

Resumen

En este proyecto se estudia la caracterización del transporte de especies iónicas en procesos de nanofiltración.

Primeramente se realiza un estudio de los procesos de membranas, principalmente de los procesos que envuelven la separación de sales disueltas, como la nanofiltración (NF), la ósmosis inversa (OI) y la electrodiálisis (ED). Una vez definidas estas técnicas, se argumenta la utilización de la NF en este proyecto y se estudian las principales aplicaciones de la NF para la eliminación de especies iónicas encontradas en la bibliografía, sus mecanismos de transporte y los modelos utilizados para predecir el comportamiento de estas membranas, como los modelos Donnan Steric Partitioning Pore Model (DSPM) y Solution-Diffusion Film Model (SDFM).

Para la realización de los experimentos se dispone de una planta piloto de laboratorio basada en un módulo de membrana plana que opera en configuración de flujo transversal, donde el permeado y el concentrado obtenidos son recirculados al tanque de alimentación. Los experimentos realizados se han llevado a cabo mediante la membrana plana de nanofiltración, NF 270

Mediante la planta piloto de laboratorio se realizan varios experimentos con diferentes soluciones salinas de alimentación. Estas soluciones pueden contener iones sodio, amonio, potasio, calcio, magnesio, fluoruro, cloruro, nitrato, bromuro, sulfato, y/o yoduro. Se preparan un total de 4 disoluciones sintéticas de alimentación: las tres primeras se basan en dos sales dominantes y dos sales traza, mientras la última se basa en la composición de sales del Río Llobregat. Se recogen muestras de alimentación al principio y al final del experimento y se toman muestras de permeado en el aumento de la presión transmembrana a cada periodo de tiempo. Una vez realizados los experimentos, se analizan las muestras de alimentación y permeado mediante cromatografía iónica.

Con los resultados obtenidos se construyen curvas de rechazo de las especies iónicas en función de sus flujos transmembrana como forma de caracterización del transporte de estas mediante NF. Finalmente, se presentan las conclusiones extraídas de los estudios realizados. Se observa que el rechazo de los iones divalentes es muy alto, mientras que el de los monovalentes es más moderado y que dependiendo de la sal dominante en el medio experimental, el comportamiento de los cationes y de los aniones cambia.





Sumario

Resumen.....	1
Sumario	3
1. Glosario	5
2. Introducción	7
2.1. Objetivos del proyecto	7
2.2. Alcance del proyecto.....	7
3. Revisión del Estado de la Arte.....	9
3.1. Procesos de membrana.....	9
3.1.1. Electrodialisis (ED).....	11
3.1.2. Ósmosis inversa (OI).....	13
3.1.3. Nanofiltración (NF).....	14
3.2. Aplicaciones de los procesos de NF en la eliminación de especies iónicas inorgánicas ..	15
3.2.1. Potasio (K^+)	15
3.2.2. Amonio (NH_4^+)	16
3.2.3. Calcio (Ca^{2+}) y Magnesio (Mg^{2+}).....	16
3.2.4. Fluoruro (F^-).....	17
3.2.5. Bromuro (Br^-)	17
3.2.6. Sulfato (SO_4^{2-})	18
3.2.7. Nitrato (NO_3^-).....	18
4. Modelización del transporte de especies iónicas en procesos de NF.....	21
4.1. Mecanismos de transporte en membranas de NF.....	21
4.1.1. Polarización por concentración.....	21
4.1.2. Mecanismo de exclusión de Donnan	23
4.1.3. Mecanismo de exclusión dieléctrica	24
4.2. Modelos utilizados en los procesos de NF	24
4.2.1. Modelos basados en el modelo de Spiegler-Kedem	25
4.2.2. Modelos basados en la ecuación de Nernst-Planck ampliada	26
5. Metodología Experimental.....	27
5.1. Planta piloto de laboratorio basada en módulo de membrana plana.....	27
5.2. Protocolo de operación da la planta piloto.....	28



5.2.1. Puesta en marcha.....	28
5.2.2. Realización del experimento	30
5.2.3. Análisis de muestras.....	30
5.2.4. Limpieza del sistema	30
5.3. Cálculo de parámetros experimentales	31
5.4. Membrana utilizada: NF 270.....	33
6. Diseño Experimental	35
7. Discusión de los resultados experimentales	39
7.1. Curvas de rechazo en función de los flujos transmembrana para las soluciones con las sales mayoritarias $MgSO_4$ y $MgCl_2$ y las sales traza NH_4Cl y $NaBr$	39
7.1.1. Análisis de los tres experimentos en conjunto	39
7.1.2. Análisis para los cationes monovalentes, Na^+ y NH_4^+	43
7.1.3. Análisis para lo catión divalente, Mg^{2+}	44
7.1.4. Análisis para los aniones monovalentes, Cl^- y Br^-	45
7.1.5. Análisis para el anión divalente, SO_4^{2-}	46
7.2. Curvas de rechazo en función de los flujos transmembrana para el cuarto experimento: simulación del Río Llobregat.	47
Conclusión.....	51
Agradecimientos	53
Bibliografía	55



1. Glosario

DSPM: Donnan Steric Partitioning Pore Model

ED: Electrodialisis

Jv: Flujo permeado

Kw: Permeabilidad del agua pura

MF: Microfiltración

NF: Nanofiltración

OI: Ósmosis Inversa

SDFM: Solution-Diffusion Film Model

TMP: presión transmembrana

UF: Ultrafiltración

v_{cf}: Velocidad de flujo transversal

Nomenclatura química

Na⁺: Ion sodio

Br⁻: ion bromuro

NaBr: bromuro de sodio

NH₄⁺: Ion amonio

I⁻: ion yoduro

NaCl: cloruro de sodio

Ca²⁺: ion calcio

BrO₃⁻: ion bromato

KCl: cloruro de potasio

K⁺: ion potasio

B: boro

NaNO₃: nitrato de sodio

Mg²⁺: ion magnesio

Al: aluminio

CaCl₂: cloruro de calcio

Cl⁻: ion cloruro

MgCl₂: cloruro de magnesio

NaHCO₃: bicarbonato de sodio

SO₄²⁻: ion sulfato

MgSO₄: sulfato de magnesio

NaI: yoduro de sodio

F⁻: ion fluoruro

Na₂SO₄: sulfato de sodio

NaF: fluoruro de sodio

NO₃⁻: ion nitrato

NH₄Cl: cloruro de amonio





2. Introducción

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal del proyecto es caracterizar y evaluar el comportamiento de las especies iónicas inorgánicas presentes en el agua, ya sean iones mayoritarios o minoritarios cuando se someten a un proceso de nanofiltración (NF), es decir, caracterizar el proceso de transporte de las especies iónicas mediante su flujo transmembrana que será observado a partir de curvas relacionando el flujo transmembrana con las tasas de rechazo de cada especie.

2.2. Alcance del proyecto

Lo primero que se presenta en el proyecto es la revisión del estado del arte. Esta es una revisión general de los procesos de membrana utilizados para separar sales, como la nanofiltración (NF), la osmosis inversa (OI) y la electrodiálisis (ED). Se presentan también los estudios del proceso de NF en la eliminación de especies iónicas inorgánicas, comentadas en otras publicaciones. Finalmente, se hace un estudio de los diferentes mecanismos de transporte en membranas de NF y se explican los modelos que se utilizan para predecir el comportamiento de las membranas de NF: el Donnan Steric Partitioning Pore Model (DSPM) y el Solution-Diffusion Film Model (SDFM).

Después de la revisión del estado del arte se define la metodología experimental empleada durante la realización del trabajo. Se trabaja con una planta piloto de NF a escala laboratorio para estudiar el rechazo de las especies iónicas presentes en una solución. La planta se basa en un módulo de membrana plana, por donde circula agua, desde un tanque, mediante una bomba de manera que se obtienen las corrientes de permeado y de concentrado.

A partir de las muestras de permeado y de alimentación, se determinan mediante cromatografía iónica (CI) los iones presentes en cada muestra y con los valores de concentración medidos se calculan los rechazos de especies iónicas y se discuten los resultados.





3. Revisión del Estado de la Arte

3.1. Procesos de membrana

Una membrana puede ser definida como una barrera física semipermeable que separa dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Una separación por membrana es un proceso cinético, no de equilibrio. Durante la separación, la membrana será selectiva porque permite el paso de algunos componentes mucho más rápidamente que otros. La interface de una membrana puede ser molecularmente homogénea, es decir, completamente uniforme en su composición y estructura, o puede ser químicamente o físicamente heterogénea, por ejemplo, puede contener poros u orificios de dimensiones finitas o que consisten en alguna forma de estructura en capas.

Hoy en día se están desarrollando diferentes tipos de tecnologías envolviendo membranas. La tabla 3.1 muestra las principales tecnologías industriales desarrolladas, las que aún están en desarrollo y las que van a ser desarrolladas.

Categorías	Procesos
Tecnologías industriales de separación de membranas desarrollados	Microfiltración Ultrafiltración Nanofiltración Osmosis inversa Electrodialisis
Tecnologías industriales de separación de membranas en desarrollo	Separación de gas Pervaporación
Tecnologías industriales de separación de membranas a ser desarrolladas	Contactores de membrana Soportes facilitadores de transporte Piezodialisis
Aplicaciones médicas para membranas	Riñones y pulmones artificiales Liberación controlada de fármacos

Tabla 3.1. Principales tecnologías de membrana desarrolladas y en desarrollo (Baker, 2004).

Las membranas pueden ser clasificadas según, el modo de separación, el material de fabricación, su porosidad, su estructura, su geometría, su fuerza impulsora o el proceso de separación del que forma parte. Existen dos tipos de configuraciones



hidrodinámicas para llevar a cabo el proceso de filtración, el método de filtración convencional o "dead end" y la filtración tangencial o "crossflow" (Habert et al., 2006).

En la filtración convencional, la solución fluye perpendicular al filtro generando una sola corriente, denominada filtrado o permeado. Las partículas retenidas en el filtro forman fácilmente una "torta" en su superficie, lo que se traduce en una disminución considerable del flujo de permeado y requiere paradas frecuentes para la limpieza o el procesamiento de cambio de filtro. Por lo tanto, es factible trabajar con esta configuración cuando la solución contiene bajo contenido de sólidos (Klein, 2009).

En la filtración de flujo tangencial, el proceso es continuo y tiene una mayor eficiencia en comparación con la filtración convencional, pues el fluido fluye paralelo a la superficie de la membrana, permitiendo que la mayoría de los solutos depositados sobre la membrana se barre continuamente con la corriente de alimentación. El proceso resulta en dos líquidos con diferentes composiciones, el permeado y el concentrado. El permeado pasa a través de la membrana, mientras que el concentrado contiene solutos o sólidos en suspensión que no atraviesan la membrana. Por lo tanto, es posible utilizar soluciones donde la concentración de soluto es mayor, trabajar con grandes volúmenes de material de alimentación y con sistemas en continuo. La filtración de flujo tangencial permite la separación de compuestos en los rangos de micropartículas, molecular y iónico (Klein, 2009).

La capacidad separadora de una membrana depende de las propiedades de transporte de los diferentes componentes. La fuerza motriz y su permeabilidad determinan la velocidad de transporte de los componentes a través de ella. Las fuerzas impulsoras más importantes en los procesos de membranas son los gradientes de presión, potencial químico y eléctrico, dando origen a convección de masa, difusión de moléculas y transporte de iones, respectivamente (Klein, 2009). En la tabla 3.2 están clasificados algunos procesos de membranas para sistemas líquidos según su fuerza impulsora, rango de separación y materiales que separan.



Proceso	Fuerza impulsora	Rango de Separación	Ejemplo de materiales que separa
Microfiltración		10-0,1 μm	Partículas pequeñas, coloides, células microbianas
Ultrafiltración	Gradiente de presión	<0,1 μm -5nm	Emulsiones, coloides macromoleculares, proteínas
Nanofiltración		~1 nm	Sales disueltas, compuestos orgánicos
Osmosis Inversa		<1nm	Sales disueltas, compuestos orgánicos pequeños
Electrodialisis	Gradiente de potencial eléctrico	<5 nm	Sales disueltas
Diálisis	Gradiente de concentración	<5 nm	Tratamiento de insuficiencia renal

Tabla 3.2 Clasificación de procesos de separación por membrana para sistemas líquidos (Coulson y Richardson, 2002).

Los procesos de separación de membrana utilizando la presión como fuerza impulsora son microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Estos procesos se diferencian por su tamaño medio del poro de la membrana y la presión aplicada necesaria para promover la separación. Los procesos de MF y UF emplean baja presión para forzar el paso de fluidos a través de membranas porosas siendo su principio de separación basado en la diferencia de tamaño de las moléculas o agregados, en relación con el tamaño del poro de la membrana. En el proceso de OI la presión de funcionamiento utilizada debe ser mayor que la presión osmótica de la mezcla líquida que permea, entre 30-80 bar. Para reducir estas presiones apareció en los años 80-90, un nuevo proceso de separación de membrana, la NF, la cual tiene características entre UF y OI. En este proceso la presión de operación necesaria para el transporte de los componentes es del orden de 5-25 bar (Baker, 2004; Habert et al., 2006).

Los procesos que separan los iones de sales disueltas, son la NF, OI y Electrodialisis (ED). Aunque en este proyecto el proceso de estudio es la NF, se hace una breve explicación de la OI y de la ED.

