

Resumen

En este proyecto se estudia la modelización del transporte de especies iónicas (concretamente fosfatos y carbonatos) a través de membranas planas de nanofiltración (NF), en procesos de potabilización de aguas salobres.

El fin de la investigación es la aplicación y validación de un modelo matemático predictivo del comportamiento de iones en disolución cuando se trabaje con una membrana de NF.

Las pruebas experimentales se realizan en una planta piloto, a escala de laboratorio, compuesta por un módulo de membrana plana trabajando con flujo transversal, donde el permeado y el concentrado procedentes del paso por membrana son recirculados al tanque de alimentación.

El sistema se alimenta con soluciones que contienen iones sodio, potasio, magnesio, amonio, cloruro, sulfato, nitrato, carbonato o fosfato. De los mencionados, se pondrá mayor énfasis en el carbonato y el fosfato, debido a que el resto de iones ya se estudiaron en proyectos anteriores. Las soluciones sintéticas de alimentación se basan en una sal dominante y una sal traza, cuya diferencia de concentración es de varios órdenes de magnitud en favor de la sal dominante. En cada experimento se hace circular la solución salina preparada por la planta piloto equipada con la membrana NF-270 de Dow Chemical, tomando muestras según se varían las condiciones experimentales.

Tras realizar los experimentos, se analizan las muestras de permeado y alimentación mediante cromatografía iónica. El rechazo de los iones por parte de la membrana de NF se modeliza utilizando el Solution-Diffusion-Film Model (SDFM), un modelo matemático predictivo que tiene en cuenta los fenómenos de transporte transmembrana del soluto y la formación de una capa de polarización en la cara anterior de la membrana.

Como nota adicional, se realizan también unas comprobaciones de variación del comportamiento de la membrana según el pH al cual se trabaja.

Para concluir, se sugieren mejoras en la planta de pruebas: un nuevo sistema para tomar mediciones y evitar averías innecesarias, y la insonorización de la bomba de impulsión de la solución de alimentación. Se realiza un repaso sobre el impacto ambiental del proyecto, concluyendo en que éste es mínimo y se adjunta el presupuesto del total del estudio.

Sumari

RESUMEN	1
SUMARI	3
1. GLOSARIO	5
2. INTRODUCCIÓN	6
2.1. Objetivos del proyecto	6
2.2. Alcance del proyecto	6
3. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE EN PROCESOS DE POTABILIZACIÓN DE AGUAS SALOBRES MEDIANTE TÉCNICAS DE MEMBRANA	7
3.1. Componentes mayoritarios no deseables en aguas salobres	12
Salinidad	12
Compuestos inorgánicos	13
3.2. Normativa del tratamiento de agua potable	18
3.3. Aplicaciones de los procesos de nanofiltración en la eliminación de fosfatos y carbonatos	19
Fosfatos	20
Carbonatos	21
4. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE ESPECIES IÓNICAS EN PROCESOS DE NANOFILTRACIÓN	22
4.1. Mecanismos de transporte en membranas de nanofiltración	22
4.2. Modelos utilizados en procesos de nanofiltración	28
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE ESTUDIO DEL RECHAZO DE ESPECIES IÓNICAS MEDIANTE MÓDULOS DE MEMBRANA PLANA	33
5.1. Planta piloto de laboratorio de membrana plana	33
5.2. Protocolo de operación de la planta piloto	35
5.3. Análisis de muestras	39
5.4. Tratamiento de datos	40
6. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	43
6.1. Soluciones de trabajo	43
6.2. Membrana utilizada: NF-270	44

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELIZACIÓN	47
7.1. Resultados experimentales.....	47
7.2. Rechazo de fosfato según la sal dominante.....	55
Rechazo de HPO_4^{2-} según medio dominante.....	55
Rechazo de H_2PO_4^-	57
7.3. Selectividad en el rechazo de especies iónicas según el medio dominante	57
8. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA MEMBRANA NF-270	61
8.1. Detección de anomalías en el comportamiento de la membrana.....	61
8.2. Estudio de variaciones en la morfología.....	61
8.3. Acciones implementadas.....	71
9. PROPUESTA DE MEJORA DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	72
9.1. Sistema de toma de mediciones.....	72
9.2. Insonorización de bomba impulsora.....	73
10. ORGANIZACIÓN DEL PROYECTO	75
10.1. Diagrama de Gantt.....	75
10.2. Evaluación económica.....	76
10.3. Impacto ambiental.....	80
CONCLUSIONES	82
AGRADECIMIENTOS	83
BIBLIOGRAFÍA	84
Referencias bibliográficas.....	84
Bibliografía complementaria.....	87

1. Glosario

ATP: Adenosina tri-fosfato

Cl: Cromatografía iónica

ENP: Ecuación de Nernst-Planck

FESEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope

MCL: Nivel de Concentración Máxima

NF: Nanofiltración

PERMEAR: Integración de procesos de extracción reactiva y de membrana en la eliminación de compuestos no deseados en etapas de potabilización de aguas superficiales.

SDFM: Solution-Diffusion-Film Model

SDM: Solution-Diffusion Model

TDS: Total Dissolved Solids

TMP: Presión transmembrana

vcf: Velocidad del Flujo Transversal

Nomenclatura química:

K^+ : Ión potasio

Mg^{2+} : Ión magnesio

Na^+ : Ión sodio

NH_4^+ : Ión amonio

Cl^- : Ión cloruro

NO_3^- : Ión nitrato

HCO_3^- : Ión bicarbonato

HPO_4^- : Ión hidrogenofosfato

SO_4^{2-} : Ión sulfato

$NaNO_3$: nitrato de sodio

$NaCl$: cloruro de sodio

KCl : cloruro de potasio

$(NH_4)_2HPO_4$: hidrógenofosfato de amonio

K_2HPO_4 : hidrógenofosfato de potasio

$MgHPO_4$: hidrógenofosfato de magnesio

$NaHCO_3$: bicarbonato de sodio

KH_2PO_4 : dihidrógeno fosfato de potasio

Na_2SO_4 : sulfato de sodio

2. Introducción

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal del proyecto es describir los procesos de transporte de especies iónicas, concretamente el H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y CO_3^{2-} , a través de una membrana de nanofiltración (NF) mediante una planta piloto a escala de laboratorio, equipada con la membrana NF-270, en diferentes condiciones de trabajo

La composición de la solución de trabajo variará para representar distintos tipos de agua. En todos los casos, dicha agua contendrá una sal a alta concentración (designada de ahora en adelante como sal dominante) y otra a baja concentración (designada de ahora en adelante como sal traza), siendo la concentración de la sal dominante de varios órdenes de magnitud mayor que la de la sal traza.

Los resultados experimentales se ajustarán mediante el modelo de Solution-Diffusion-Film Model (SDFM), que considera la influencia simultánea de los efectos eléctricos de los iones, la permeabilidad de la membrana y el gradiente de concentración. Debido a que las membranas de NF tienen carga superficial, se estudiará la influencia del pH en su resistencia a la difusión de las diferentes especies presentes, incluida el agua.

Para concluir, se realizan sugerencias de mejora para la planta piloto, con el fin de optimizar su funcionamiento y facilitar su manejo.

2.2. Alcance del proyecto

A modo de introducción, se realiza una breve explicación sobre los procesos de nanofiltración y sus principios, conjuntamente con un repaso sobre diferentes estudios previos realizados sobre los comportamientos de sales de carbonatos y fosfatos en procesos similares al estudiado.

Se pretende realizar pruebas, bajo distintas condiciones de presión, para obtener los parámetros experimentales de los iones HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y HCO_3^- necesarios para la aplicación y validación del SDFM. Este modelo está en desarrollo y no pretende aplicarse a simulación de aguas complejas en esta fase de estudio.

El proyecto está incluido en una investigación mayor realizada por el grupo SETRI del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), el cual trabaja en la elaboración de un modelo matemático predictivo con el fin de tener métodos de cálculo para diseño de instalaciones que trabajen con la tecnología de nanofiltración.

3. Revisión del estado del arte en procesos de potabilización de aguas salobres mediante técnicas de membrana

El agua es uno de los pilares de la vida. El agua compone un alto porcentaje de nuestro cuerpo y tiene que ir renovándose. Por ello, debemos utilizar para consumo o uso doméstico un agua que no nos sea perjudicial, y si es posible, que elimine toxinas de nuestro organismo.

Se investigan y desarrollan nuevos métodos más eficaces y que permitan una mayor producción y calidad de agua potable a menor coste. Esta necesidad, cada vez mayor, es debido a varios factores. Uno de ellos, el aumento de población, es el más evidente debido a que a más habitantes, más recursos se necesitará para su sustento. Otro motivo derivado del primero, es la producción de alimentos para el consumo de esta población, los cuales, en gran parte, proceden de la agricultura donde es necesaria un agua que cumpla con unos niveles establecidos de calidad..

