1–6. [https://doi.org/10.1186/s13104-019-4813-](https://doi.org/10.1186/s13104-019-4813-z)

z

Vega, R., Zamorano, J., Encina, F., & Mardones, A. (2015). Efecto del calcio sobre la toxicidad

aguda de aluminio en alevines de trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*) expuestos en aguas de diferente pH. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 43(2), 337–343.

<https://doi.org/10.3856/vol43-issue2-fulltext-10>

Velásquez, K. (2020). Gestión de los Lodos Generados por la Planta de Tratamiento de Agua Potable San Manuel del Cantón Jipijapa. *Universidad Estatal Del Sur de Manabí*.

[https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/en/mdl-](https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/en/mdl-20203177951%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article)

[20203177951%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-](https://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article)

[9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-](https://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article)

[z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.p](https://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article)
[hp/IJAST/article](https://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article)

Villegas, J., Castaño, J., & Paredes, D. (2005). Recuperación de sulfato de aluminio a partir de lodos generados en plantas de potabilización de agua. *Scientia Et Technica*, 11(28), 223–228.

Wang, C., Fei, C., & Pei, Y. (2012). Stability of P Saturated Water Treatment Residuals under Different Levels of Dissolved Oxygen. *Clean - Soil, Air, Water*, 40(8), 844–849.

<https://doi.org/10.1002/clen.201100663>

Xu, H., Pei, H., Jin, Y., Ma, C., Wang, Y., Sun, J., & Li, H. (2018). High-throughput sequencing reveals microbial communities in drinking water treatment sludge from six geographically distributed plants, including potentially toxic cyanobacteria and pathogens. *Science of the Total Environment*, 634, 769–779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.008>

Yaroslavtsev, A. B., Dobrovolsky, Y. A., Shaglaeva, N. S., Frolova, L. A., Gerasimova, E. V., & Sanginov, E. A. (2012). Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. *Russian Chemical Reviews*, 81(3), 191–220. <https://doi.org/10.1070/rc2012v081n03abeh004290>

Yusuf, M. (2019). Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications. *Handbook Of Ecomaterials*, 2343–2356. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7122521/pdf/978-3-319-68255-6_Chapter_16.pdf

Zagal, E., & Sadzawka, A. (2007). Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos.

Universidad de Concepción Facultad de Agronomía Chillán, 5–10.

Zein, R., Alghoraibi, I., Soukkaieh, C., Ismail, M. T., & Alahmad, A. (2022). Influence of Polyvinylpyrrolidone Concentration on Properties and Anti-Bacterial Activity of Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Micromachines*, *13*(5), 777.

<https://doi.org/10.3390/mi13050777>

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., & Alvarez, P. J. J. (2009).

Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research*, *43*(3), 715–723.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.014>

Apéndices