3.1.1. Electrodialisis (ED)

La electrodialisis (ED) es un proceso que utiliza membranas de intercambio iónico para separar iones de soluciones acuosas bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico, creándose dos corrientes, el diluido y el concentrado en especies iónicas. El proceso utiliza una pila de ED que contiene varias celdas individuales, formada cada



una de ellas por una disposición de membranas de intercambio aniónico-catiónico alternadas entre el ánodo y el cátodo (Baker, 2004).

En la ED, las membranas de intercambio catiónico se alternan con las membranas de intercambio aniónico en una matriz paralela para formar compartimentos de 1 mm de espesura, como se muestra en la figura 3.1. Una sola pila de membrana contendrá típicamente de 100 a 400 membranas con una área de 0,5-2,0 m². La alimentación del proceso se bombea a través de los compartimentos solución. Los cationes son transportados hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo cuando un potencial eléctrico se aplica a los electrodos. Sin embargo, en una primera aproximación los cationes pueden ser transportados a través de las membranas de intercambio catiónico, pero no a través de las membranas de intercambio aniónico, y al viceversa para los aniones. El resultado neto es el agotamiento y la concentración de iones en los compartimentos alternos en toda la pila. Los requisitos de alimentación de una pila son típicamente 100 A y 150 V (Coulson y Richarson, 2002).

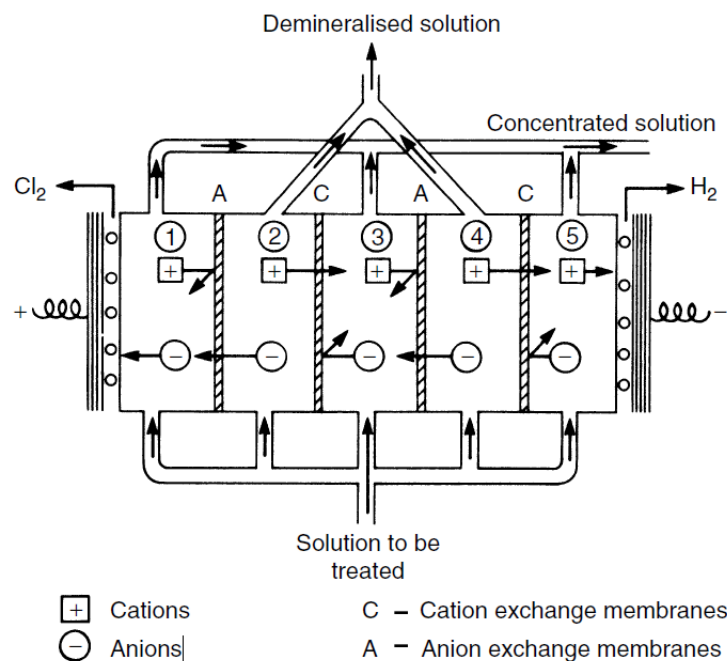


Fig. 3.1 Diagrama de flujo para una pila de ED (Coulson y Richarson, 2002).

El uso principal de la ED es la producción de agua potable mediante la desalinización de agua de mar o agua salobre. Otra de las aplicaciones a gran escala es la producción de cloruro de sodio, siendo un método muy utilizado en Japón, con una producción superior a 106 toneladas por año. También es utilizado para la eliminación de nitratos desde una fuente de aguas subterráneas (Coulson y Richarson, 2002).



3.1.2. Ósmosis inversa (OI)

El objetivo de la ósmosis inversa (OI) es obtener agua purificada partiendo de una solución de agua que está relativamente impura o salada. Mediante OI, se aplica presión a la solución que tiene la más elevada concentración de sales y así se fuerza un caudal inverso a través de la membrana semipermeable. Cuando una solución salina concentrada está separada del agua pura por medio de esta membrana, la diferencia de potencial químico tiende a promover la difusión del agua desde el compartimento diluido al compartimento concentrado para igualar las concentraciones. En el equilibrio, la diferencia de niveles entre los compartimentos corresponde a la presión osmótica de la solución. Para producir agua pura a partir de una solución salina debe aplicarse una presión que sea mayor a la presión osmótica de la solución. Del mismo modo, para obtener caudales económicamente viables, al menos debe ejercerse el doble de la presión osmótica; por ejemplo para agua marina se usan presiones de 50 a 80 bares (Blanco Calvo, 2011).

En la práctica, sin embargo, no es necesario vencer la presión osmótica de la solución de alimentación, sino sólo la diferencia de presión osmótica entre las soluciones de alimentación y producto. Esta presión depende del flujo de agua a través de la membrana y cambia de cero hasta un límite dado por las características de la membrana. Este proceso es lo que constituye la OI. Se le llama así porque para conseguir un flujo de solvente a través de la membrana hay que ejercer al menos una presión suficiente para vencer la presión osmótica de la solución (Hilal et al., 2007; Habert et al. 2006). En la figura 3.2 se muestra un esquema sencillo del proceso de OI.

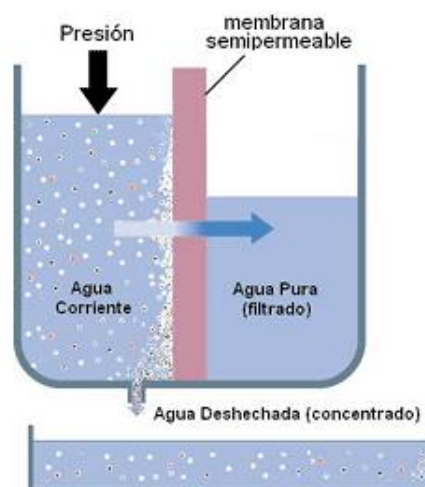


Fig. 3.2 Dibujo esquemático de la OI.



La OI es un proceso usado cuando se desea retener solutos de baja masa molar, como sales inorgánicas o pequeñas partículas orgánicas como glicose. Debido a esto, las membranas de OI deben ser más cerradas (poros menores) presentando, por lo tanto, una mayor resistencia a la permeación y presiones de operación más elevadas que las utilizadas en la UF. Las membranas de OI presentan características intermedias entre las membranas porosas usadas en microfiltración y ultrafiltración y las membranas densas utilizadas en pervaporación y permeación de gases (Habert et al., 2006).

3.1.3. Nanofiltración (NF)

La membrana de nanofiltración (NF) es un tipo de membrana impulsada mediante presión. Sus propiedades están situadas entre las de OI y UF. La NF ofrece varias ventajas como la baja presión de trabajo, alto flujo, alta retención de sales de aniones multivalentes y compuestos orgánicos con un peso molecular relativamente bajo (200-1000 g/mol), relativamente baja inversión y un bajo costo de operación y mantenimiento. La permeación de las sales más pequeñas significa que la diferencia de presión osmótica es mucho menor que para una membrana de OI (presión de funcionamiento típica para una membrana de NF es 1,4 MPa, mientras que para Ro es 4 MPa) (Pontié et al., 2008).

La historia de NF se remonta a las décadas de 80-90 cuando se desarrollaron las membranas de OI capaces de trabajar a presiones relativamente bajas. Las altas presiones utilizadas tradicionalmente en OI dieron como resultado un coste de energía considerable. Por lo tanto, las membranas con rechazos más bajos de componentes disueltos, pero con una mayor permeabilidad al agua, serían una gran mejora para la tecnología de separación. Tales membranas de OI de baja presión se conocían como membranas de NF (Pontié et al., 2008).

La NF se utiliza cuando los solutos de alto peso molecular tienen que ser separados de un disolvente. Es eficaz en la producción de agua potable, especialmente en el caso de ablandamiento del agua. En comparación con la OI la retención para iones monovalentes es menor. Otras aplicaciones incluyen la eliminación de la dureza y los compuestos orgánicos disueltos del agua, la limpieza del agua subterránea contaminada, la producción de suero de queso, la limpieza de aguas de lavado de galvanoplastia, etc (Naylor, 1996).



Las membranas de NF se preparan generalmente a partir de poliamidas aromáticas, polisulfonas, y poliétersulfonas. Algunas de estas membranas, dependiendo del tipo de material utilizado en su preparación, presentan carga positiva o negativa. El material utilizado en la preparación de estas membranas tiene extrema importancia, ya que la transferencia de especies cargadas depende tanto del tamaño de los iones, como también de su carga, así como de la carga superficial de la membrana (Klein, 2009).

El rendimiento de las membranas de NF se evalúa a través del flujo de permeado y del rechazo de sal de la membrana, que está influenciado por las características de la solución de la alimentación, el material de la membrana y las condiciones de ensayo de permeación (Klein, 2009). De acuerdo con las propiedades de exclusión de las membranas de NF, esta tecnología permite eliminar tanto especies iónicas como moléculas neutras. La principal característica de los procesos de NF es la gran selectividad entre los iones divalentes y monovalentes. El rechazo de iones divalentes puede llegar a ser del 99% siendo el rechazo de iones monovalentes inferiores (Reig, 2011).

3.2. Aplicaciones de los procesos de NF en la eliminación de especies iónicas inorgánicas

Generalmente, en la desalación de una fuente de agua, los elementos inorgánicos a eliminar presentes de forma mayoritaria son el Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , F^- , NO_3^- , K^+ y Br^- . A continuación, se exponen los casos más recientes de estudio de eliminación de iones a través de las tecnologías de membrana de NF y OI.

3.2.1. Potasio (K^+)

El potasio es un elemento esencial en los seres humanos y raramente, o nunca, se encuentran en el agua potable a niveles que podrían ser una preocupación para los seres humanos. Se produce ampliamente en el medio ambiente, incluyendo todas las aguas naturales. También puede ocurrir en el agua potable como una consecuencia de la utilización de permanganato de potasio como oxidante en el tratamiento del agua (Aguas, 2013).

Uno de los estudios ya hechos sobre el ion potasio fue realizado por Al-Zoubi et al. Su investigación presenta datos experimentales y de modelización para tres membranas de NF comerciales (NF90, NF270, N30F) utilizadas para el tratamiento de diferentes



soluciones de sales altamente concentradas (KCl, Na₂SO₄ y MgSO₄) en una filtración de flujo cruzado de configuración a un nivel de salinidad similar a la de agua del mar. Los resultados mostraron que tanto NF90 como NF270 produjeron un alto rechazo en el intervalo de 95-99% a una presión superior a 5 bar para las sales Na₂SO₄ y MgSO₄, mientras que para el rechazo de KCl fue en el rango de 30-89%. N30F dio rechazo relativamente mediano para las sales Na₂SO₄ y MgSO₄ y muy bajo para KCl (Al-Zoubi et al., 2007).

3.2.2. Amonio (NH₄⁺)

El amonio, junto con los nitritos y nitratos, es el típico indicador de contaminación del agua. La presencia de amonio indica una degradación incompleta de la materia orgánica. La reglamentación española califica al amonio como componente no deseable del agua y establece como valor orientador de calidad 0,05 mg/l y como valor límite tolerable 0,5 mg/l (Aguas, 2013).

Uno de los estudios ya hechos sobre el ion amonio fue realizado por Capele et al. Se demostró la viabilidad de un proceso de NF para sales de amonio heterocíclicas, a partir de una solución acuosa altamente concentrada de sales orgánicas/ inorgánicas. Se utilizó un módulo de NF en espiral y se concluyó que cuanto mayor sea el peso molecular, mayor será el factor de retención, así como que el flujo y el rechazo muestran que no es necesario aumentar la presión de transmembrana para obtener la eliminación de sal más rápido (Capele et al., 2002).

3.2.3. Calcio (Ca²⁺) y Magnesio (Mg²⁺)

Los compuestos de calcio y magnesio son responsables de la dureza del agua. Para la utilización del agua industrial o agua potable, es importante conocer su dureza ya que ocasiona incrustaciones en las calderas y si se ingiere puede provocar daños a la salud. La NF puede selectivamente reducir la dureza con la eliminación de las sales que la provocan (Aigues de Barcelona ,2013).

Hilal et al., utilizaron tres membranas comerciales, NF90, NF270 y N30F en un estudio a escala laboratorio con agua salobre. Los experimentos se llevaron a cabo con presiones de 2 a 9 bares a diferentes salinidades con soluciones de MgCl₂, Na₂CO₃ y CaSO₄. La membrana NF90 pudo eliminar Mg²⁺ por encima del 96% con una concentración de 5000 ppm y en 81% a una concentración de 20.000ppm a 9 bares.



La eliminación del CO_3^{2-} fue superior al 99 % para una concentración de 5000 ppm mientras que el rechazo decreció al 88% para una concentración de 15.000 ppm a 9 bares. Los resultados experimentales mostraron que la membrana NF-90 tenía una alta eliminación a un flujo de permeado bajo, mientras que la membrana NF-270 tenía una tasa de eliminación menor pero un flujo mayor (Hilal et al., 2005).

3.2.4. Fluoruro (F^-)

En las aguas naturales, los iones fluoruro son necesarios y propicios para el ser humano. Según la Organización Mundial de la Salud, las concentraciones aceptables de fluoruro en el agua potable están en el rango de 0,7 a 1,5 mg/L. Se ingerido en mayor cantidad, es tóxico y perjudicial para la salud humana, ocasionando problemas graves como la fluorosis dental y del esqueleto. Varias tecnologías de tratamiento para la eliminación de fluoruro del agua se han utilizado tales como el intercambio iónico, adsorción y procesos de membrana (Minf et al., 2009).