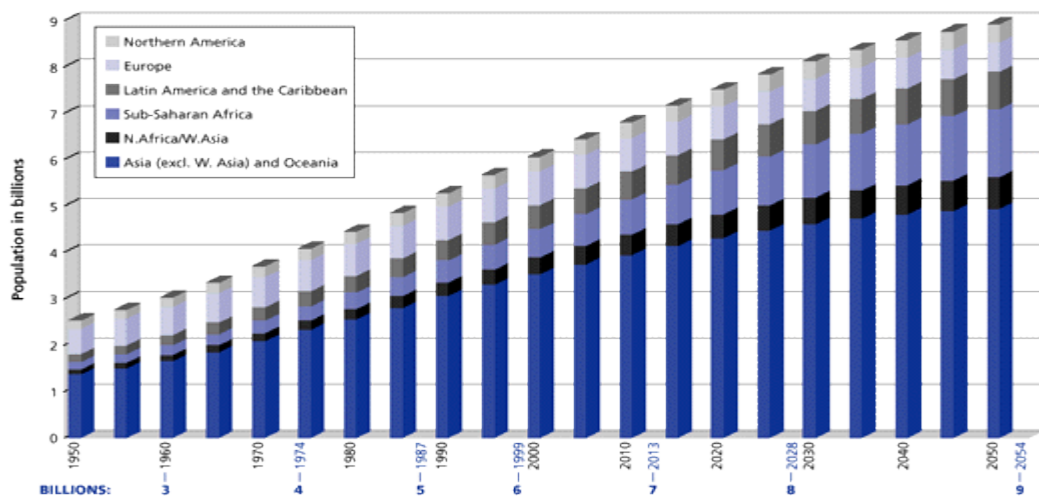
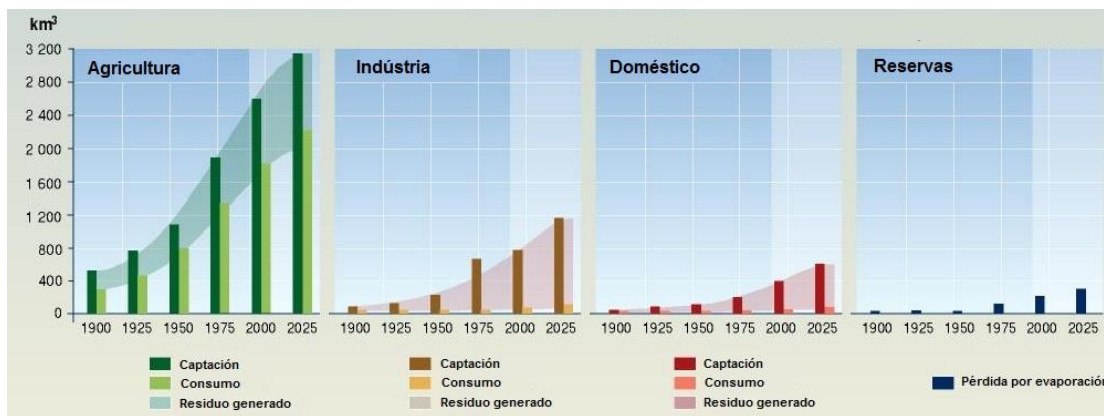


Figura 3.1 Evolución de la población mundial según zonas.[University of Michigan's Global Change Program (2013)]

Un tercer motivo de la creciente demanda de agua es el desarrollo de la industria, y a consecuencia, su uso como fluido de proceso y de limpieza y la generación de electricidad, la cual también requiere grandes cantidades de agua, cubriendo los picos de demanda mediante hidroturbinas localizadas en pesas artificiales. Los consumo totales de agua según el sector vienen recogidos en la Figura 3.2



Source: Igor A. Shiklomanov, State Hydrological Institute (SHI, St. Petersburg) and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation (UNESCO, Paris), 1999

Figura 3.2 Consumos recientes y previsión, según el sector de consumo. [UNESCO (1999)]

Otro factor a tener en cuenta es la concentración de la población en núcleos urbanos cada vez más grandes, tal y como se aprecia en mapa de densidad de población de la Figura 3.3, La necesidad de proporcionar un flujo de agua elevado para un territorio pequeño implica a menudo la sobreexplotación de recursos hídricos (tanto superficiales como subterráneos y/o marítimos), a escala local.

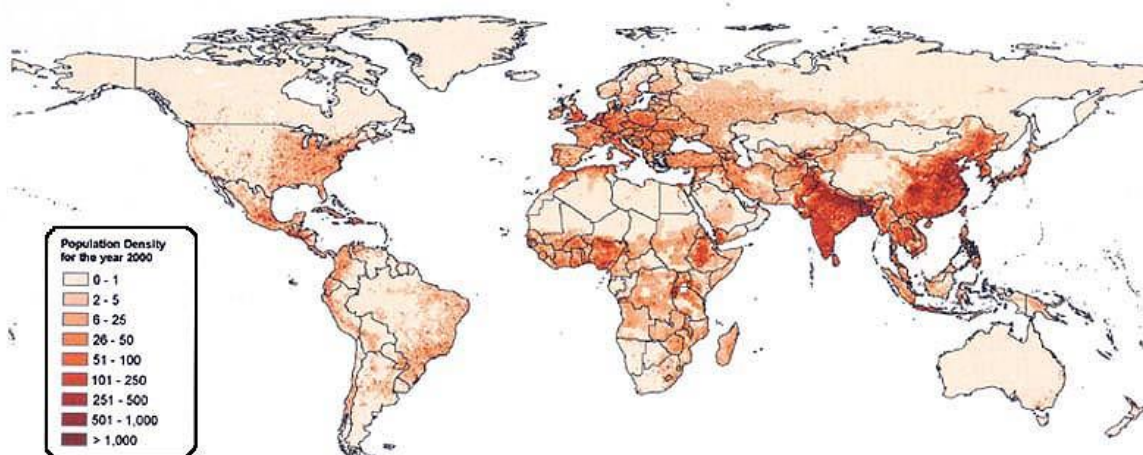


Figura 3.3 Densidad de población en el mundo. [Center for International Earth Science Information Network (CIESIN) (2013)]

En la sobreexplotación de los acuíferos costeros para cubrir demanda, se pueden producir efectos tales como los representados en la Figura 3.4, donde se aprecia cómo el agua de mar avanza su frente ante la evacuación de agua dulce hacia la superficie, o en la Figura 3.5, donde el agua extraída

tiene un alto contenido en sales (salobre) por estar contenida en trampas geológicas de materiales solubles.

Un factor a tener en cuenta, derivado del anterior, es la necesidad de controlar el contenido en sales del agua de riego. En caso contrario, se puede alterar sensiblemente la composición salina del suelo, variando las especies presentes o su cantidad, provocando empobrecimiento o saturación según el caso, con lo que afecta a medio-largo plazo [Mujeriego,1990].

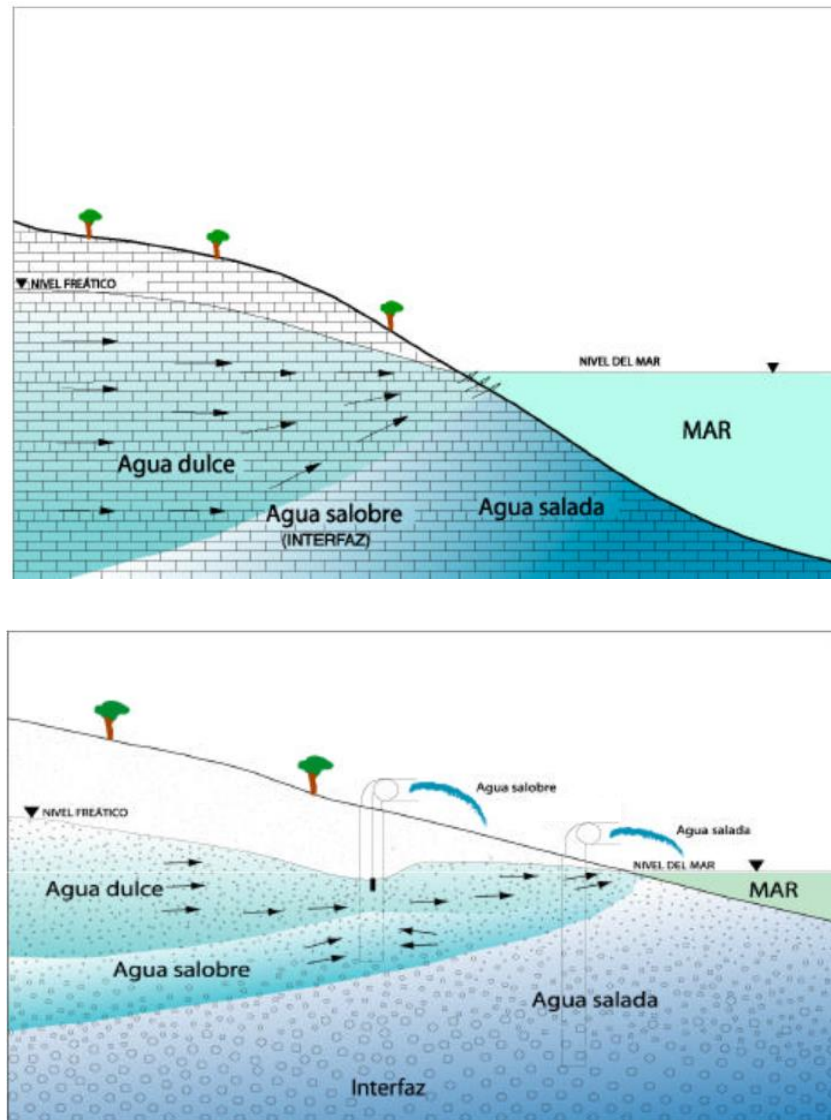


Figura 3.4 Sobreexplotación de un acuífero. [López et al., 2013]