Los experimentos con membranas de NF han mostrado que esta tecnología es propicia cuando el rechazo parcial puede ser suficiente para satisfacer las regulaciones en el agua potable, ya que la NF no elimina los iones monovalentes en una gran medida. Minf et al. investigaron la eliminación de los iones F^- a través de soluciones acuosas mediante un módulo con membranas de NF, HL 2514 T. Los resultados mostraron que la retención de iones fluoruro por una membrana HL supera el 80% sabiendo que la retención depende de parámetros físicos (la presión aplicada y la tasa de recuperación) y de parámetros químicos (concentración de la alimentación y la fuerza iónica) (Minf et al., 2009).

3.2.5. Bromuro (Br^-)

Los bromuros orgánicos son a menudo aplicados como agentes desinfectantes y protectores, debido a sus efectos perjudiciales para los microorganismos. Cuando se aplican en invernaderos y en campos de cultivo pueden ser arrastrados fácilmente hasta las aguas superficiales, pudiendo ocasionar efectos muy negativos para la salud (Listiarini et al., 2010).

Listiarini et al. investigaron la eliminación del Br^- y de aniones bromato utilizando una técnica híbrida de coagulación-nanofiltración donde se utilizó ácido húmico como modelo de materia orgánica natural. Trataron con dos tipos de membranas de NF,



NF270 y NF90, estudiando su relación con la eliminación del ácido húmico, el bromuro y el bromato, así como la disminución del flujo de permeado y su calidad. Se encontró que el Br^- no podía ser eliminado eficazmente por NF, coagulación ni incluso por el híbrido coagulación-nanofiltración, mientras que el bromato se redujo a Br^- y el ácido húmico se eliminó eficazmente mediante esta técnica, mientras que el flujo de permeado se mantuvo y en algunos casos aumentó. (Listiarini et al., 2010).

3.2.6. Sulfato (SO_4^{2-})

El sulfato (SO_4^{2-}) se encuentra en casi todas las aguas naturales y es uno de los principales constituyentes disueltos de la lluvia. Una alta concentración de sulfato en agua potable tiene un efecto laxativo cuando se combina con calcio y magnesio, los dos componentes más comunes de la dureza del agua.

Krieg et al. realizaron un estudio para observar el rechazo de iones monovalentes (sodio y cloruro) y divalentes (calcio y sulfato). Utilizaron las sales NaCl , CaCl_2 y Na_2SO_4 , de forma sola o en mezclas binarias y tres membranas de NF comerciales, NF-70, NF-90 y TFC-SR. En relación al sulfato, se concluyó que su rechazo disminuyó en presencia de cloruro de sodio más significativamente que en presencia de cloruro de calcio debido a la retención más eficiente del calcio divalente (Krieg et al., 2005).

Aunque todas las tres membranas probadas fueron capaces de rechazar el sulfato, la cantidad de rechazo de sulfato es altamente dependiente del ion de carga opuesta y otras sales en la solución. A partir de los estudios de sales binarias se demostró que la mayor retención del calcio divalente asegura así la mayor retención del sulfato en un intento de garantizar la neutralidad electrónica. La retención de cloruro disminuyó en la presencia de sulfato, especialmente para sulfato de sodio. Puesto que la retención de sodio es baja, el cloruro debe permear con el sodio, mientras que el sulfato es retenido. En cuanto a los cationes (sodio y calcio), se demostró que el sulfato mejora su retención (Krieg et al., 2005).

3.2.7. Nitrato (NO_3^-)

Los nitratos no tienen color ni sabor y se encuentran en la naturaleza disueltos en el agua. Su presencia natural en las aguas superficiales o subterráneas es consecuencia del ciclo natural del nitrógeno, sin embargo, en determinadas zonas ha habido una alteración de este ciclo debido a que se ha producido un aumento en la concentración



de nitratos, provocado fundamentalmente por un excesivo uso de abonos nitrogenados y a su posterior arrastre por las aguas de lluvia o riegos (Palomares, 2013).

Paugman et al, con el objetivo de comprender la transferencia del ion nitrato en la NF y la influencia de otros iones en su eliminación, estudiaron la diferencia de retención del NO_3^- en membranas de NF según la variedad de cationes disueltos en el agua. A partir de sus experimentos, pudieron afirmar que la eliminación de nitratos mediante la membrana NF270 varía notablemente según el tipo de agua que se desea tratar, de las interacciones de membrana-soluto y soluto-soluto y del efecto de la energía de hidratación de los diferentes solutos en solución. También afirmaron que un aumento en la concentración de aniones divalentes afecta en particular a la retención de nitratos, mientras que la de un catión divalente tiende a mejorarlo (Paugman et al, 2002).

Santafé-Moros et al., estudiaron el rechazo de iones NO_3^- a partir de soluciones modelo con NaNO_3 a diferentes concentraciones y la eficiencia de la eliminación para tres membranas de NF comerciales, NF90, NF270 y ESNA1-LF. Los resultados demostraron que las membranas NF270 daban un flujo muy alto, pero un rechazo de nitrato muy bajo, incluso para las concentraciones más bajas de alimentación. En cambio, la NF90 y la ESNA1-LF producían un rechazo suficientemente alto como para obtener buena calidad del agua. En su estudio pudieron concluir que la aplicación de la NF es útil para producir agua potable a partir de agua salobre con una concentración de ión nitrato por debajo de 150 ppm (Santafé-Moros et al., 2005).





4. Modelización del transporte de especies iónicas en procesos de NF

4.1. Mecanismos de transporte en membranas de NF

En NF existen dos mecanismos de transporte: solución-difusión y poros-flujo. En el modelo de solución-difusión, las especies permeables se disuelven en el material de la membrana y se difunden a través suyo debajo un gradiente de concentración (Cuartas, 2005).

La base del modelo solución-difusión es la difusión, proceso por el cual la materia se transporta a través del sistema mediante un gradiente de concentración, de manera que el transporte de materia ocurre desde la región más concentrada a la menos concentrada. Este proceso se formula a partir de la ley de Fick que se describe mediante la siguiente ecuación:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde, J_i es el flujo del componente i transferido ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$), $\frac{dc_i}{dx}$ el gradiente de concentración del componente i (g/cm^4) y D_i el coeficiente de difusión (cm^2/s), el cual mide la movilidad de las moléculas individualmente.

La base del modelo de poros-flujo es el flujo convectivo impulsado por la presión a través de los poros medianos de membrana y de capilares. La ecuación que explica este transporte es la ley de Darcy:

$$J_i = -K C_i \frac{dp}{dx} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

siendo dp/dx el gradiente de presión existente al poro medio (Pa/cm), C_i la concentración del componente i al medio (g/cm^3) y K el coeficiente de naturaleza del medio (cm/s).

4.1.1. Polarización por concentración

En procesos de membrana cuando el disolvente atraviesa la membrana se incrementa la concentración de soluto en el concentrado, cerca de la cara anterior de la



membrana, creándose un fenómeno de polarización por concentración. De esta forma la eficiencia de la membrana no solo depende de sus propiedades, sino también de las condiciones de operación. La hidrodinámica del sistema tiene influencia directa en la reducción de la resistencia de transporte en la interfase de la membrana. El diseño del sistema desarrolla un papel muy importante en la distribución del flujo en la interfase de la membrana, ayudando a disminuir el efecto que la polarización por concentración tiene sobre el rendimiento. En la figura 4.1 se encuentra esquematizado dicho fenómeno (Cuartas, 2005).

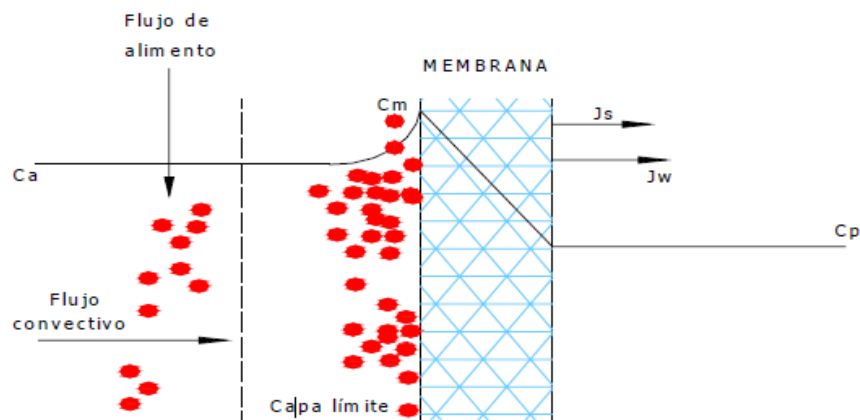


Fig. 4.1. Transferencia de masa en membranas.

Al aplicar una presión externa a la corriente de alimentación con una concentración C_a , sobre la cara de la membrana, el disolvente pasará a través de esta. Una parte del soluto es rechazado, el cual se irá acumulando en la superficie, creándose un perfil de concentración. Este fenómeno se denomina polarización por concentración. El soluto distribuido en la interfase membrana/disolución, será transportado a través de la membrana tanto por el mecanismo convectivo como por el de disolución-difusión. En la cara del permeado, un segundo proceso de distribución ocurrirá y aparecerá una concentración final de soluto en la corriente de permeado C_p (Cuartas, 2005).

En procesos de NF, la distribución de solutos no cargados en la interfase capa límite/membrana se debe al mecanismo de exclusión por tamaño. Debido a su tamaño un soluto solo tiene acceso a una parte del área total de la superficie de un poro. Esto causa la exclusión del soluto por la superficie de la membrana. Una separación entre diferentes solutos solo se dará si estos tienen diferencias significativas de tamaño.

En el caso de solutos cargados se conocen dos mecanismos de transferencia: mecanismo de exclusión de Donnan y mecanismo de exclusión dieléctrica.



4.1.2. Mecanismo de exclusión de Donnan

El principio de exclusión de Donnan, tiene efecto sobre como pueden ser los mecanismos de transporte cuando la superficie de la membrana está cargada (membranas de intercambio iónico, la ED, o las membranas con carga superficial, entre otras). Si la membrana posee una carga superficial, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los solutos con la misma carga que la membrana (co-iones) son repelidos. En la superficie de la membrana se producirá una distribución de contra y co-iones, causando de este modo una separación adicional de los solutos cargados.

El principio de electroneutralidad debe cumplirse, por lo que co-iones y contra-iones deben pasar en proporción estequiométrica. Los iones de peso molecular superior al peso molecular mínimo de soluto que puede ser retenido por una membrana (cut-off), son retenidos por efectos estéricos. Así mismo, se ha observado un rechazo preferente de iones multivalentes frente a iones monovalentes. Incluso, si la relación de concentraciones entre especies monovalentes y divalentes es lo suficientemente alta puede haber más concentración de co-iones en el permeado que en el alimento, dando lugar a valores de rechazos negativos. En la figura 4.2, se muestra este comportamiento para una membrana cargada negativamente.

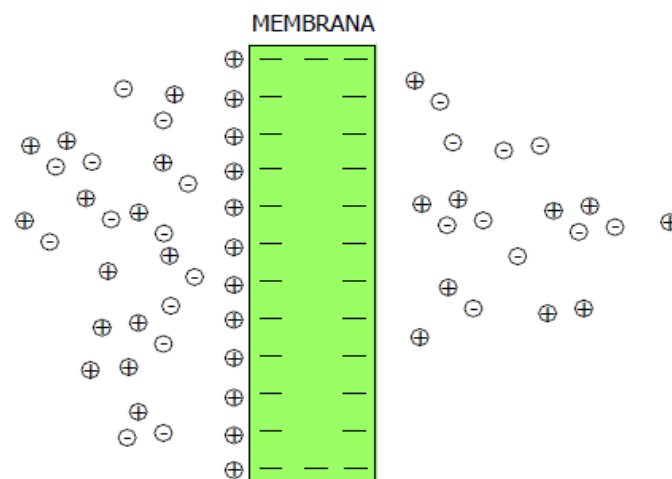


Fig. 4.2 Principio de Exclusión de Donnan.



4.1.3. Mecanismo de exclusión dieléctrica

La exclusión dieléctrica se debe a la carga superficial de la membrana y al momento dipolar del agua, las moléculas de agua muestran una polarización dentro del poro. Dicha polarización ejerce una disminución de la constante dieléctrica, haciendo que sea menos favorable para un soluto cargado entrar. Sin embargo, en condiciones en las que la constante dieléctrica dentro del poro es igual a la constante dieléctrica del agua, se produce un cambio en la energía libre electrostática del ión al ser transferido desde el seno de la disolución hasta el poro, dando como resultado su exclusión. En la figura 4.3 se muestra este comportamiento.

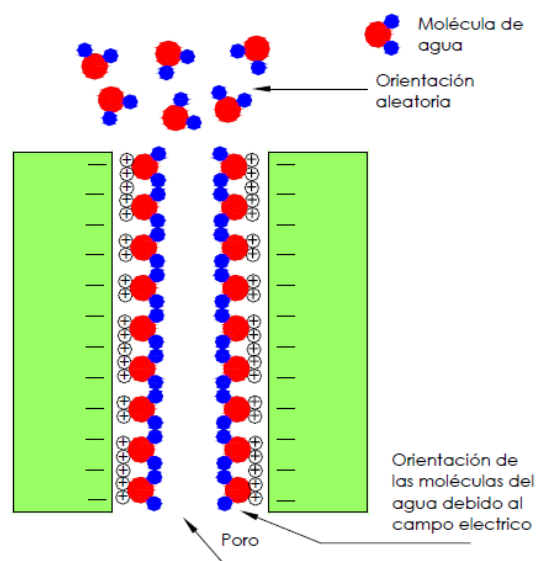


Fig. 4.10. Exclusión dieléctrica

Dentro de la teoría de exclusión dieléctrica, se tiene que el agua al estar influenciada por un campo eléctrico no actúa como tal, el poro adquiere propiedades similares a un disolvente hidrofóbico (la constante dieléctrica disminuye). Forzar a un ión que entre dentro del poro es energéticamente desfavorable, por lo que el ión tiene que deshacerse del agua de solvatación.

4.2. Modelos utilizados en los procesos de NF

Se han realizado diversos estudios para predecir el rechazo en las membranas de NF, como el modelo de Spiegler-Kedem que supone la membrana como una caja negra, u otros modelos mecánicos basados en la ecuación ampliada de Nernst-Planck.



4.2.1. Modelos basados en el modelo de Spiegler-Kedem

Uno de los modelos habituales para la modelización de las membranas de NF es el de Spiegler-Kedem, el que supone la membrana como una caja negra. La aproximación de la membrana a una caja negra permite caracterizar las membranas en términos de permeabilidad de sales (P_s) y del coeficiente de reflexión (σ). Este modelo está limitado, en principio, para soluciones de sales binarias. Kedem y Katchalsky introdujeron la relación del flujo volumétrico (J_v) y del flujo del soluto (J_s) a través de la membrana a través con las siguientes ecuaciones:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$J_s = P_s\Delta C + (1 - \sigma)C/v \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde, P_s es la permeabilidad del soluto, L_p es la permeabilidad del agua pura, σ el coeficiente de reflexión, ΔP la presión transmembrana y $\Delta\pi$ la presión osmótica de la alimentación.

La ecuación 4.3 muestra que el flujo de soluto es la suma de un primer término de difusión y de un segundo término de convección. El transporte de soluto por convección se produce debido a la aplicación de un gradiente de presión a través de la membrana. Por otra parte, la diferencia de concentración (ΔC) a los dos lados de la membrana provoca el transporte por difusión. Cuando existe una gran diferencia de concentración entre el rechazo y el permeado, Speigler y Kedem utilizan las dos ecuaciones anteriores y obtienen la siguiente para cuantificar el rechazo:

$$R = \sigma \frac{(1 - F)}{(1 - \sigma F)} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$F = \exp\left(-\frac{1 - \sigma}{P_s}\right)J_v \quad (\text{Ec. 4.6})$$

De acuerdo con la ecuación 4.5, el rechazo aumenta al aumentar el flujo de agua. Los parámetros se pueden determinar a partir de los datos experimentales del rechazo como una función del flujo (J_v) utilizando un método de regresión adecuado (Padilla y Saitua, 2010).



4.2.2. Modelos basados en la ecuación de Nernst-Planck ampliada

En términos de modelos de predicción, los modelos que se han utilizado con éxito están basados en la ecuación de Nernst-Planck ampliada (Ec. 4.7) para describir el transporte a través de la membrana. Uno de los modelos más citados y más común es el modelo de Donnan Steric Partitioning Pore model (DSPM) que está basado en la teoría de carga eléctrica fija propuesta por Teorell, Meyers y Sievers, en combinación con la ecuación de Nernst-Planck ampliada. Este modelo describe el rechazo de sales en términos de radio de poros efectivo (r_p) y la relación entre el espesor y la porosidad efectiva ($\Delta x/A_k$). El modelo DSPM se ha utilizado con éxito para predecir el rechazo de sales tales como NaCl y Na₂SO₄, colorantes orgánicos y mezclas de sales (Blanco Calvo, 2011).

$$j_i = -D_{i,p} \frac{dc_i^m}{dx} - z_i dc_i^m D_{i,p} \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} dc_i^m J_p \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Una aproximación alternativa a la modelización de la NF es el uso del modelo Solution-Diffusion Film Model (SDFM), el cual está basado en el modelo de Solution-Diffusion acoplado con el modelo de película para tener en cuenta la concentración de polarización. En el modelo de solución - difusión se asume que no hay convección de acoplamiento entre la transferencia de soluto transmembrana y el flujo volumétrico. El transporte de soluto transmembrana ocurre sólo vía difusión, como ilustra la siguiente ecuación:

$$J_s = J_v c''_s = P_m (c'_s - c''_s) \quad (\text{Ec. 4.8})$$

donde J_v es el flujo volumétrico transmembrana; c''_s es la concentración del soluto en el permeado, P_m es la permeabilidad de difusión del soluto a través de la membrana y c'_s la concentración del soluto en la superficie de la membrana.



5. Metodología Experimental

5.1. Planta piloto de laboratorio basada en módulo de membrana plana

Una planta piloto a escala de laboratorio basada en un módulo de membrana plana de NF fue utilizada para los experimentos, y posteriormente con los datos obtenidos se obtuvieron conclusiones.

La planta utilizada trabaja de la siguiente forma: una bomba impulsa la solución de alimentación, que está dentro de un tanque, hacia dentro del módulo donde está la membrana plana a través de unos tubos de acero inoxidable. Después del proceso de NF, se obtienen dos flujos, uno es el flujo de concentrado que circula por un tubo de PVC (policloruro de vinilo) y pasa por un filtro antes de volver a llegar al tanque y el otro flujo es el de permeado, el cual pasa por dos electrodos (pH y temperatura) y se puede redirigir con una válvula de paso, cogiéndolo como muestra cuando sea necesario o bien volviendo de nuevo al tanque de alimentación.

Con el objetivo de mantener la concentración de la alimentación más o menos constante durante todo el experimento se trabaja con un sistema en recirculación, o sea, tanto el permeado como el concentrado vuelven al tanque que contiene la solución de alimentación. En las figuras 5.1 y 5.2 se puede observar una imagen y un esquema de funcionamiento de la planta piloto.



Fig. 5.1. Planta piloto de laboratorio basada en membrana plana.



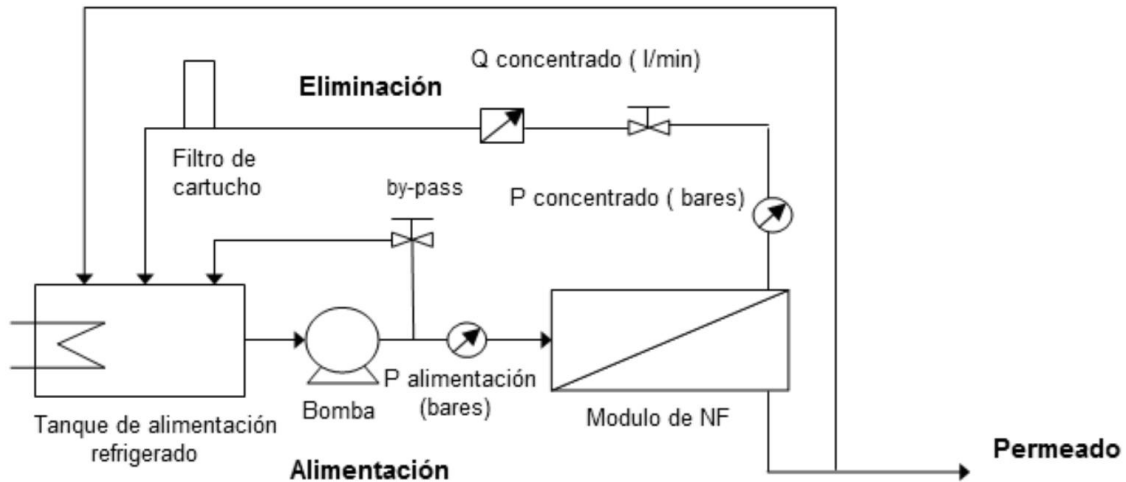


Fig 5.2 Esquema de funcionamiento de la planta piloto.

El sistema consta de varios elementos que ayudan a controlar y visualizar todos los parámetros con los que se trabaja: dos válvulas con las que se puede regular la presión y el caudal (válvula reguladora de by-pass situada a la salida de la bomba y válvula de aguja situada a la salida de concentrado del módulo de NF), tres manómetros que indican la presión en diferentes puntos del recorrido del caudal (salida de la bomba, entrada a módulo y salida del concentrado del módulo), dos sensores de presión en la entrada y salida de concentrado y un caudalímetro en la corriente de retorno del concentrado al tanque, de los cuales se almacena la información en un ordenador, mediante un software de programación LabVIEW, versión 8.6 (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) pudiendo visualizar esos datos en la pantalla del ordenador. También dispone de dos electrodos que pueden medir in-line características del permeado, como la temperatura y el pH. Además, también hay otros elementos, como una bomba de mano unida al módulo de NF con la que se presuriza, un tanque de alimentación y un sistema de refrigeración, una bomba con la que se impulsa la solución y el filtro situado en la conducción de retorno del concentrado en el tanque de alimentación, el cual sirve para eliminar microorganismos o salinidad además de evitar la corrosión.

5.2. Protocolo de operación da la planta piloto

5.2.1. Puesta en marcha

Primeramente, se tienen que calibrar los electrodos de medición in-line, los cuales toman parte de un multímetro capaz de medir conductividad, temperatura y pH.



Antes de comenzar a experimentar se prepara la membrana con la que se trabajará. La membrana de trabajo es la membrana NF-270 de la empresa Dow Chemical.

La membrana es sumergida en agua desionizada durante una noche para eliminar los productos de conservación. Al día siguiente, la membrana es colocada dentro del módulo de NF junto con dos capas más, llamadas "Spacers". Estos sirven para dar homogeneidad, es decir, para evitar la acumulación de soluto en un mismo lugar de la membrana. El spacer que se coloca primero es el de alimentación, ya que la corriente de alimentación es la primera capa que se encontrará. Seguidamente se coloca la membrana con la capa activa hacia abajo, de tal manera que queda junto con el spacer de alimentación. Por último, se instala el spacer del permeado, que es la última capa antes de la obtención de permeado.

Una vez colocada la membrana adecuadamente dentro del módulo, se hace circular agua desionizada a través de ella a la presión transmembrana (TMP) y la velocidad de flujo transversal (vcf) máximas de trabajo durante al menos una hora para densificar su soporte. A esta etapa se la conoce como presurización inicial.

La solución de alimentación con la que se trabajará también se debe preparar. Se utilizan mezclas de sales, con sales dominantes y sales traza para tres de los experimentos y para el último se simula el agua del río Llobregat. Para poder hacer la mezcla hay que tener en cuenta las solubilidades de cada sal en agua. Se calculan las cantidades de sal comercial que se deben mezclar en agua desionizada mediante la siguiente expresión:

$$m_{com} = \frac{PM_{com} \cdot V_{dis} \cdot C_{sal}}{pureza_{com}} \quad (Ec. 5.1)$$

siendo m_{com} la masa de sal comercial (g), PM_{com} el peso molecular del producto comercial (g/mol), V_{dis} el volumen total de la disolución (l), C_{sal} la concentración de la sal (mol/l) y $pureza_{com}$ la pureza del producto comercial (%).

Seguidamente ya se puede poner el filtro, llenar el tanque con la solución de alimentación con la que se quiere trabajar, encender el sistema de refrigeración de la alimentación, y hacer circular la solución a través de la membrana a TMP y vcf máximas de trabajo como mínimo una hora y media más, ya que de esta manera se asegura la densificación de la capa activa de la membrana. Esta etapa es la de presurización.



5.2.2. Realización del experimento

Para comenzar el experimento, primero hay que ajustar la TMP de trabajo mediante la válvula reguladora de by-pass. Al mismo tiempo, también se ajusta la vcf con la válvula de aguja. Entonces se deja estabilizar la conductividad del permeado durante 10 minutos. Para cada experimento se empieza la toma de muestras a presiones bajas y se va aumentando progresivamente hasta TMP máxima.

Con la TMP y la vcf ajustadas y la conductividad del permeado estabilizada, se inicia la tomada de muestras. Primeramente, se toma un volumen de muestra de alimentación y durante el experimento, en tiempos fijos, se toma un volumen de muestra de permeado, se pesa y se mide la conductividad con un conductímetro. Previamente se ha pesado el depósito que la contendrá. El tiempo se mide con un cronómetro.

Durante la toma de muestra de permeado se obtienen los valores de los siguientes parámetros: la temperatura de la alimentación (T_f , °C), la del permeado (T_p , °C), el pH del permeado, la presión transmembrana (TMP, MPa), el caudal (Q , l/min), el tiempo de recogida de muestra (t_p , min) y la masa de permeado recogida (p , g), que es la diferencia entre la masa del depósito lleno de permeado ($m+p$, g) y la masa del depósito previa a la recogida de permeado (m , g).

5.2.3. Análisis de muestras

Una vez recogida la muestra y estabilizada su temperatura hasta la ambiente, se toman medidas de conductividad de las muestras de alimentación y de permeado, con el conductímetro.

Mediante un cromatógrafo iónico se analizan tanto las muestras de alimentación como de permeado con una recta de calibración adecuada a los analitos de interés (aniones y cationes). Mediante cromatografía, se puede determinar la concentración de los iones presentes en las muestras recogidas.

5.2.4. Limpieza del sistema

Una vez hecho cada experimento con diferentes soluciones salinas hay que limpiar el sistema con agua desionizada para asegurar las mismas propiedades de la membrana en cada experimento. Para ello se llena el tanque con agua desionizada y se hace circular a la mitad de la TMP máxima y a vcf máxima de trabajo durante media hora. De esta manera se hace una primera limpieza de las sales que han quedado en el sistema solubilizando con el agua desionizada.