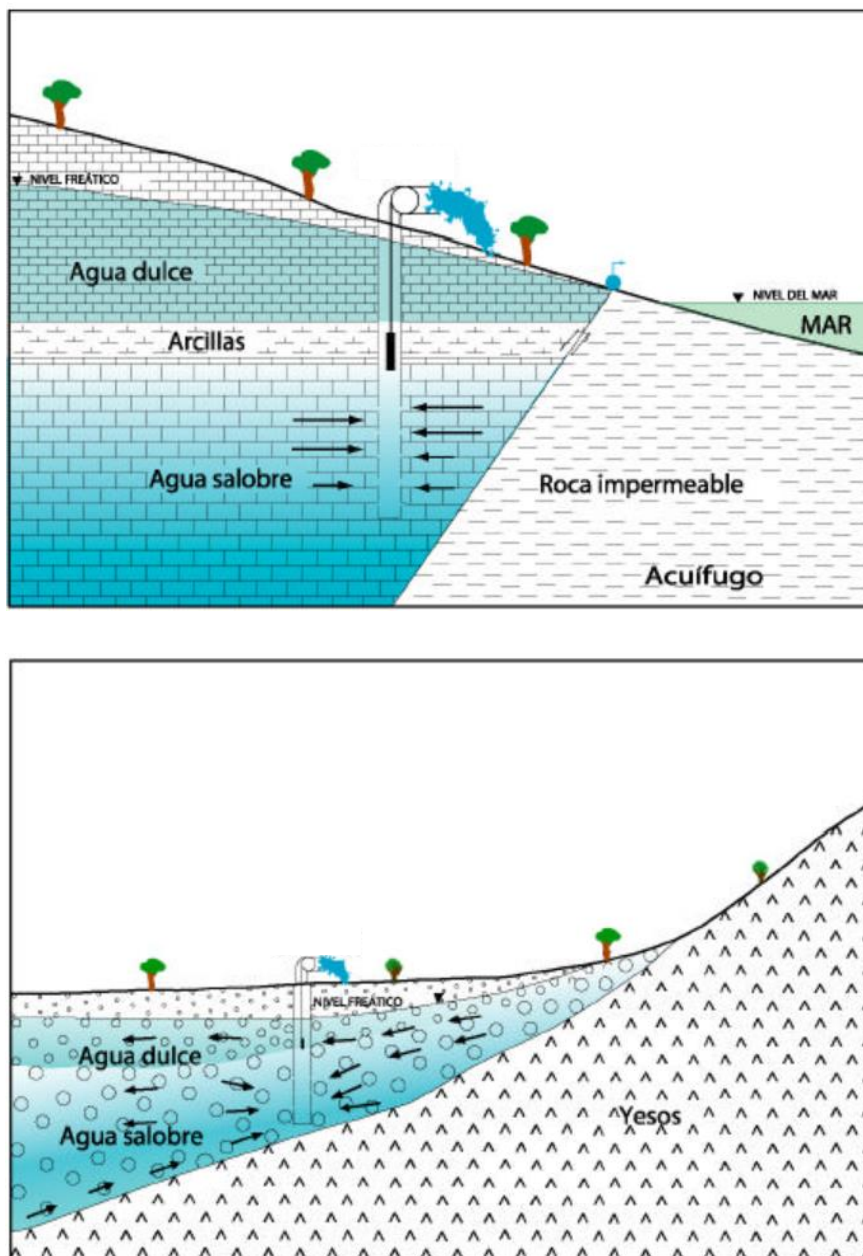


Figura 3.5 Acuíferos salobres. [López et al., 2013]

En algunos casos llegan a producirse situaciones de sobreexplotación, las cuales causan a largo plazo un impacto negativo en el medio ambiente por la privación de recursos hídricos para la vida vegetal y animal, o su contaminación con productos que antes no estaban presentes. Se producen estos impactos por el uso de fertilizantes y pesticidas, los cuales se abren paso hacia las aguas subterráneas arrastradas por la lluvia.

Otra medida para cubrir la demanda de agua en núcleos de elevada población es su transporte desde otras zonas con menor consumo o una disponibilidad más alta. Un ejemplo de este caso sería la canalización de agua desde un río caudaloso, o una presa artificial, hacia una zona poblada o de cultivos latifundistas.

Otro factor influyente es el estilo de vida de la población. En los núcleos urbanos más avanzados social y/o tecnológicamente, se hace notable una gran diferencia en el consumo de agua por habitante, siendo mayor el de la persona con una calidad de vida mejor, salvo en el caso de que se trate de algún país con tradición de sequía, en cuyo caso a pesar de tener un estilo de vida de calidad alta, su consumo es menor, como se observa en la Figura 3.6.

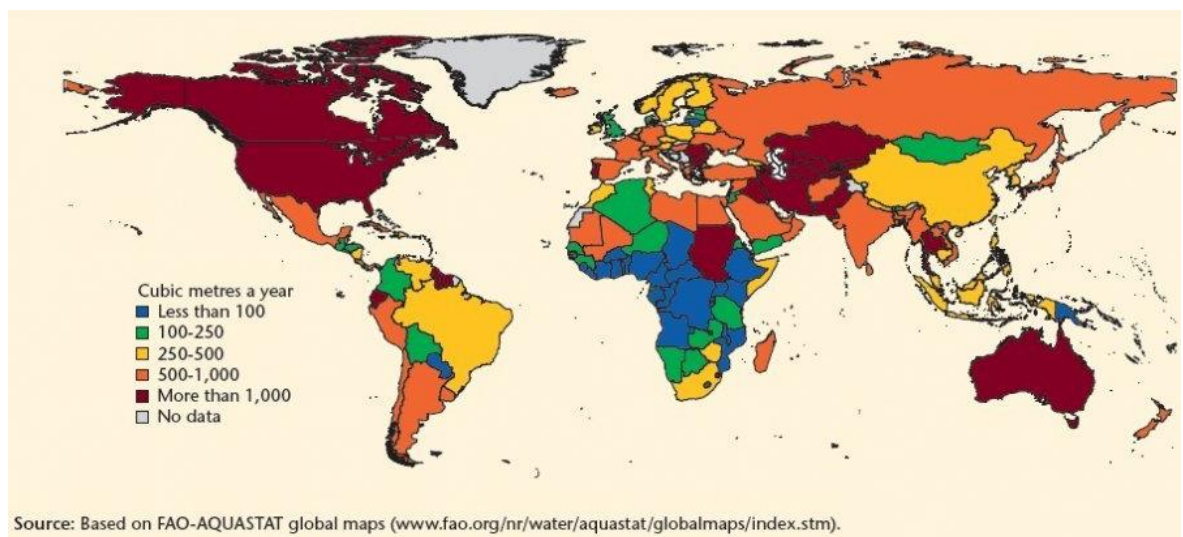


Figura 3.6 Consumo de agua per cápita.

Puesto que el agua tratada se distribuye a la población, se debe controlar el proceso de potabilizado, estudiando los componentes presentes antes y después del tratamiento y su influencia en el consumo continuado.

Para ello, se ejerce un estricto control sobre qué componentes y en qué cantidad deben estar, como máximo o como mínimo, en el agua que sale al abrir el grifo. En consonancia con el control de especies presentes en solución y/o dispersión, se potencian líneas de investigación enfocadas a la eliminación de determinados componentes perjudiciales para la salud en el agua que se suministra a la red urbana.

Por otro lado, no todo el contenido de las aguas no potables son residuos. Hay sales en disolución que, recuperándolas, se pueden utilizar como materia prima en síntesis de otros materiales o elementos que nos puedan ser útiles.

3.1. Componentes mayoritarios no deseables en aguas salobres

El agua de la que se parte para la obtención de potable puede tener contenidos en solución y dispersión muy variados.

Salinidad

La salinidad es el contenido general en sales que contiene el agua disuelta en ella. Respecto este parámetro, se clasifica el agua según agua dulce, agua salobre, agua salada o de mar y salmuera.

Su distinción se fija con los límites mencionados a continuación:

Tipo	Porcentaje (%)	Concentración (ppm)
Agua Dulce	<0.1 %	< 1000 ppm
Agua Salobre	0.1 – 1.5 %	1000 – 15000 ppm
Agua de Mar	1.5 – 4 %	15000 – 40000 ppm
Salmuera	4 – 30+ %	40000 – 300000+ ppm

Tabla 3.1 Clasificación del agua según su TDS, Sólidos Disueltos Totales. [Pure Water Products (2013)]

Su medición a tiempo real se realiza mediante conductimetría, midiendo el paso de electricidad entre dos puntos. La unidad de cuantificación es S/m, pero debido a que los valores con los que se trabaja son notablemente más altos, se utiliza mS/cm o $\mu\text{S}/\text{cm}$, 10 veces y 10^4 veces mayor, respectivamente, que la medida del Sistema Internacional.

Para realizar la conversión de conductimetría a TDS se utiliza la siguiente expresión:

$$TDS \text{ (mg/l)} = 0.5 \times 1000 \times \text{Conductividad (mS/cm)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Compuestos inorgánicos

Aparte de controlar el contenido total en sales, también se debe tener en cuenta qué sales están presentes y en qué concentraciones, ya que su consumo continuado podría afectar de forma negativa en la salud de los consumidores.

Para mantener un control, se fijan unas cantidades máximas que puede contener el agua y unos valores indicadores de calidad. El organismo encargado de ello suele ser el gobierno del país o algún otro organismo dirigente, especificadas en el apartado 3.2.

Fosfatos

En la Figura 3.7 se muestra el ciclo natural del fósforo:

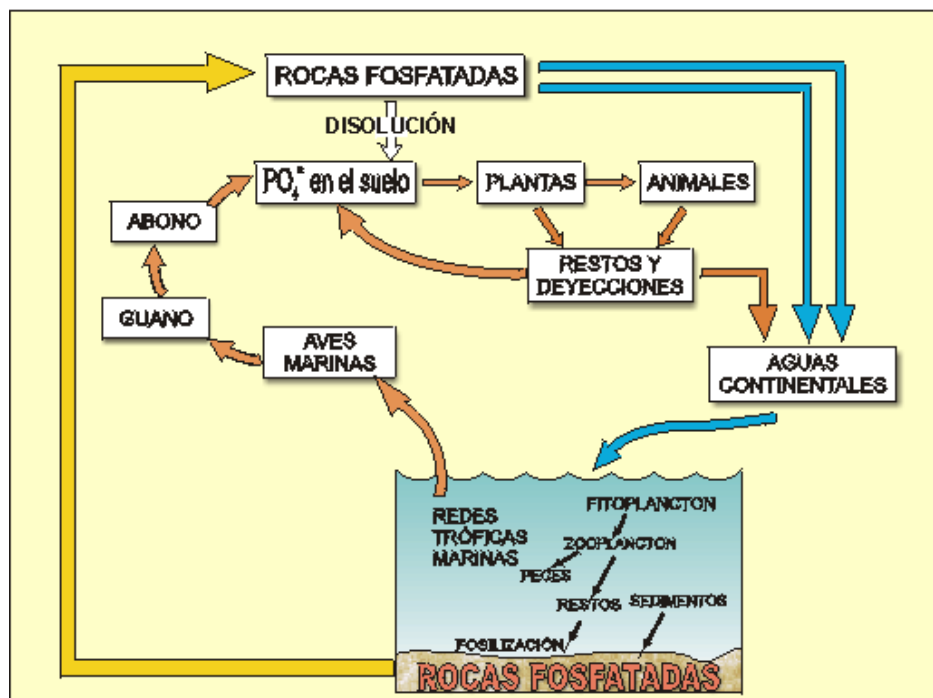


Figura 3.7 Ciclo del Fósforo. [Lenntech (1998-2013)]

El fosfato es un ión necesario para la vida, ya que forma parte de muchas moléculas que intervienen en los procesos químicos característicos de ésta y en elementos estructurales de los organismos. Por ese motivo, sería apropiado perfeccionar una técnica de recuperación rentable ya que actualmente se extrae de reservas terrestres, pero son finitas.