Se vacía el tanque y se vuelve a llenar con nueva agua desionizada para seguir con la limpieza. Esta vez se hace circular el agua a TMP y vcf máximas de trabajo. Hay que comprobar que la conductividad del agua del permeado sea menor a 3 o 4 mS/cm y que la permeabilidad de la membrana sea la misma que durante la presurización inicial. Una vez que la conductividad se mantiene suficientemente baja, se vacía el tanque y los conductos. Finalmente se quita el filtro de la corriente de retorno del concentrado y se guarda en una bolsa de plástico dentro de la nevera para evitar el crecimiento de microorganismos.

5.3. Cálculo de parámetros experimentales

Primeramente, se calcula la presión osmótica de la solución, ya que es a partir de esta presión que empezará a producirse permeado. La presión osmótica de una disolución (π) depende de la su concentración y de una ley similar a la de los gases perfectos. Esta ley fue establecida por Van't Hoff y enunciaba que "toda materia disuelta ejerce, sobre una pared semipermeable, una presión osmótica igual a la presión que sería ejercida en el mismo volumen para un número igual de moléculas en estado gaseoso" y sigue la siguiente expresión:

$$\pi = n_{iones} \cdot C_{sal} \cdot R \cdot T \quad (Ec. 5.2)$$

donde, π es la presión osmótica (MPa), n_{iones} el número de iones de la sal dominante, C_{sal} la concentración de la sal dominante (mol/ l), R la constante de los gases ideal (MPa·l /mol·K) y T la temperatura (K).

También se debe conocer la vcf (en m/s) de trabajo, ya que el caudalímetro indica el caudal (en l/min). La vcf se calcula mediante las especificaciones del módulo de membrana plana de la siguiente manera:

$$vcf = \frac{Q}{\omega \cdot t} \quad (Ec. 5.3)$$

donde, Q es el caudal (m³/s), ω es la amplitud de la plataforma de flujo (m) y t es la altura del conjunto spacer de alimentación-membrana-spacer de permeado (m). A partir de las especificaciones se sabe que la amplitud es $\omega = 3,75$ inch y la altura t = 34mil y se conocen las siguientes conversiones: 0.0254m = 1inch y 0.0254mm = 1mil. Con todos esos datos, se encuentra una relación lineal que permite calcular la vcf en función del caudal. En la figura 5.3 se puede observar esta relación.



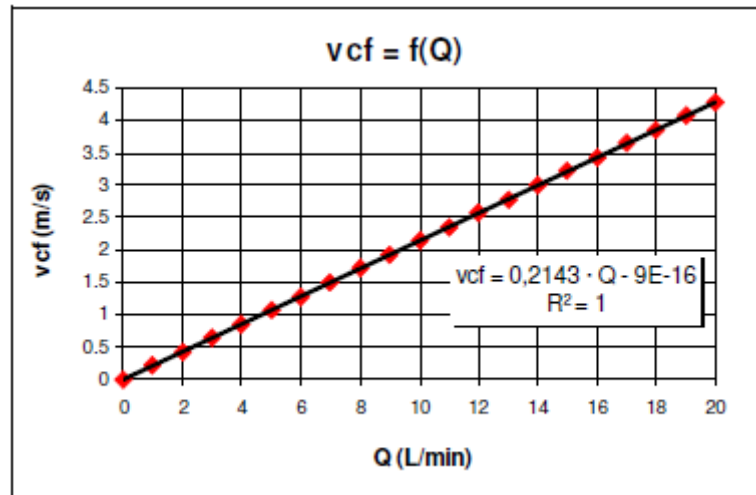


Fig. 5.2. Relación lineal de la velocidad de flujo transversal (vcf) en función del caudal.

A través de esta relación lineal, por ejemplo, si se quiere trabajar con una vcf de trabajo de 1 m/s se necesita un caudal de aproximadamente 5 l/min.

Durante la recogida de muestras se calculan los parámetros deseados. La masa de permeado recogida se calcula con la siguiente expresión:

$$p = (m + p) - m \quad (\text{Ec. 5.4})$$

siendo, (m+p) el peso del depósito lleno de permeado (g) y m el peso inicial del depósito vacío (g).

La presión transmembrana (TMP, MPa):

$$TMP = \frac{P_{feed} + P_{concentrado}}{2} - P_{permeado} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

donde P_{feed} es la presión de la alimentación en la entrada del módulo (MPa), $P_{concentrado}$ la presión del concentrado a la salida del módulo (MPa) y $P_{permeado}$ la presión del permeado a la salida del módulo (MPa). El flujo volumétrico transmembrana producido (J_v , m/s) se calcula con la siguiente expresión:

$$J_v = \frac{V}{tp \cdot A_{ef}} = \frac{p/\sigma}{tp \cdot A_{ef}} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

siendo: V el volumen recogido de permeado (m³), tp el tiempo de recogida de muestra (s), A_{ef} la área efectiva de la membrana ($A_{ef} = 0.014\text{m}^2$), p el peso del líquido recogido (kg) y σ la densidad a 25 °C ($\sigma = 997.1 \text{ kg/m}^3$).



La permeabilidad de la membrana (K_w , m/s·MPa) es:

$$K_w = \frac{Jv}{TMP} \quad (Ec. 5.7)$$

El rechazo de soluto (R) se calcula con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \quad (Ec. 5.8)$$

donde, C_F y C_P son, respectivamente, la conductividad de la alimentación y la conductividad del permeado (mS/cm).

5.4. Membrana utilizada: NF 270

Las características más importantes para la membrana utilizada en este proyecto se encuentran en la tabla 5.1. La membrana NF 270 se considera una membrana relativamente “abierta” con un tamaño de poro medio de $0,42 \pm 0,14$ nm.

Características		Membrana NF 270
Fabricante		Dow
Material		Poliamida
Cut-off (Da)		200-300
Rango de pH		3-10
Presión max (MPa)		4,1
Temperatura max (°C)		45
Permeabilidad al agua ((L/m ² hbar) (25°C)		15,9
Rugosidad media (nm) (5µm x 5µm)		21,9
Rechazo salino (%)	CaCl ₂	43
	NaCl	40

Tabla 5.1 Características de la membrana NF 270.





6. Diseño Experimental

Se realizan cuatro experimentos con soluciones sintéticas de mezclas de electrolitos. En los tres primeros experimentos la solución está compuesta por sales dominantes y sales traza. Las sales dominantes utilizadas son MgSO_4 y MgCl_2 , mientras, las sales traza son NH_4Cl y NaBr , siendo los iones estudiados, Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- y Br^- .

En el último experimento se prepara una solución sintética con los principales iones presentes en el Río Llobregat. El Llobregat es el segundo río más largo de Cataluña (España). Los iones estudiados en este experimento son: Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^- , F^- .

En todos los experimentos, se utiliza un volumen de solución de alimentación de 27 litros. La vcf en la que se llevan a cabo los experimentos es de 0,7m/s, calculada en función del caudal de trabajo que es de 3,46 L/min. El rango de presión varía desde un valor cercano al de la presión osmótica de la mezcla hasta 2MPa.

Seguidamente, en las tablas 6.1 y 6.2 se muestran datos generales de los experimentos realizados, como las sales utilizadas, sus concentraciones, así como sus condiciones de operación, siendo la tabla 6.1 relativa a los tres primeros experimentos y la otra relativa al experimento de simulación del Río Llobregat. Los datos de concentración de la tabla 6.2 están basados en los datos de la Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP) de San Joan Despí que es una de las dos principales plantas dedicadas en la producción de agua potable a partir de agua salobre (río Llobregat) en el área de Barcelona. Los parámetros para esta agua aparecen en la tabla 6.3.

Experimento	Sal dominante	Sal traza	Concentración Alimentación		Vcf (m/s)	TMP (MPa)
			Sal dominante (mol/l)	Sal Traza (mol/l)		
1	MgSO_4	MgCl_2	0,1	0,001	0,7	1-2
	MgCl_2	NaBr	0,1	0,001		
2	MgSO_4	NH_4Cl	0,02	0,0005	0,7	0,5-2
	MgCl_2	NaBr	0,08	0,0005		
3	MgSO_4	NH_4Cl	0,08	0,0005	0,7	0,5-2
	MgCl_2	NaBr	0,02	0,0005		

Tabla 6.1 Datos generales sobre los tres primeros experimentos.



Sales	Concentración (mol/l)	Vcf (m/s)	TMP (MPa)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	6,95E-04		
Na ₂ SO ₄	3,15E-03		
NH ₄ Cl	2,78E-05		
NaBr	2,50E-06		
NaCl	1,08E-03		
KCl	1,08E-03	0,7	0,3-2
NaNO ₃	4,05E-04		
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,81E-03		
NaHCO ₃	3,20E-03		
NaI	7,88E-07		
NaF	1,32E-05		

Tabla 6.2. Cuarto Experimento: Solución con mezcla de sales basada en el Río Llobregat.

Parámetros	Unidades	Llobregat / Sant Joan Despí		
		Máxima	Media	Mínima
Temperatura	°C	31	17,8	7,1
pH	unidades pH	8,32	7,45	7,12
Conductividad (20°C)	µS/cm	2283	1570	1000
Turbidez	UNF	-	-	-
Cl ⁻	mg Cl/l	450	298	155
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ /l	302	207	113
Ca ²⁺	mg Ca/l	162,5	127,9	73,3
Mg ²⁺	mg Mg/l	62,1	41,9	16,9
Na ⁺	mg Na/l	252,7	168,9	90
K ⁺	mg K/l	42,2	31,9	14,5
Dureza total	mg CaCO ₃ /l	662	483	245
NH ₄ ⁺ total	mg NH ₄ /l	0,5	-	-
NO ₃ ⁻	mg NO ₃ /l	25,1	13,74	7,64
BrO ₃ ⁻	mg BrO ₃ /l	-	-	-
F ⁻	mg F/l	0,25	0,18	0,13
B	µg/l	-	-	-
Al	µg/l	-	-	-
HCO ₃ ⁻	mg HCO ₃ /l	433	282	195
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /l	355	231	160
Br-	mg Br/l	0,2	-	-
I-	mg I/l	0,1	-	-

Tabla 6.3 Parámetros físico-químicos del Río Llobregat (2006).



La concentración reproducida en la sal sintética fue la máxima para todos los iones excepto para aquellos con problemas de precipitación o dureza, como HCO_3^- , Mg^{2+} o Ca^{2+} , la concentración utilizada de los cuales fue la mínima.

Para cada uno de los cuatro experimentos se recopilaron los datos experimentales y a partir de estas se calcularon los parámetros experimentales definidos anteriormente. Un ejemplo del tratamiento de datos y cálculo de parámetros se muestra en las tablas 6.4 y 6.5, que en particular pertenecen al primer experimento con las sales mayoritarias MgSO_4 y MgCl_2 (0,1 mol/l) y las sales traza NH_4Cl y NaBr (0,001 mol/l).

ID	Tipo de muestra	Temperatura de la alimentación (Tf)	Temperatura del permeado (Tp)	Conductividad	pH	Caudal del Concentrado (Q)	Vcf
		°C	°C	mS		l/min	
1	F	20,2	-	25,30	-	-	-
2	P	20,4	22,4	6,28	5,40	3,45	0,70
3	P	20,9	22,3	5,72	5,36	3,52	0,71
4	P	21,3	22,3	5,39	5,37	3,47	0,70
5	P	21,6	22,5	5,16	5,35	3,52	0,71
6	P	22,2	22,8	4,84	5,35	3,46	0,70
7	P	22,8	23,2	4,47	5,34	3,48	0,71
8	P	23,3	23,5	4,22	5,31	3,47	0,70
9	P	23,9	24	3,80	5,28	3,45	0,70
10	P	24,7	24,6	3,50	5,26	3,41	0,69
11	P	25,8	25,5	3,29	5,24	3,48	0,70
12	F	28,5	-	25,70	-	-	-

Tabla 6.4 Recopilación de los principales datos experimentales.



ID	Presión transmembrana (TMP)	Tiempo recogida permeado (tp)	Masa de permeado (p)	Flujo de permeado (Jv)	Permea- bilidad (Kw)	Tasa de rechazo (R)
	bar	min	g	$\mu\text{m/s}$	$\mu\text{m/s.}$ bar	
1	-	-	-	-	-	-
2	10,24	7,50	34,071	5,4	0,5	0,75
3	10,75	6,50	34,897	6,4	0,6	0,78
4	11,38	5,50	33,937	7,4	0,6	0,79
5	11,66	5,00	33,561	8,0	0,7	0,80
6	12,36	4,33	34,213	9,4	0,8	0,81
7	13,22	4,00	33,151	9,9	0,7	0,82
8	14,40	3,50	34,817	11,9	0,8	0,83
9	16,35	2,25	34,719	18,4	1,1	0,85
10	18,30	2,00	39,001	23,3	1,3	0,86
11	20,53	1,50	36,416	29,0	1,4	0,87
12	-	-	-	-	-	-

Tabla 6.5 Continuación de la recopilación de los principales datos experimentales y cálculos.

Los parámetros T_f , T_p , pH, conductividad, Q y t_p , se obtienen directamente del sistema experimental o debido a otros instrumentos de medida externos como el cronómetro para el tiempo, un conductímetro para la conductividad y una balanza de precisión para la masa de permeado. Los demás parámetros son calculados mediante las ecuaciones 5.3 hasta 5.8. Para el cálculo de la tasa de rechazo se calculó la media aritmética de las conductividades de las muestras de alimentación.



7. Discusión de los resultados experimentales

Una vez realizados los experimentos y analizadas las muestras mediante cromatografía para determinar las concentraciones de los iones se llevó a cabo la construcción de curvas de rechazo en función de los flujos transmembrana producidos durante el proceso de NF para la posterior discusión del comportamiento de los iones estudiados.