El fósforo está contenido en la tierra, pero con el tiempo las plantas acaban consumiéndolo para subsistir formando su ATP (adenosina tri-fosfato), la molécula encargada de almacenar energía en las células, o es arrastrado por las lluvias hacia acuíferos subterráneos o hacia el mar.

Las plantas utilizan el fósforo presente en la tierra, absorbiéndolo en solución en el agua de riego en forma de alguno de sus iones, dependiendo del pH del suelo. Más tarde, ese fósforo es transmitido a la cadena de seres vivos que se alimentan de plantas o de animales herbívoros para ser devuelto a la tierra con la defunción de éstos.

El fósforo arrastrado al mar pasa al organismo de seres vivos acuáticos, que luego acabará en el fondo marino, o a depredadores voladores que devuelven parte en forma de deposiciones o de su cuerpo cuando mueren. Otra parte sedimenta en forma de sales, o con más restos de seres vivos, en el fondo marino.

El ciclo del fósforo es lento, y la producción de alimentos requiere de él para el sustento de la población. Es uno de los elementos esenciales de cualquier fertilizante, en forma de sales que lo contengan, y su obtención pasa por la explotación de yacimientos mineros. Para cubrir una demanda cada vez mayor, se estudian nuevas vías de recuperación enfocadas a la extracción de las sales que lo contengan de aguas, o a la concentración en solución para su posterior uso.

Una problemática asociada a la alta concentración de fosfatos en solución, sobretudo en ecosistemas como ríos y lagos, es la proliferación masiva de organismos fotosintéticos acuáticos (eutrofización), provocando un enturbiamiento y coloración del agua, y disminuyendo su calidad y aptitud para el consumo humano, así como un problema para la vida animal acuática por falta de iluminación.

La cantidad de fosfatos se suele indicar como mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg de P de la molécula de PO_4 por l de agua) o bien en mg/l PO_4 (mg PO_4 por l de agua). La relación entre ambos es:

$$1 \text{ mg/l } \text{PO}_4\text{-P} = 3,06 \text{ mg/l } \text{PO}_4$$

Las concentraciones críticas para una eutrofización incipiente se encuentran entre 0,1-0,2 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ en el agua corriente y entre 0,005-0,01 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ en aguas tranquilas. Derivado de la proliferación masiva, al morir las algas y demás microorganismos, se inicia un proceso de descomposición que consume todo el oxígeno (en caso de aguas sin renovación notable) e imposibilita la habitabilidad para otros organismos acuáticos, aparte de generar enturbiamiento y malos olores.

Su acumulación en demasía en reservas de agua procede de diferentes orígenes, entre los que se cuentan los detergentes, los restos orgánicos, las filtraciones de fertilizantes de campos de cultivo y vertederos a los acuíferos, y por otro lado la aportación natural por disolución de rocas fosfáticas por acción de la lluvia.

Carbonatos

El carbono es el elemento base de la vida, formando parte de casi la totalidad de moléculas de organismos vivos.

Puede presentarse en forma de cadenas poliméricas o elementos más sencillos que forman parte, tanto de la estructura como de los procesos químicos internos, de un ser vivo. También está formando parte de forma inorgánica, componiendo elementos tanto ofensivos, defensivos o estructurales de los seres vivos, tales como caparazones o dientes, en forma de alguna de sus sales (carbonatos y derivados mayoritariamente).

Los restos de seres vivos aportan el carbono en ambas formas al suelo, pasando así a la formación de combustibles fósiles o mineralizando para formar roca, según su procedencia y localización geográfica.

De su fijación en forma de elementos sólidos o líquidos en el suelo o en los fondos marinos, se libera de nuevo a la atmósfera mediante la combustión de combustibles fósiles, debido a fenómenos volcánicos y como subproducto de la descomposición subterránea, en forma de dióxido de carbono (CO₂). Una pequeña parte también es liberada cuando en rocas calcáreas fluye agua y las ataca levemente por un pH ligeramente elevado.

Sumando el flujo de dióxido de carbono mencionado al generado por la respiración de los seres vivos, se obtiene un flujo de CO₂ gaseoso que es fijado de nuevo a estado sólido o líquido por organismos fotosintéticos.

La captación realizada por la fotosíntesis de organismos vegetales hace que a su vez lo transmitan a seres de mayor tamaño por la cadena trófica, y luego pasen de nuevo al suelo cuando mueren. Otra vía de fijación es su disolución en agua gracias al equilibrio entre las tres especies que forman el sistema del carbonato, mayormente en aguas oceánicas.



Indagando en la vía del equilibrio carbónico, se están investigando métodos para fijar CO₂ atmosférico en lechos oceánicos para así mitigar la liberación masiva por combustiones, probando la inyección a gran profundidad para su confinamiento por diferencia de densidad, o su solución en agua marina aportándolo en forma de hielo o por inyección en fase gaseosa a poca profundidad.

Otra tercera vía es gracias a la fijación que realizan algunos organismos, tanto vegetales como animales, en forma de carbonatos, para componer algún elemento de su organismo, fijando iones carbonato en solución del agua que ingieren.



Figura 3.8 Ciclo del carbono. [Lenntech (1998-2013)]

El carbonato es también uno de los responsables de la dureza del agua. Se suele expresar como mg/l de CaCO₃ o como grados franceses, teniendo en cuenta que 10 mg/l es igual que un grado francés (°F). Según el valor de sus concentraciones, las aguas se clasifican como:

Clasificación	Dureza (mg CaCO ₃ / l)
Blanda	0 – 100
Moderadamente dura	101 – 200
Dura	201 – 300
Muy dura	> 300

Tabla 3.2 Clasificación según dureza. [Hydrotec (2012)]

Un consumo continuado y prolongado de agua con alto contenido de carbonatos puede acabar con la formación de cálculos en órganos internos, mayormente en riñones, vejiga, hígado... mientras que un exceso de concentración en agua de consumo del ión carbonato genera problemas en instalaciones de todo tipo, formando depósitos que a la larga afectan al su funcionamiento

Por otro lado, su ausencia sería perjudicial para la red urbana de distribución de agua, debido a que una parte importante de ésta se haya compuesta de elementos de cobre y, en caso de darse una muy baja concentración de sales en solución, el propio agua atacaría al cobre en una reacción red-ox, provocando su solución en el propio agua y formado fugas en el canalizado. También se podría dar el caso de quedar en alguna casa antigua tuberías de plomo, con lo que un consumo de agua de red podría acabar con una intoxicación por plomo debido al mismo motivo.

3.2. Normativa del tratamiento de agua potable

En el caso de estudio, los límites vienen fijados por el Gobierno de España mediante el RD 140/2003 y el RD 1423/1982 publicado en el BOE del Gobierno de España, y por la Directiva Europea 98/83/CE.

Se presenta un pequeño resumen de los compuestos y sus cantidades en la Tabla 3.3

Compuesto	Valor paramétrico
Aluminio	200 µg/l
Amonio	0.5 mg/l
Cloro combinado residual	2.0 mg/l
Cloro libre residual	1.0 mg/l
Cloruro	250 mg/l
Hierro	200 µg/l
Manganeso	50 µg/l
Sodio	200 mg/l
Sulfato	250 mg/l
Fosfato (P2O5)	175 (400) µg/l
Carbonato	150 mg/l

Tabla 3.3 Contenidos máximos permitidos en aguas de consumo

La directiva EU 91/271/CEE, en vista del peligro potencial para las aguas superficiales, especifica unos valores límite para el vertido de aguas con compuestos de fosfato a las aguas entrantes a una E.D.A.R. (Estación de Depuración de Aguas Residuales): 2 mg/l fósforo total (10.000 – 100.000 h-e) o 1 mg/l fósforo total (> 100.000 h-e).

La Organización Mundial de Salud, OMS, ha adoptado como concentración máxima deseable 100 mg/l de CaCO₃ y como concentración máxima admisible 500 mg/l en el agua de consumo humano,

aunque la reglamentación técnico-sanitaria española establece como valor orientador de calidad un contenido en calcio de 100 mg/l y como límite máximo tolerable 200 mg/l.

Como parámetros indicadores de calidad para consumo humano, paralelamente al contenido de todos estos componentes, se fijan también unos valores indicadores cualitativos del propia agua, recogidos en la Tabla 3.4

Parámetro	Valor
Color	15 mg/l Pt/Co
Olor	3 a 25 °C (índice de dilución)
Oxidabilidad	5.0 mg O ₂ /l
Conductividad	2500 µS/cm
pH mínimo	6.5
pH máximo	9.5
Sabor	3 a 25 °C (índice de dilución)
Turbidez (salida de distribuidor)	1 UNF
Turbidez (en red de distribución)	5 UNF

Tabla 3.4 Parámetros de calidad del agua

3.3. Aplicaciones de los procesos de nanofiltración en la eliminación de fosfatos y carbonatos

La nanofiltración se utiliza frecuentemente en la separación de iones, aprovechando la gran selectividad respecto determinados tipos de aniones, sobre todo los divalentes.

Una de las razones por las que se investiga y desarrolla la técnica de la nanofiltración es por su potencial en potabilización de agua. Actualmente, es utilizada en industrias que requieran la eliminación de contaminantes orgánicos de soluciones acuosas o en procesos en que se busque

recuperar componentes valorizable. Se espera que, en un futuro, pueda utilizarse también para desalar agua para consumo humano.

Otra de las razones por las que es deseable profundizar en el desarrollo de la nanofiltración es el posible ahorro de energía necesaria para su operación. Al requerir presiones más reducidas que la ósmosis inversa (valores alrededor de un 20-25%), el consumo de energía de impulsión disminuye, con lo que la hace más atractiva desde el punto de vista económico que las técnicas utilizadas actualmente.