La membrana NF-270 tiene una carga superficial negativa y el comportamiento esperado es un mejor rechazo de los aniones. Durante el proceso de NF, los co-iones (que tienen la misma carga que la membrana) son rechazados por la superficie de esta y para satisfacer la condición de electro neutralidad, un número equivalente de iones positivos son retenidos lo que resulta en la retención de sal. Al ser una membrana de NF también se espera que el rechazo de divalentes sea muy superior al de los monovalentes.

Se observa en todos los experimentos que el rechazo de los iones a través de las membranas aumenta con el aumento de la presión.

Los resultados se muestran de la siguiente manera: primero se hace un estudio de los 3 primeros experimentos, seguidos de su análisis según el rechazo de cada uno de los iones. A continuación se muestran los resultados de la simulación del río Llobregat analizando el comportamiento de los cationes y los aniones.

7.1. Curvas de rechazo en función de los flujos transmembrana para las soluciones con las sales mayoritarias $MgSO_4$ y $MgCl_2$ y las sales traza NH_4Cl y $NaBr$

7.1.1. Análisis de los tres experimentos en conjunto

En las Tablas 7.1 (a), (b) y (c) y en la figura 7.1 se encuentran, respectivamente, los datos de flujo transmembrana y rechazo de los iones para cada experimento y las curvas de rechazo en función del J_v , según el medio dominante en cada uno de los experimentos. En las tablas 7.1 (a) y (b), 2º y 3º significan segundo y tercer experimento.



Flujo transmembrana (Jv) ($\mu\text{m/s}$)	Rechazo					
	RNH ₄	RMg	RNa	RCI	RSO ₄	RBR
5,4	-0,81	0,86	-0,73	0,70	0,99	0,69
6,4	-0,84	0,87	-0,82	0,74	0,99	0,74
7,4	-0,87	0,88	-0,77	0,75	0,99	0,74
8,0	-0,90	0,89	-0,71	0,77	0,99	0,76
9,4	-0,96	0,89	-0,71	0,79	0,99	0,76
9,9	-0,93	0,90	-0,62	0,79	0,99	0,77
11,9	-0,93	0,91	-0,56	0,81	1,00	0,79
18,4	-0,88	0,91	-0,56	0,83	1,00	0,81
23,3	-0,79	0,93	-0,37	0,85	1,00	0,83
29,0	-0,69	0,93	-0,26	0,87	1,00	0,85

Tabla 7.1 (a) Datos del Jv y de los rechazos de cada ion para el primero experimento.

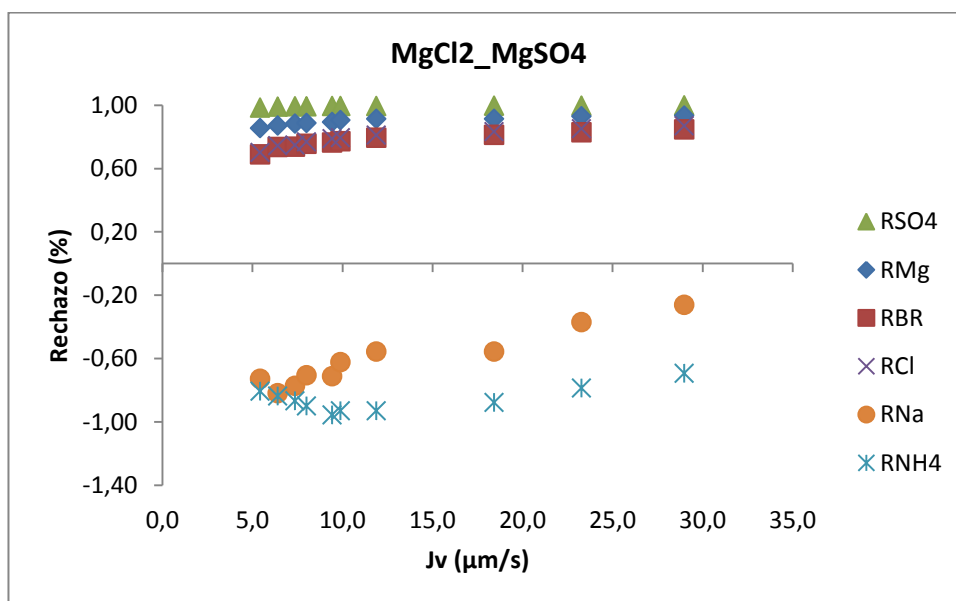
Flujo transmembrana (Jv) ($\mu\text{m/s}$)	Rechazo					
	RNH _{4_2} ^o	RMg_2 ^o	RNa_2 ^o	RCI_2 ^o	RSO _{4_2} ^o	RBr_2 ^o
3,4	-0,72	0,68	-0,61	0,64	0,88	0,64
5,3	-1,08	0,74	-0,87	0,67	0,91	0,66
7,5	-1,11	0,80	-0,81	0,73	0,93	0,72
10,1	-1,23	0,82	-0,81	0,78	0,94	0,76
14,0	-1,18	0,84	-0,72	0,79	0,94	0,77
19,7	-1,15	0,86	-0,55	0,82	0,95	0,79
22,6	-1,08	0,87	-0,44	0,83	0,95	0,81
30,5	-0,90	0,88	-0,30	0,84	0,95	0,81
36,3	-0,84	0,88	-0,26	0,84	0,95	0,82
42,7	-0,76	0,88	-0,18	0,86	0,96	0,84

Tabla 7.1 (b) Datos del Jv y de los rechazos de cada ion para el segundo experimento.



Flujo transmembrana (Jv) (µm/s)	Rechazo (%)					
	RNH ₄ _3°	RMg_3°	RNa_3°	RCI_3°	RSO ₄ _3°	RBr_3°
5,7	-0,30	0,86	-0,27	0,56	0,90	0,55
7,6	-0,46	0,88	-0,41	0,63	0,93	0,62
10,0	-0,40	0,91	-0,29	0,72	0,95	0,67
12,6	-0,45	0,91	-0,31	0,72	0,95	0,68
16,9	-0,45	0,92	-0,30	0,74	0,96	0,71
22,6	-0,40	0,93	-0,15	0,77	0,96	0,73
27,7	-0,31	0,94	-0,06	0,78	0,96	0,74
33,3	-0,29	0,94	-0,04	0,79	0,96	0,75
44,8	-0,24	0,93	0,04	0,80	0,96	0,76
48,2	-0,19	0,93	-0,27	0,79	0,96	0,74

Tabla; 7.1 (c) Datos del Jv y de los rechazos de cada ion para el tercer experimento.



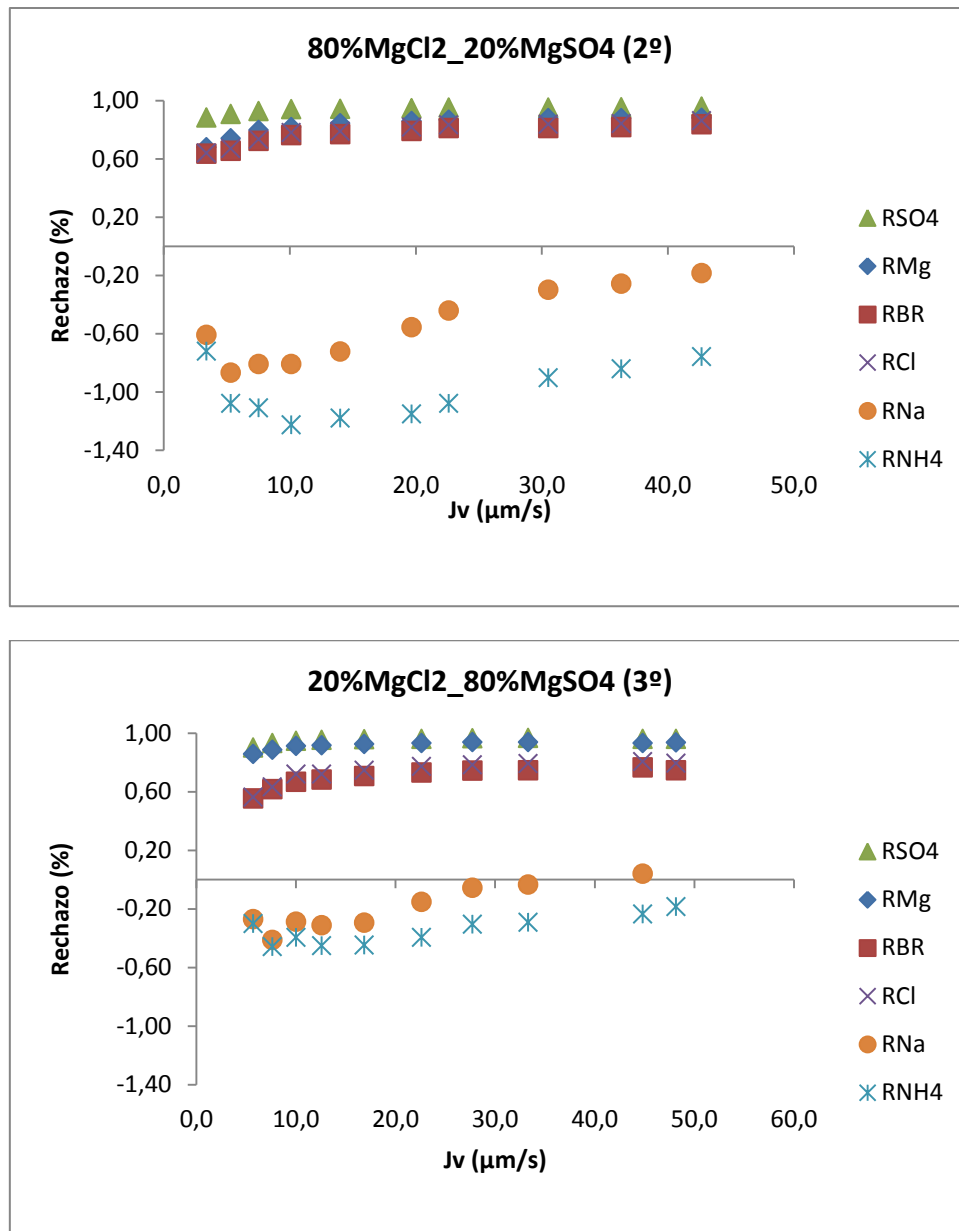


Figura 7.1 Rechazo en función del flujo transmembrana para los tres primeros experimentos de acuerdo con el medio electrolítico dominante.

A partir de las tablas y de los gráficos se observa que para los aniones, SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- y para el catión divalente Mg^{2+} , el rechazo es positivo mientras que para los cationes monovalentes, Na^+ y NH_4^+ , el rechazo es negativo. En los tres experimentos el rechazo de SO_4^{2-} fue el más alto, seguido del Mg^{2+} , Cl^- y Br^- . Por lo tanto, se concluye que para las sales dominantes el rechazo es elevado. Cuando el medio tiene más MgSO_4 (3º experimento), se obtienen valores de rechazo mayores para los cationes y menores para los aniones en relación a los otros experimentos. Al revés, cuando el medio tiene más MgCl_2 (2º experimento), los rechazos obtenidos para los aniones son más positivos y para los cationes son más negativos.



7.1.2. Análisis para los cationes monovalentes, Na^+ y NH_4^+

En las figuras 7.2 y 7.3 se observan el comportamiento del rechazo de los iones Na^+ y NH_4^+ en función del flujo transmembrana en cada experimento.

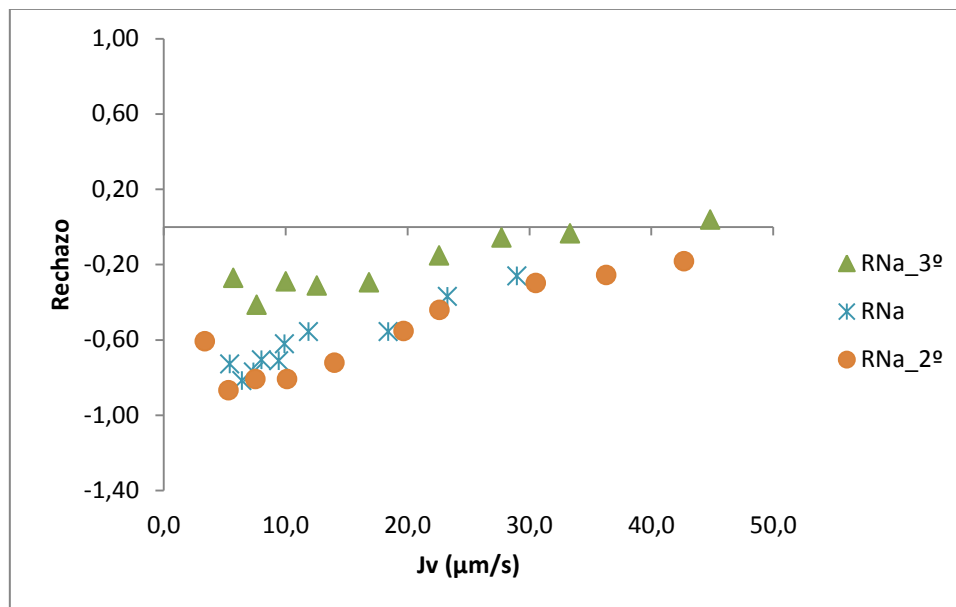


Fig 7.2. Curvas de rechazo del Na^+ en función del J_v para los tres primeros experimentos.