Fosfatos

Los fosfatos se presentan en solución mayoritariamente en forma de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , siendo iones monovalentes y divalentes respectivamente. Debido al radio medio de su molécula, ambos iones presentan unas retenciones altas, de valores entre el 86% y el 97%, a pesar de ser un ion monovalente en uno de los casos. El grado de retención de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} por membranas de NF viene influenciado por varios factores como son el pH de trabajo, la concentración de solutos en la alimentación, la fuerza iónica o la presión de trabajo [Ballet et al., 2007].

Paralelamente, se comprueba un comportamiento muy similar trabajando con membranas diferentes aunque con misma tipología de carga superficial, confirmando que el ión monovalente de los fosfatos tiene un alto rechazo [Abidi et al., 2011].

En la línea de mejora de operación, se observa que los fosfatos (y otros iones negativos) reducen su paso a través de la membrana debido al aumento del pH de operación trabajando con membranas de carga superficial negativa [Rice et. al, 2011].

Otra opción valorada es el uso de membranas polielectrolíticas ultrafinas, buscando un mayor flujo de agua a través de la membrana y una selectividad mayor frente a los solutos. En el caso de fosfatos, se observa un rechazo de un 98% trabajando a pH 8.4 y un flujo de agua elevado utilizando membranas polielectrolíticas, frente a las que funcionan sin esta morfología con un rechazo de un 97% y un flujo de permeado la mitad de voluminoso. Se comprueba también como a pH inferiores se reduce la selectividad frente a solutos, llegando a valores de 86% a pH 5.6 [Hong et al., 2009].

De cara a reducir el impacto sobre el medio ambiente también se investiga la aplicación de la nanofiltración para la eliminación de fosfatos de aguas de uso minero o industrial, con el fin de evitar contaminación y empobrecimiento de recursos hídricos y, paralelamente, recuperar parte de ese fósforo para uso posterior.

Un ejemplo es un tratamiento de flotación por aire con posterior paso a través de una membrana de NF de las aguas procedentes de una explotación minera, donde se elimina el fosfato del agua de

salida en proporciones superiores al 95%, pudiendo ser reaprovechada de nuevo para limpiezas, y recuperación de parte del mineral [Al-Zoubi et al., 2012]

Otra aplicación de aguas con alta concentración de fosfato es su uso para la obtención de ácido fosfórico de baja concentración, cuyos usos son muy variados. Ejemplos de ello es su uso para síntesis de fertilizantes o su uso en reactores biológicos de depuradoras como fuente de fosfato para los microorganismos, cuyos fangos residuales puede ser tratado luego mediante NF, previo acondicionamiento, para recuperación de fosfato [Blöcher et. al, 2012].

Carbonatos

Al igual que el fosfato, el carbonato puede ser beneficioso o perjudicial según la concentración en que se halle en la solución.

Se debe regular su presencia en el agua de consumo, para que su concentración esté comprendida en un rango determinado. Se han realizado estudios sobre el tratamiento de la dureza temporal del agua, formada por la presencia de ion carbonato-bicarbonato , ajustando las concentraciones finales a los parámetros de consumo [Ghizellaoui et. al, 2005].

La dureza del agua también provoca incrustaciones en aparatos o canalizaciones. Esta propiedad puede ser aprovechada para eliminar su presencia, sometiendo a la solución de trabajo a un campo magnético durante cierto tiempo, previo a la fase de filtrado. A consecuencia, se produce la cristalización de las sales carbonatadas en la superficie de la membrana [Long et al., 2005]

También se ha utilizado la NF en el acondicionamiento de aguas subterráneas para su uso en fabricación de bebidas, ajustando la concentración de los componentes en solución regulados para consumo, entre los que se encuentra el ion carbonato y bicarbonato, y probando tratamientos previos de variación de pH [Schaep et al. 1998].

En pruebas realizadas variando las condiciones de trabajo y, concretamente el pH al cual se alimenta el sistema, se aprecia un aumento en el rechazo de los iones de la familia del carbonato, aumentando su resistencia al paso a medida que aumenta el pH, en las membranas NF90, NF270 y NF- [Zhu et al., 2007]

Con fin de reducir los costes energéticos de las separaciones, se han llevado a cabo investigaciones para reducir las presiones de trabajo cumpliendo con las especificaciones de niveles de concentración, llegando a eliminaciones de un 85% a un 95% trabajando a presiones entre 0.48 y 0.69 MPa [Watson et al., 1989].

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

La NF es un proceso relativamente nuevo en el ámbito de separaciones por diferenciales de presión. Para conocer mejor su funcionamiento es necesario realizar pruebas con diferentes componentes presentes en el agua para la elaboración de un modelo matemático predictivo, así se podrá prever el comportamiento que tendrá cada especie al pasar por el sistema y actuar en consecuencia para obtener los parámetros deseados de operación.

Existen modelos de cálculo de rechazo para los procesos de NF, pero en ninguno de ellos se tiene en cuenta la influencia simultánea de los efectos eléctricos de las cargas de los iones, la permeabilidad de la membrana y el gradiente de concentración. Por ese motivo es necesario estudiar un modelo que se ajuste mejor a los resultados observados y explicar comportamientos que, a priori, podrían parecer anómalos.

4.1. Mecanismos de transporte en membranas de nanofiltración

En la descripción teórica del transporte a través de membranas de NF, típicamente se contemplan dos mecanismos básicos:

El **modelo de poros-flujo**, que considera que tiene lugar un transporte de iones por flujo convectivo impulsado a presión a través de los poros existentes en la membrana, siendo el diámetro de los poros la variable indicadora del comportamiento, ya que la retención se producirá en función del tamaño de partícula. Debido a que dicho modelo no tiene en cuenta los fenómenos eléctricos y químicos, se deben añadir parámetros de ajuste para obtener una mayor exactitud, hecho que dificulta el cálculo inverso para obtener parámetros experimentales.

El **modelo de solución-difusión**, que considera que el transporte tiene lugar por disolución de las especies permeables en el material de la membrana y posterior difusión a través de ella bajo la acción de un gradiente de concentración. Las especies transportadas se separan debido a diferencias de solubilidad en el material de la membrana y a la velocidad de paso a través de ella. Se ha comprobado que este modelo resulta más exacto cuando se trabaja a escala de moléculas simples o iones, ya que ganan importancia las interacciones eléctricas y de difusión. [Bason et al., 2009; Bason et al., 2010]

Ambos mecanismos vienen esquematizados en la Figura 4.1:

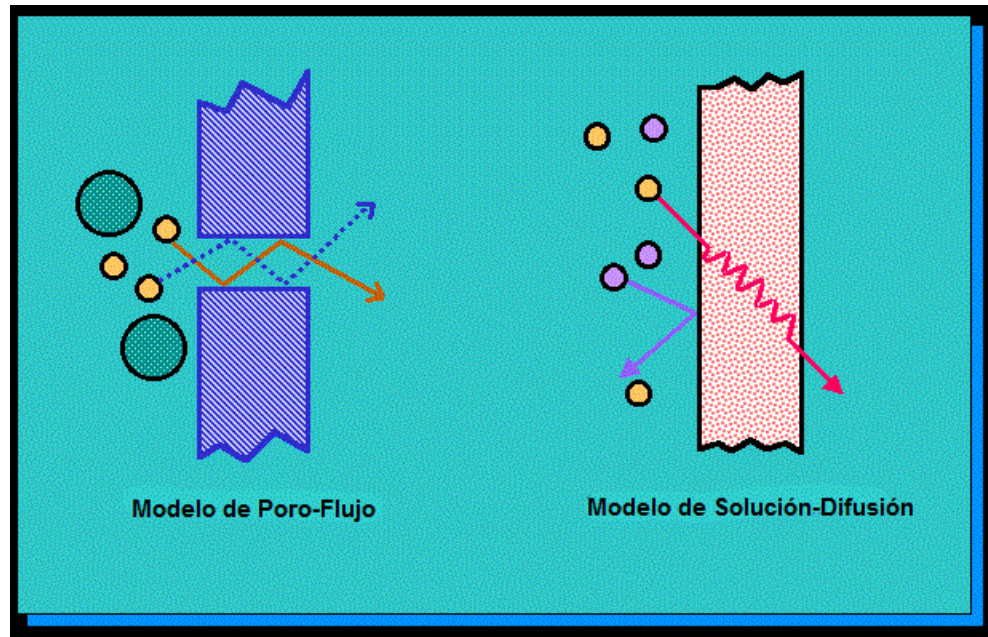


Figura 4.1 Descripción de los mecanismos de transporte molecular a través de membranas.

El modelo de poro-flujo es el más utilizado para describir los flujos en capilares o membranas de porosidad media y se basa en el flujo convectivo impulsado por presión. La ecuación básica que explica este transporte es la Ley de Darcy:

$$J_i = -K' \cdot c_i \cdot \frac{dp}{dx} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

J_i es el flujo del componente "i" transferido a través de la membrana (mol/s)

dp/dx es el gradiente de presión existente en un poro medio (Pa/m)

c_i es la concentración del componente "i" en el medio (mol/m³)

K' es la permeabilidad hidráulica de la membrana (función del tamaño y tortuosidad de los poros así como del cualquier resistencia presente en la membrana) (m²)

La base del modelo solución-difusión es la difusión en sí, proceso por el cual la materia es transportada a través del sistema mediante un gradiente de concentración (desde la región más concentrada hasta la de menor concentración). En la práctica es un proceso lento, pero si se utilizan

membranas muy finas se crea un gradiente de concentración con el que se puede desarrollar un flujo transversal útil. La difusión de una especie a través de un medio viene descrita por la Ley de Fick:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde:

dc_i/dx es el gradiente de concentración del componente "i" (mol/m^4)

D_i es el coeficiente de difusión y mide la movilidad de los iones individualmente a través de un medio (cm^2/s). El signo negativo se incluye para indicar que el sentido de la difusión es contrario al gradiente de concentración.

Cada proceso de separación de membrana tiene un tamaño nominal de diámetro de poro distinto y, según éste, se le ajusta mejor uno u otro modelo tal como se muestra en la Figura 4.2 . Para tamaños superiores a 70 \AA , la relación de tamaño entre el soluto (o la materia en suspensión) frente al tamaño de los poros que permiten el paso a través de la membrana es varios órdenes de magnitud más pequeño, con lo que el tamaño de estos es despreciable frente al criterio de selección de la membrana de trabajo. Como ejemplos de este tipo de membranas se consideran las de microfiltración ($1000 \text{ \AA} - 10 \mu\text{m}$) y las de ultrafiltración ($40 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$).

En el caso contrario, cuando el radio iónico o molecular está por debajo de los 70 \AA , la relación de tamaño antes mencionada se reduce, con lo que los efectos físicos, químicos y eléctricos se acentúan, provocando que los datos calculados se aproximan más a los experimentales si se utiliza un modelo que tenga en cuenta estos fenómenos, tal y como sucede en el caso de la ósmosis inversa y la nanofiltración.

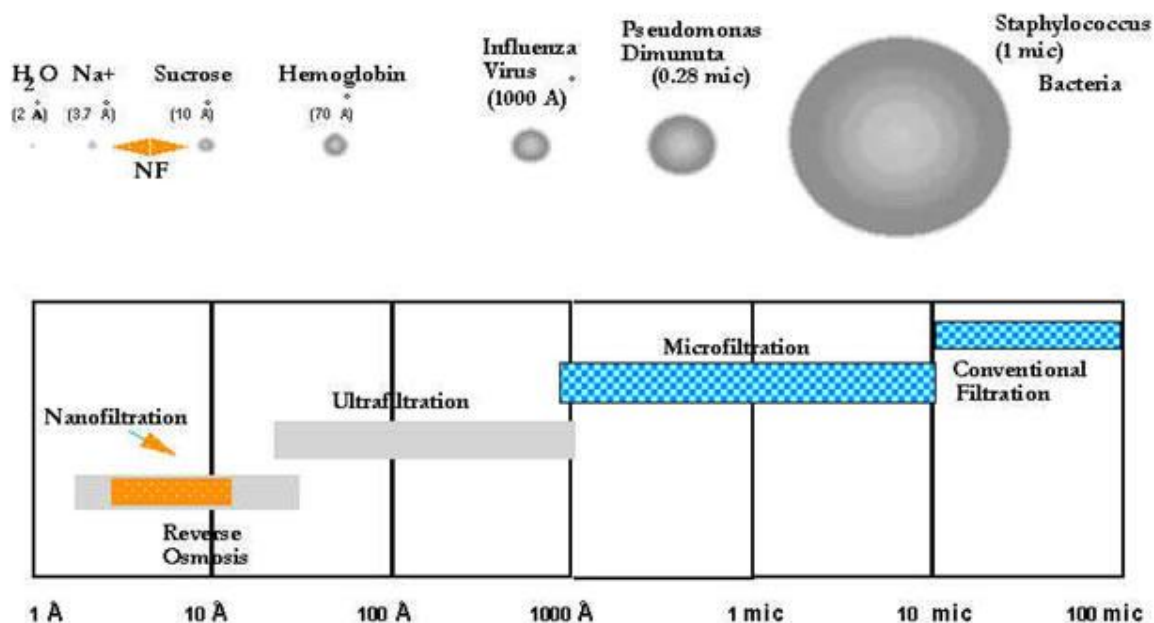


Figura 4.2: Representación esquemática del tamaño nominal del poro y el modelo teórico para los principales procesos de membrana

Normalmente, los flujos convectivos en membranas a presión son comparables a los obtenidos con membranas de difusión. La diferencia entre los mecanismos radica en el radio iónico o molecular relativo y la permanencia de los poros, los cuales van cambiando de posición y tamaño debido a la reptación de las cadenas de polímero que componen la capa activa de la membrana, con lo que el fenómeno sucedido se asemejaría más a una solución-difusión (Fick), que al modelo de poro-flujo (Darcy) [Baker, 2004]

El modelo de solución-difusión es utilizado en la descripción de ósmosis inversa [Bódali et al., 2004; Hung et al., 2009] aunque también se ha usado para la modelización de nanofiltración [Zhao et al., 2005; Mukherjee et al., 2006; Al-Zoubi et al., 2007]. También se ha demostrado que el modelo de solución-difusión es mejor que el de poro-flujo para explicar la alta selectividad de sulfatos y cloruros típica de NF [Yaroshchuk et al., 2009].

Un fenómeno a tener en cuenta cuando se trabaja con procesos de separación basados en membranas es la **polarización por concentración**. Este hecho se produce cuando el disolvente atraviesa la membrana, dando lugar a un incremento de la concentración del soluto en el concentrado en la cara anterior de la membrana.

La secuencia de sucesos para la transferencia es la siguiente: cuando se aplica presión a una solución acuosa que contiene el soluto "i" a una concentración c_{if} , la membrana semipermeable permite el paso de agua dando un flujo J_i , pero no de soluto (o al menos parcialmente), el cual se acumulará en la capa de disolución adyacente a la membrana con una concentración c_i^m dando un perfil de concentración como el que muestra en la Figura 4.3. Esta capa de polarización, de grosor δ , presenta a su vez una resistencia (o permeabilidad) al flujo J_i que se suma a la resistencia propia de la membrana. La resistencia formada por campos eléctricos queda definida con la variable P_δ [Yaroshchuk, 2009]. El soluto difunde así a través de estas capas hasta llegar a la zona de salida, donde se producirá un segundo proceso de distribución y se llegará a una concentración final de soluto en el permeado c_{ip} [Kiran, 2009]. En la Figura 4.3 se muestra el perfil de concentraciones de soluto en los procesos de NF:

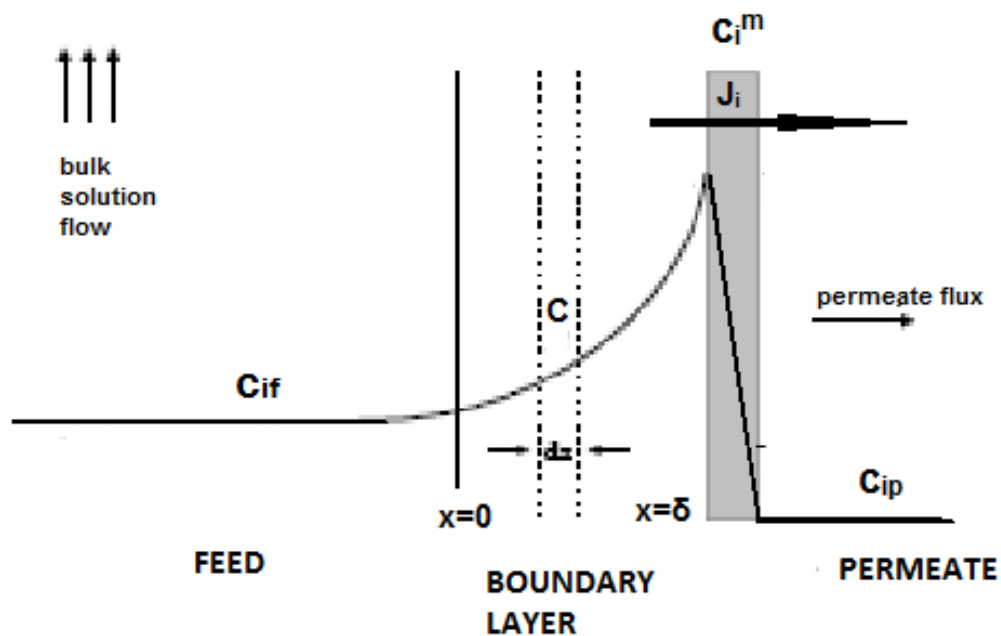


Figura 4.3 : Transferencia de masa en membranas de nanofiltración

La influencia de la hidrodinámica en la reducción de la resistencia de transporte en la interfase de la membrana es directa. Por tanto, la eficiencia de la membrana no depende exclusivamente de sus propiedades, sino también de las condiciones de operación del conjunto del sistema, así como de su diseño, ya que interesa distribuir el flujo en la interfase de la membrana para ayudar a disminuir el efecto de concentración por polarización [Pages N., 2010].

Para el mecanismo de transporte de especies cargadas se debe tener en cuenta el fenómeno de **exclusión de Donnan** si la superficie de la membrana tiene carga (membranas con carga superficial, intercambio iónico o electrodiálisis). En ese caso, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los de misma carga (co-iones) son repelidos. El fenómeno resulta en una distribución co/contra-iones en la superficie de la membrana causando un aumento en la selectividad soluto-disolvente. En la figura adjunta se puede observar dicho fenómeno:

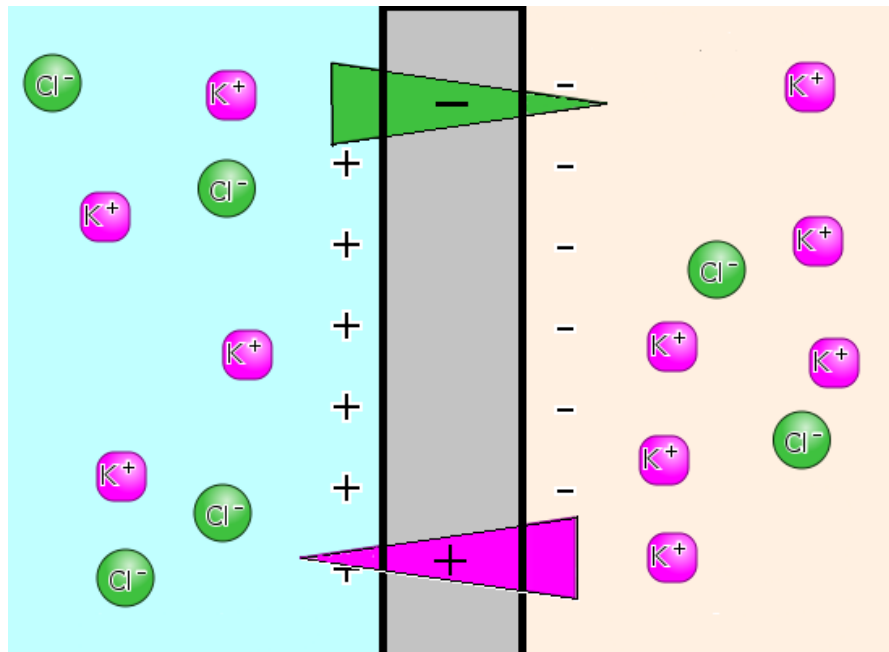


Figura 4.4 Representación del Efecto de Donnan

A pesar de ello, para mantener el **principio de electroneutralidad**, co y contra-iones deben difundir en proporción estequiométrica. Algunos iones tienen diámetros superiores al de corte de la membrana y/o su difusividad a través de ella es muy baja, sea por efectos químicos o eléctricos, con lo que otro ión presente en la disolución difunde otro ión (con el mismo tipo de carga y menos resistencia al paso), para mantener la neutralidad eléctrica. Para acabar, también se debe incluir el mecanismo de **exclusión dieléctrica** debido a la carga superficial de la membrana y al momento dipolar del agua. Las moléculas de agua muestran una polarización dentro de los poros que provoca una disminución de la constante dieléctrica, desfavoreciendo la entrada de soluto con carga. A pesar de ello, en condiciones en que dicha constante sea igual a la del agua, se produce un cambio en la energía libre electrostática del ión al ser transferido del seno de la solución al poro, dando lugar a su

exclusión [Glueckauf E., 1976]. Este comportamiento se ilustra mejor con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.:**

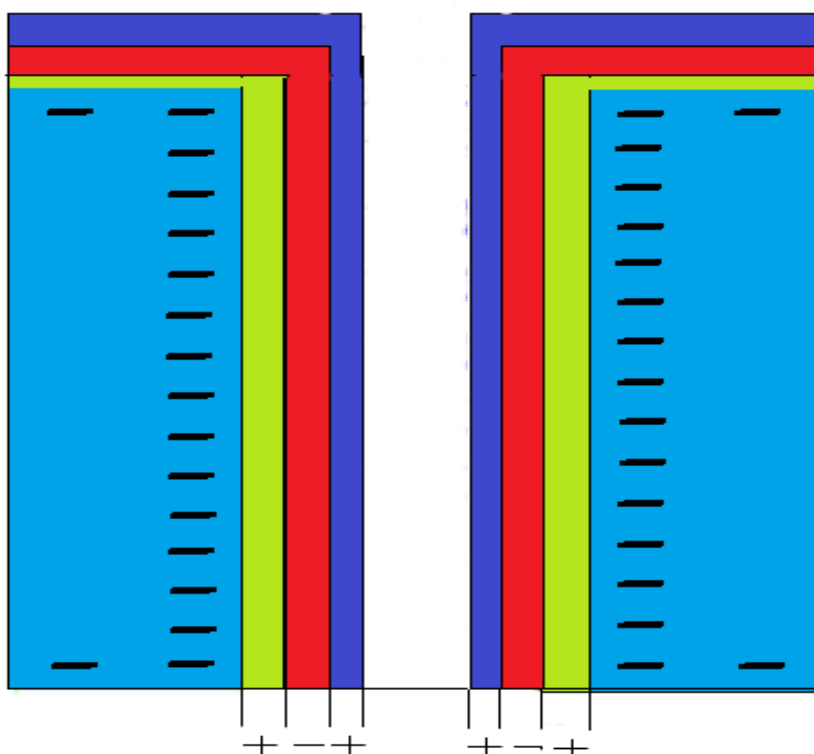


Figura 4.5 Disposición en el fenómeno de exclusión dieléctrica

Según la teoría de exclusión eléctrica, se sabe que el agua, al estar influenciada por un campo eléctrico, actúa de forma diferente que bajo condiciones normales. Dada esta situación, el poro adquiere propiedades similares a un disolvente hidrofóbico (disminución de la constante dieléctrica) haciendo que la entrada de un ión en el poro requiriese la aportación de una energía de solvatación para deshacerse el agua que lo acompaña [Pagès N., 2010]. Por ser el SDFM el modelo utilizado en este estudio, a continuación se describirá solamente este modelo.

4.2. Modelos utilizados en procesos de nanofiltración

A lo largo de los años se han ido desarrollando modelos que describan el comportamiento de los solutos frente a membranas poliméricas. De entre todos se debe poner atención a los basados en la ecuación de Nernst - Planck ampliada (ENP) para describir el transporte intramembrana, como el llamado Solution-Diffusion-Film Model (SDFM).

Solution-Diffusion-Film Model (SDFM)

El modelo SDFM es el resultado de completar el Solution Diffusion Model (SDM) con el modelo de película (o film) adyacente a la membrana (capa de concentración-polarización) descrita anteriormente e ilustrada en la Figura 4.3. y considerando los fenómenos de solución, difusión, influencia eléctrica y concentración de polarización [Yaroshchuk et al., 2009].

El principio en el que se basa este modelo es la asunción de que no existe convección de acoplamiento entre la transferencia de soluto a través de la membrana y el flujo volumétrico. El soluto solo se transfiere mediante difusión siguiendo la ecuación:

$$J_s = J_v c''_s = P_s (c_s^{(m)} - c''_s) \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde

J_v : flujo volumétrico transmembrana (m/s)

c''_s : concentración de la sal dominante en el permeado (mol/m³)

$P_s = D_s/L$: permeabilidad de difusión de la sal dominante a través de la membrana (m/s)

$c_s^{(m)}$: concentración de la sal dominante en la superficie de la membrana (mol/m³)

D_s : coeficiente efectivo de difusión de la sal dominante en la membrana (m²/s)

L : espesor de la membrana (m)

Operando con la ecuación anterior se obtiene la siguiente, describiendo el rechazo de soluto dominante de forma intrínseca [Yaroshchuk, 2009].:

$$R_{int} = 1 - \frac{c''_s}{c_s^{(m)}} = \frac{\frac{J_v}{P_s}}{1 + \frac{J_v}{P_s}} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

E introduciendo el factor de la concentración de polarización

$$\beta = \frac{P_m}{P_\delta} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

se obtiene:

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_s''}{c_s'} = \frac{\frac{Jv}{P_s} \exp\left(-\frac{Jv}{P_s \delta}\right)}{1 + \frac{Jv}{P_s} \exp\left(-\frac{Jv}{P_s \delta}\right)} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Con R_{obs} siendo la eliminación observable debida a la membrana y a la capa límite fija de polarización [Yaroshchuk, 2009].

Para proceder correctamente, se debe utilizar el rechazo de la sal dominante para obtener la permeabilidad de la membrana a la sal dominante y el espesor de la capa no agitada $\left(\delta = \frac{D_s^{\delta}}{P_s}\right)$.

mediante la $R_{obs} = 1 - \frac{c_s''}{c_s'} = \frac{\frac{Jv}{P_s} \exp\left(-\frac{Jv}{P_s \delta}\right)}{1 + \frac{Jv}{P_s} \exp\left(-\frac{Jv}{P_s \delta}\right)}$ Ecuación 4.6

Obtenidos los rechazos observables de los iones que contienen las sales dominante y traza, se

introducen en la $R_{int} = 1 - \frac{c_s''}{c_s^{(m)}} = \frac{\frac{Jv}{P_s}}{1 + \frac{Jv}{P_s}}$ Ecuación 4.4 junto a los

coeficientes de difusión de los diferentes iones (obtenidos de bibliografía) para obtener el valor del rechazo intrínseco.

En el seno de la capa de polarización se forman gradientes de concentración de la sal dominante. Debido a las diferencias en la difusividad de los iones se forman campos eléctricos, los cuales actúan sobre los iones traza, dando así información sobre el acople eléctrico en la capa de polarización debido a la sal dominante. Todo lo expuesto se resume en la Ecuación 4.7:

$$\frac{c_t^{(m)}}{c_t'} = \exp(Pe_t) \left[1 + R_s^{(obs)} (\exp(Pe_s) - 1) \right]^{Z_t \theta \delta} \cdot \left[1 - (1 - R_t^{(obs)}) \int_{\exp(-Pe_t)}^1 \frac{dy}{\left[1 + R_s^{(obs)} (y^{-\alpha} - 1) \right]^{Z_t \theta \delta}} \right]$$

Ecuación 4.7

Donde

$Pe_{s,t} = J_v \frac{\delta}{D_{s,t}^\delta}$: número de Peclet de las sales dominante y traza

$D_s^\delta = \frac{(Z_+ - Z_-)D_+ D_-}{Z_+ D_+ - Z_- D_-}$: coeficiente de difusión de la sal dominante en la capa no agitada (m^2/s)

$D_{+/-}$: coeficientes de difusión de cationes y aniones (m^2/s)

$Z_{+/-}$: carga de los iones

D_t^δ : coeficiente de difusión de la traza en la capa no agitada (m^2/s)

$$\theta^\delta = \frac{D_+ - D_-}{Z_+ D_+ - Z_- D_-}$$

$$\alpha = \frac{D_t^\delta}{D_s^\delta}$$

c_t'' : concentración de la traza en el permeado (mol/m^3)

En el caso particular de una única sal dominante e iones traza, gracias a este modelo la transmisión recíproca intrínseca de una traza (f_t) se puede representar como una función de la transmisión recíproca de la sal dominante (f_s):

$$f_t = (f_s)^b + K \left(\frac{f_s - (f_s)^b}{1 - b} \right) \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Siendo

$f_{s,t} = \frac{c_{s,t}^{(m)}}{c_{s,t}''} = \frac{1}{1 - R_{s,t}}$: transmisiones recíprocas intrínsecas de las sales dominante y traza

$$b = Z_t \theta_m$$

$$K = \frac{D_s}{D_t}$$

Hecho esto, se aprecia en la $f_t = (f_s)^b + K \left(\frac{f_s - (f_s)^b}{1 - b} \right)$ Ecuación 4.8 que los datos experimentales sólo dependen de los parámetros b y K .