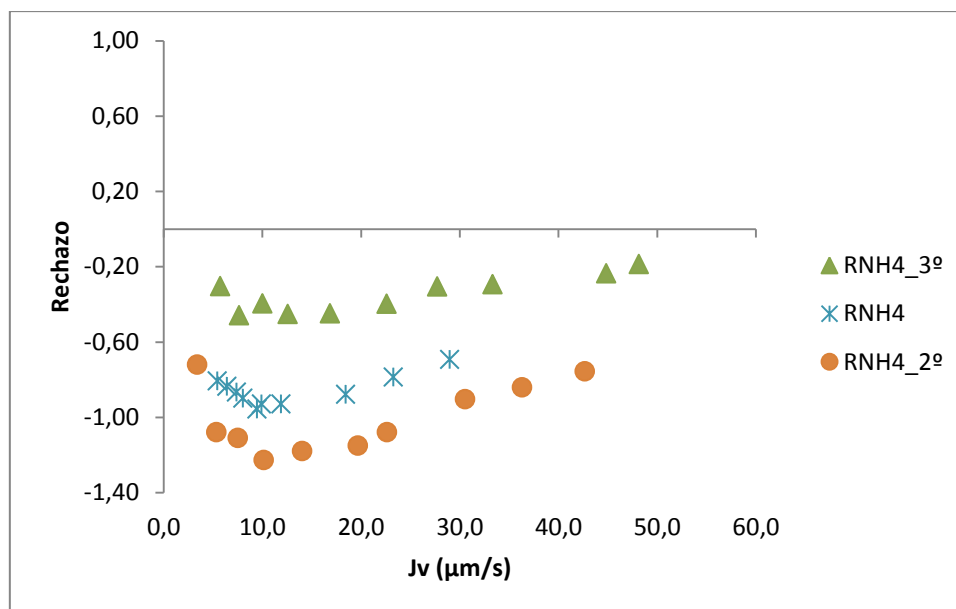


Fig 7.3 Curvas de rechazo del NH_4^+ en función del J_v para los tres primeros experimentos.

El rechazo es negativo en todos los experimentos. Cuando MgCl_2 es la sal con mayor concentración (2° experimento) el rechazo es mínimo. La permeabilidad hacia los



iones de magnesio es muy pequeña, y por lo tanto, menores que para el cloruro. Este hecho provoca que el campo eléctrico acelere los cationes monovalentes y hace que su rechazo sea negativo.

Al mismo tiempo, la permeabilidad de la membrana a los sulfatos es menor que a la de los iones de magnesio. En consecuencia, cuando la sal dominante es MgSO_4 (3º experimento) el campo eléctrico transmembrana retarda a los cationes (trazas monovalentes) y hace que sus rechazos sean mayores.

7.1.3. Análisis para lo catión divalente, Mg^{2+}

En las figuras 7.4 se observa el comportamiento del rechazo del catión Mg^{2+} en función del flujo transmembrana en cada experimento.

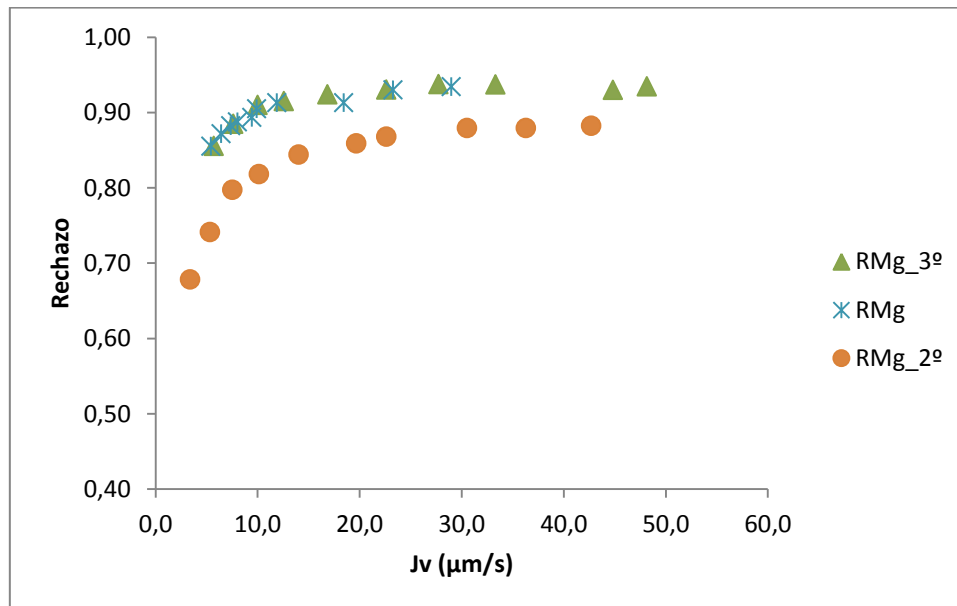


Fig 7.4 Curvas de rechazo del Mg^{2+} en función del J_v para los tres primeros experimentos.

A partir de la figura se observa que el rechazo es elevado, por encima del 60%. Esto ocurre ya que el Mg^{2+} es un ion divalente, pero su rechazo no es tan grande como el de SO_4^{2-} , ya que es un catión y la membrana de trabajo, NF270, está cargada negativamente.

Cuando la sal que predomina es MgSO_4 , tercer experimento, el rechazo de Mg^{2+} es mayor, que cuando la sal que predomina es MgCl_2 . La explicación se basa en la permeabilidad. La permeabilidad de los cationes es menor a la de los aniones cuando la sal dominante es MgCl_2 , los cationes son acelerados por el campo eléctrico y el rechazo de magnesio es menor que cuando la sal dominante es MgSO_4 , donde los cationes son eléctricamente más lentos.



7.1.4. Análisis para los aniones monovalentes, Cl^- y Br^-

En las figuras 7.5 y 7.6 se observa el comportamiento del rechazo de los iones Cl^- y Br^- en función del flujo transmembrana para cada experimento.

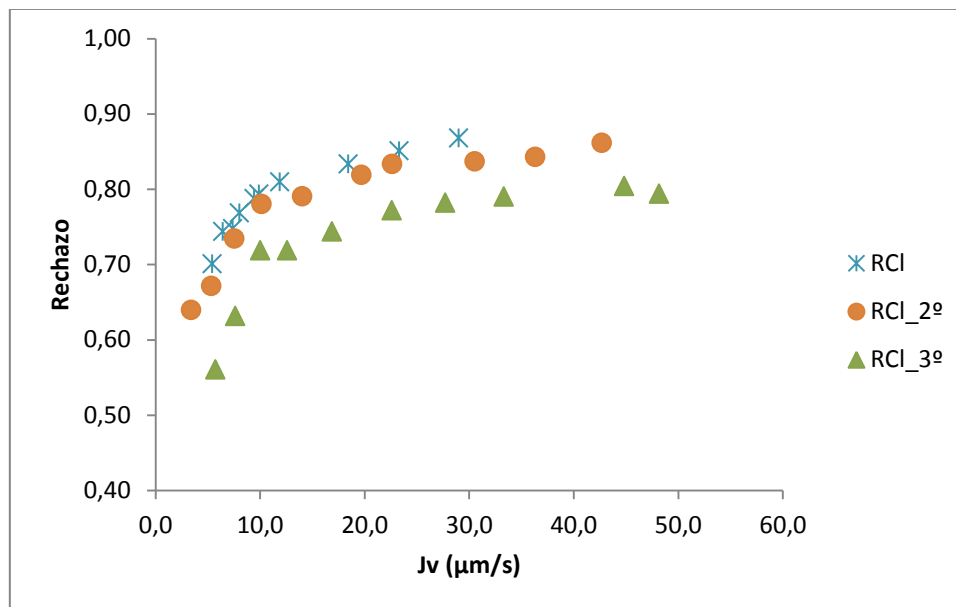


Fig. 7.5 Curvas de rechazo del Cl^- en función del J_v para los tres primeros experimentos.

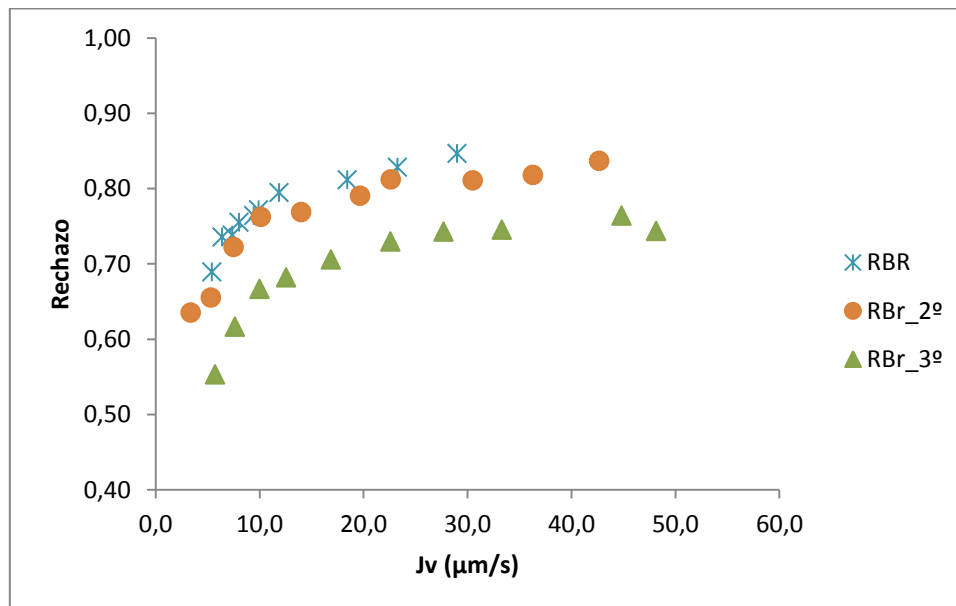


Fig 7.6 Curvas de rechazo del Br^- en función del J_v para los tres primeros experimentos.

Para los aniones monovalentes, Cl^- y Br^- el rechazo es positivo y entre 40 y 90%, pero mayor para MgCl_2 dominante (2º) i menor para MgSO_4 dominante (3º). Esto también es consecuencia de la permeabilidad. La permeabilidad de los sulfatos es menor que



la de los otros iones presentes en la disolución, como el magnesio, y por lo tanto, el campo eléctrico acelera estos aniones monovalentes y los rechazos son menores.

7.1.5. Análisis para el anión divalente, SO_4^{2-}

En la figura 7.7 se observa el comportamiento del rechazo del anión SO_4^{2-} en función del flujo transmembrana en cada experimento.

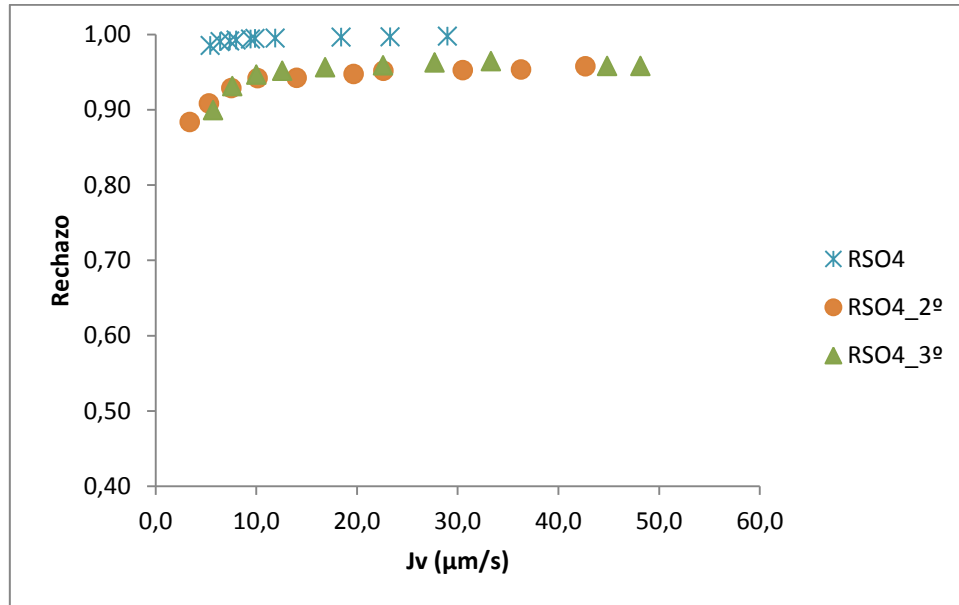


Fig 7.7 Curvas de rechazo del SO_4^{2-} en función del J_v para los tres primeros experimentos.

A partir de la figura se observa que el rechazo para SO_4^{2-} es muy elevado llegando hasta 100% en el primero experimento. La explicación para eso es que la membrana de trabajo tiene carga superficial negativa, por lo tanto, tiende a rechazar muy bien los aniones y al ser un proceso de NF, los iones divalentes se rechazan de forma elevada.

A través de los resultados, se observa que la NF rechaza mejor los iones divalentes que los monovalentes, o que puede ser justificado por la exclusión de Donnan. Cuanto mayor la carga negativa, mayor es la repulsión por parte de la membrana. Así como también gracias a los efectos eléctricos.



7.2. Curvas de rechazo en función de los flujos transmembrana para el cuarto experimento: simulación del Río Llobregat.

En las Tablas 7.2 (a), (b) y en la figura 7.8 se encuentran los datos de flujo transmembrana y rechazo de los iones para el experimento que simula la mezcla de sales para el río Llobregat.

Flujo transmembrana (Jv) ($\mu\text{m/s}$)	Rechazo				
	RNH ₄	RMg	RNa	RK	RCa
8,7	0,52	0,76	0,47	0,48	0,99
10,3	0,40	0,79	0,51	0,52	0,99
15,6	0,61	0,82	0,58	0,59	0,99
21,2	0,59	0,85	0,63	0,64	0,99
27,4	0,61	0,86	0,66	0,67	0,99
32,7	0,63	0,87	0,68	0,70	0,99
39,3	0,72	0,86	0,69	0,71	1,00
46,0	0,63	0,89	0,71	0,73	1,00
53,4	0,69	0,89	0,72	0,74	1,00
63,3	0,65	0,89	0,71	0,74	1,00

Tabla 7.2 (a). Datos de flujo transmembrana y tasa de rechazo de los cationes para el cuarto experimento.

Flujo transmembrana (Jv) ($\mu\text{m/s}$)	Rechazo				
	RF	RCI	RBr	RNO ₃	RSO ₄
8,7	0,65	0,23	-0,01	-0,24	0,88
10,3	0,71	0,28	0,08	-0,21	0,89
15,6	0,72	0,40	0,15	-0,14	0,90
21,2	0,60	0,47	0,24	-0,07	0,90
27,4	0,81	0,53	0,32	0,02	0,90
32,7	0,72	0,56	0,39	0,07	0,91
39,3	0,67	0,59	0,40	0,13	0,92
46,0	0,81	0,62	0,42	0,17	0,92
53,4	0,79	0,63	0,45	0,20	0,93
63,3	0,85	0,64	0,51	0,23	0,94

Tabla 7.2 (b). Datos de flujo transmembrana y tasa de rechazo de los aniones para el cuarto experimento.



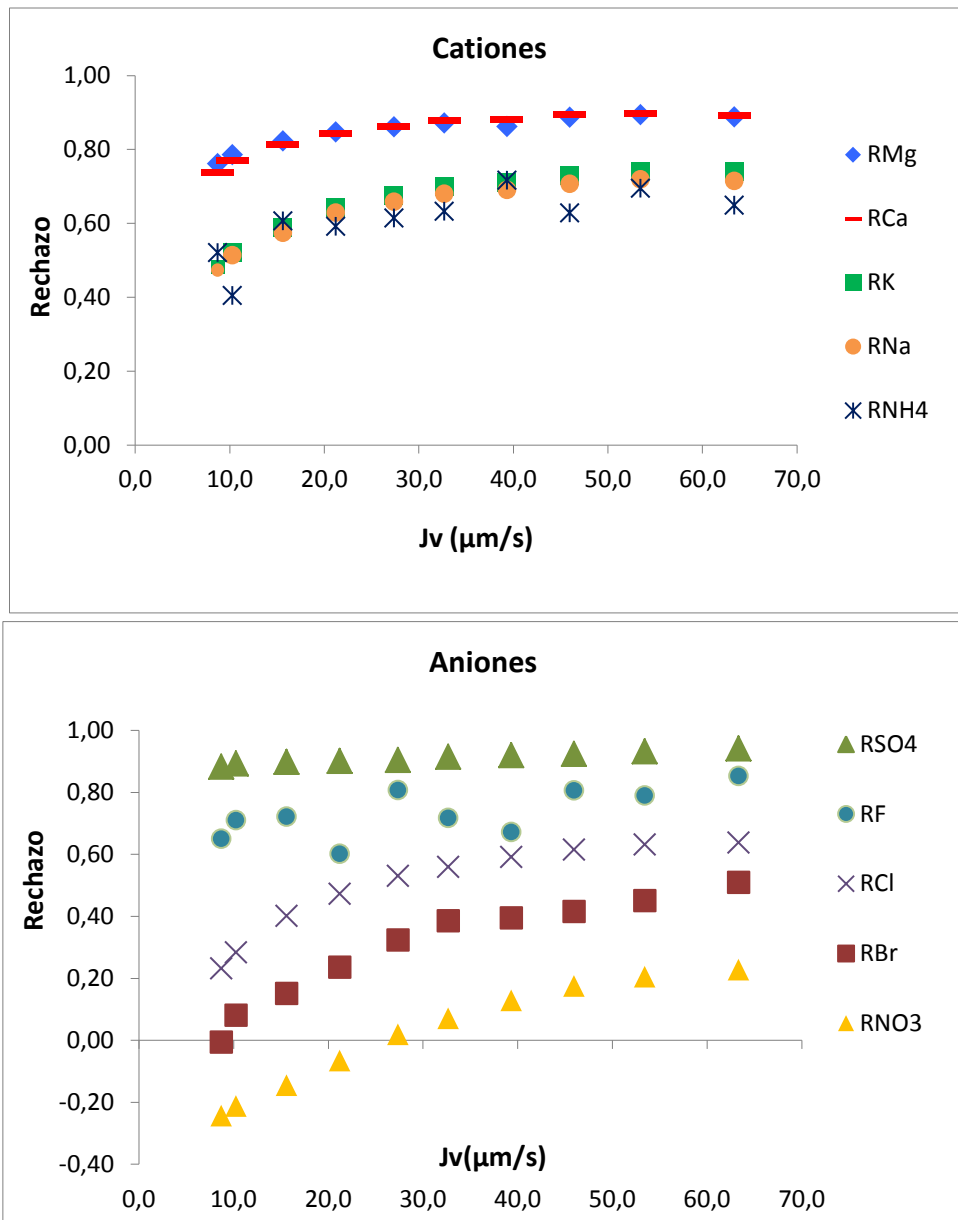


Fig 7.8 Curvas de rechazo de los cationes y de los aniones⁻ en función del Jv para el cuarto experimento.

Las concentraciones de los iones I^- y HCO_3^- no pudieron ser detectadas en cromatografía porque la concentración del ion ioduro era demasiado baja para ser detectada en el cromatógrafo y el ion bicarbonato no puede ser detectado mediante el equipamiento utilizado.

Como fueron empleadas muchas sales con diferentes concentraciones para la obtención de la solución de alimentación que simula el río Llobregat, las sales dominantes son aquellas con mayor concentración. En este caso, las sales dominantes son Na_2SO_4 , $CaCl_2$ y $NaHCO_3$.



A partir de las tablas y de los gráficos mostrados se observa que para todos los cationes el rechazo es positivo, siendo más elevado para los cationes divalentes, Mg^{2+} y Ca^{2+} . Para los aniones, la mayoría tienen un rechazo positivo, siendo el ion SO_4^{2-} el de mayor rechazo.

El mayor rechazo de los iones divalentes puede ser nuevamente explicado por el principio de exclusión de Donnan. Y el mayor rechazo del ion SO_4^{2-} puede ser explicado también por la naturaleza negativa de la membrana empleada en los experimentos.

Se conoce gracias a la revisión bibliográfica que cuando la sal dominante es Na_2SO_4 , los cationes monovalentes traza tienen un rechazo similar al de la sal dominante, aunque ligeramente inferior, mientras que los aniones monovalentes traza tienen un rechazo menor y negativo. Si la sal dominante es $CaCl_2$ los cationes monovalentes traza tienen rechazos menores que la dominante y negativos, mientras que los aniones monovalentes traza y la sal dominante tienen rechazos similares. Observando los resultados del experimento se observa que el comportamiento de los iones se aproxima más a lo esperado para un medio en que la sal dominante sea Na_2SO_4 . Los rechazos de los cationes monovalentes son mayores que los de aniones monovalentes.

El comportamiento oscilante del rechazo de los iones NH_4^+ y F^- puede deberse a que las concentraciones de estos en la alimentación son bajas, $2,78E^{-05}$ y $1,32E^{-05}$ mol/l, no siendo bien detectados en cromatografía.





Conclusiones

Las principales ventajas de las tecnologías de membrana son: trabajar sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso sencillas. Los procesos de separación por membrana se basan en la utilización de membranas semipermeables.

Las tecnologías de membrana se han convertido en una parte importante de la tecnología de separación en los últimos tiempos. La NF es un proceso de membrana relativamente reciente. Presenta alto rechazo de iones divalentes y multivalentes basándose en la transferencia de masa, en los efectos de campo eléctrico y en la concentración de polarización en el ámbito del modelo de solución- difusión.

A partir de todos los experimentos, se reafirma que el rechazo de los iones divalentes es muy alto, mientras que el de los monovalentes es moderado. Dependiendo de la sal dominante en el medio experimental, el comportamiento de los cationes y de los aniones traza cambia.

Cuando la sale dominante es MgSO_4 o Na_2SO_4 se obtienen valores de rechazo elevados por la sal dominante y los cationes, mientras que el rechazo de los aniones es menor y puede ser negativo. Al revés, cuando la sal dominante es MgCl_2 los rechazos son mayores tanto para la sal dominante como los aniones, mientras que el rechazo de los cationes es menor y puede ser negativo. Esto puede ser explicado debido a las diferentes permeabilidades de cada uno de los iones de la disolución.

Las curvas flujo transmembrana en función de las tasas de rechazo de las especie iónicas permiten la caracterización del comportamiento de las especies iónicas inorgánicas presentes en el agua y la evaluación de las membranas. Existen varios modelos capaces de describir cualitativamente este comportamiento, pero solo algunos de ellos tienen en cuenta tanto los efectos eléctricos, químicos y físicos, como es el caso del SFDM.





Agradecimientos

Quiero agradecer a José Luís Cortina la oportunidad de trabajar en este proyecto.

También doy las gracias a Mònica Reig, Núria Leiva, Neus Pagés y José Luís Cortina por su colaboración y paciencia durante el desarrollo del mismo.





Bibliografía

Aguas. Determinación de los compuestos del nitrógeno.

http://www.ambientum.com/enciclopedia/aguas/2.01.18.38_1r.html. [26 Jun. 2013.]

Aigues de Barcelona. <http://www.aiguesdebarcelona.cat/esp/agua/calidad.asp>. [30 Jun. 2013.]

Al-Zoubi H., Hilal N., Darwish N.A, Mohammad A.W. (2007). **Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model.** *Desalination*, 206, 42-60.

Amine M., Mourand B. S., Hamrouni B. (2010). **Effect of some physical and chemical parameters on fluoride removal by Nanofiltration.** *Ionics*, 16, 245 – 253.

Baker R.W. (2004). **Membrane Technology and Applications.** John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

Blanco Calvo O. (2011). **Tecnologías de membranas y de adsorción en procesos de potabilización de aguas salobres para la eliminación de compuestos disueltos.** Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña.

Capele N., Moulin P., Charbit F., Gallo R. (2002). **Purification of heterocyclic drug derivatives from concentrated saline solution by nanofiltration.** *Journal of Membrane Science* 196, 125–141.

Casal Gasia R. (2011) **Procesos de potabilización de aguas salobres mediante tecnologías de membrana.** Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña.

Coulson J.M., Richardson J.F. (2002). **Membrane separation processes.** J.R Backhursts y J.H Harker. *Chemical Engineering*. Vol. 2. Bath Press, Bath. 437-474.

Cuartas Uribe B. E. (2005). **Estudio de Nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce.** Departamento de ingeniería química i nuclear. Universidad politécnica de Valencia.

Diawara C. K. (2008) **Nanofiltration Process Efficiency in Water Desalination,** *Separation & Purification Reviews*, 37, 3, 302-324.



Habert A.C., Borges C. P., Nobrega R. (2006). **Processos de separação por membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/UFRJ. E-papers Serviços Editoriais.

Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N. A., Mohammad, A. W.(2005) **Nanofiltration of Magnesium Chloride, Sodium Carbonate, and Calcium Sulphate in Salt Solutions**, Separation Science and Technology, 40: 16, 3299 – 3321.

Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N. A., Mohammad, A. W. (2007) **Performance of Nanofiltration Membranes in the Treatment of Synthetic and Real Seawater**. Separation Science and Technology, 42, 3, 493- 515.

Klein B. (2009). **Redução de brix e acidez em sucos de frutas através de nanofiltração**. Universidad Federal de Santa Catarina, Centro de Tecnología. Estudios de Posgrado en Ingeniería de Alimentos.

Krieg H.M., Modise, Keizer S.J. K., Neomagus H.W.J.P. (2005) **Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal**. Desalination, 171, 2, 10, 205–215.

Listiarini K., Tong Tor J., D.Sun. D., O.Leckie.J. (2010). **Hybrid coagulation nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water**. Journal of membrane Science, 365, 154-159.

Naylor T.de V. (1996) **Polymer membranes :materials, structures and separation performance**. Shawbury : Rapra Technology.

Padilla A. P., Saitua H. (2010). **Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration**. Desalination 257, 16–21.

Palomares A. E. **Contaminación del agua por nitratos y técnicas para su tratamiento**. <http://www.agua2013.es/agua-y-tecnologia/contaminacion-del-agua-por-nitratos-y-tecnicas-para-su-tratamiento>. [09 Jul. 2013.]

Parámetros Organolépticos.

http://www.digesa.sld.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%201.pdf. [28 Jun. 2013.]

Paugam L., Taha S., Cabon J., Dorange G. (2002). **Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration**. Desalination, 152, 271–274.



Pontié M., Dach H., Leparc J., Hafsi M., Lhassani A. (2008). **Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification.** Desalination, 221, 1–3, 174–191.

Reig i Amat M. (2011). **Modelització del transport d'espècies iòniques en processos de nanofiltració: aplicació al tractament de potabilització d'aigües salobres.** Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Cataluña.

Santafé'-Moros A. Gozanvez-Zafrilla J.M, Lora-Garcia J. (2005). **Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions.** Desalination, 185, 281–287.