Para concluir, las permeabilidades de los iones a la membrana se estiman mediante:

$$P_{\pm} = \frac{P_s}{1 - \left(\frac{z_{\pm}}{z_t}\right)b} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

$$P_t = \frac{P_s}{K} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

Con

P_{\pm} : permeabilidades de la membrana a los iones de la sal dominante (m/s)

P_t : permeabilidad de la membrana a los iones traza (m/s) [Yaroshchuk et al, 2011]

5. Metodología experimental de estudio del rechazo de especies iónicas mediante módulos de membrana plana

Se presentan ahora los procedimientos y el equipo utilizados durante la realización de las pruebas en el laboratorio.

5.1. Planta piloto de laboratorio de membrana plana

El módulo de NF se alimentó con 25 litros de solución contenida en un tanque de metacrilato de 30 litros aproximadamente con un refrigerador, impulsando el fluido con una bomba volumétrica a través de unas conducciones de acero inoxidable hacia el módulo de membrana. Se obtienen dos corrientes: un flujo de concentrado, que tras pasar por un filtro de cartucho es retornado al tanque de alimentación; y un flujo de permeado, el cual es muestreado y analizado mediante 2 electrodos (temperatura y pH) y retornado al tanque de alimentación. Se puede observar el montaje y el esquema de funcionamiento en las figuras adjuntas más abajo:



Figura 5.1 Planta piloto

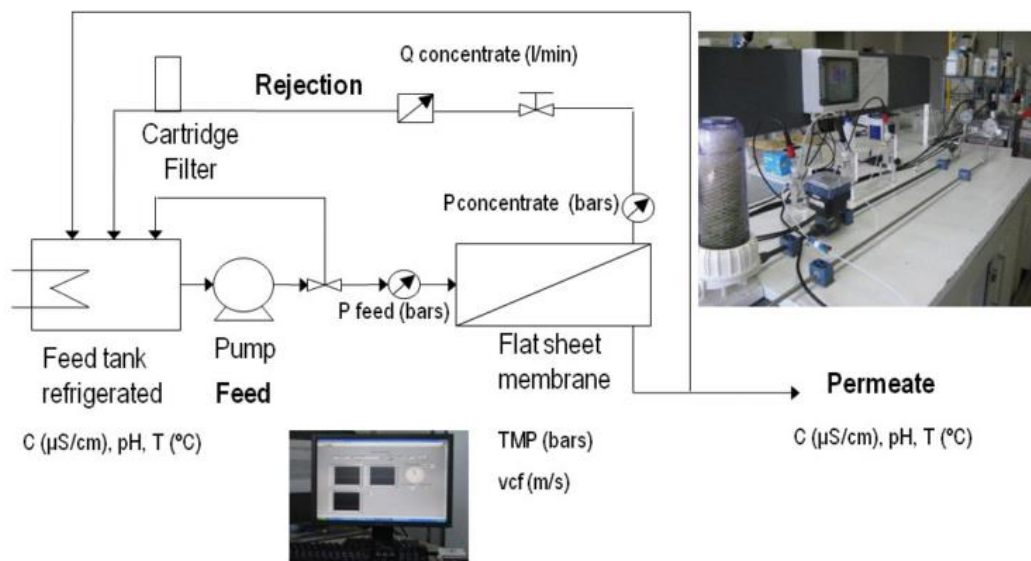


Figura 5.2 Esquema de funcionamiento

Al retornar los dos flujos obtenidos al tanque de alimentación (modo recirculación), las concentraciones de los iones en solución salina se mantienen relativamente constantes a lo largo de toda la prueba.

Las variables de proceso se controlan y monitorizan mediante los siguientes elementos:

- 2 electrodos para medir inline:
 - o Temperatura
 - o pH
- 2 válvulas para regular presión y caudal del circuito:
 - o Válvula reguladora de by-pass a la salida de la bomba, cuyo cierre aumenta presión y caudal y a la inversa si se abre.
 - o Válvula de aguja a la salida del módulo de membrana, en la conducción de concentrado, cuyo cierre disminuye caudal y aumenta presión y a la inversa si se abre.
- 3 manómetros que indican la presión en puntos específicos del recorrido de la vena líquida:
 - o Salida de la bomba
 - o Entrada al módulo
 - o Salida de concentrado del módulo

- 2 sensores de presión a la entrada y a la salida del módulo
- 1 caudalímetro en la corriente de retorno de concentrado

Los dos últimos elementos están conectados a un ordenador, el cual permite visualizar los datos que recogen los sensores y almacenar la información obtenida para su posterior tratamiento mediante el programa informático Labview.

El módulo de membranas de NF, fabricado por General Electric, consta de dos partes:

La primera de ellas consistente en la unidad que contiene en su interior la membrana de NF, sus complementos y los conductos por donde circula el fluido de trabajo. Esta unidad consta de dos mitades para permitir su apertura y el recambio de la membrana si es necesario.

La segunda de ellas es un armazón metálico que contiene la unidad descrita y evita que se abra debido a la presión interior. Esto se consigue gracias a un pistón hidráulico accionado por la bomba de mano que comprime el módulo contra uno de los laterales de la estructura.

5.2. Protocolo de operación de la planta piloto

- **Puesta en marcha**

Antes de empezar a operar se deben calibrar los electrodos. Para ello se utilizan soluciones de conductividad y pH conocidos. Su controlador es un multímetro de conductividad, temperatura y pH. Se ha de tener especial cuidado al introducir los electrodos de medición en los huecos destinados a ellos, ya que si se aprieta mucho se quiebra el vidrio del sensor y si se aprieta poco, el agua escapa por las ranuras que no bloquea la junta.

La membrana se debe preparar un día antes del montaje. La tarea consiste en recortar una lámina de las medidas del módulo y dejarla sumergida en agua Milli-Q durante una noche, así se eliminan los productos de conservación añadidos por el fabricante para prolongar su vida de almacenamiento en condiciones óptimas.

Hecho esto, la membrana se coloca en el módulo, ubicada entre dos mallas de plástico llamadas *spacers*, cuya función es crear un flujo tangente turbulento para minimizar efectos de incrustación. La colocación es: spacer- membrana con cara activa hacia abajo- spacer.

Realizado ya el montaje, se debe ejecutar una tarea más antes de comenzar con las pruebas experimentales.

Con el fin de densificar el soporte de la membrana y llevarla a sus condiciones óptimas de trabajo, se hace pasar agua desionizada a presión transmembrana (TMP) y velocidad de flujo transversal (vcf) máximas de trabajo durante una hora mínimo.

Si se realiza el cociente de las variables vcf y TMP, se obtiene un parámetro de control, representado por la variable Kw, y que es un indicador de la permeabilidad de la membrana al paso de agua y/o solución salina.

$$Kw = \frac{vcf}{TMP} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Este proceso solamente se debe realizar, a priori, cuando se comienza a utilizar una membrana nueva. En la presurización inicial se toman medidas para calcular y tener un historial de la variable Kw, con el fin de estar seguros de estar trabajando bajo las mismas condiciones en las diferentes pruebas. Para mantener Kw constante, se realizan limpiezas tras los experimentos, haciendo circular agua desionizada.

Según se avanzó en las pruebas experimentales se llegó a la conclusión de que se debía realizar un mínimo de 2 veces o incluso 3 después de cada experimento, con el fin de eliminar posibles iones retenidos dentro de la membrana cuando se detiene el proceso y deja de fluir permeado a través de ella. Se explica detalladamente en el apartado 8.

Hecha la preparación previa para tener las condiciones de trabajo adecuadas, se prepara la solución salina con la que se alimentará el circuito. Siempre se utilizan mezclas de sales, una con concentración de varios órdenes de magnitud en referencia a la otra, creando así una relación dominante-traza. Se debe tener en cuenta las solubilidades de los compuestos a disolver para evitar la formación de precipitados que puedan dañar el sistema o alterar las condiciones experimentales. Las masas a añadir de las diferentes sales comerciales se calculan mediante:

$$m_{com} = \frac{PM_{com}V_{dió}C_{sal}}{pureza_{com}} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Siendo,

m_{com} : masa de sal comercial a añadir (g)

PM_{com} : peso molecular de sal comercial (g/mol)

$V_{\text{dió}}$: volumen total de la solución (l)

C_{sal} : concentración de la sal (mol/l)

$\text{pureza}_{\text{com}}$: pureza del producto comercial (%)

Hecho esto, se llena el tanque de metacrilato con la solución de alimentación a estudiar. Para llevar la membrana a condiciones habituales de trabajo con la solución preparada, se hace circular a TMP y vcf máximos mínimo 1 hora y media previo a realizar las pruebas, asegurando así la densificación de la capa activa de la membrana

Durante la realización del acondicionamiento de la membrana a las condiciones de trabajo, se toman medidas para realizar el seguimiento de la variable K_w , con el fin de saber cuándo la membrana está preparada para realizar el experimento.

- **Realización del experimento**

Se ajustan la TMP y la vcf con la válvula reguladora de by-pass de la bomba de impulsión (Figura 5.4) y la válvula de aguja de la salida de concentrados (Figura 5.3).



Figura 5.3 Válvula de aguja



Figura 5.4 Válvula de by-pass

Se espera durante 10 minutos aproximadamente a que se estabilicen las condiciones del permeado, tales como pH, conductividad, vcf, TMP. Se puede ir comprobando los datos en tiempo real gracias a los electrodos mostrados en la Figura 5.5.



Figura 5.5 Multímetro y sensores



Figura 5.6 Toma de muestra

Mediante la válvula en T, se desvía el flujo de permeado por el conducto de toma de muestra, del cual se toma el volumen que fluye durante un tiempo fijo, averiguando así, mediante un pesaje de la masa de permeado obtenida y una división, el flujo de permeado. (Figura 5.6)

Durante la toma de la muestra se anotan los valores de temperatura de la alimentación (T_f , °C), temperatura del permeado (T_p , °C), conductividad del permeado off-line (Con, mS o μ S), el pH del permeado, la presión transmembrana (TMP, MPa), el caudal (Q, l/min), el tiempo de toma de muestra (t_p , min) y la masa de permeado recogida (p, g), obtenida de la resta al peso final del peso del bote, previamente anotado.

- **Limpieza del sistema**

Acabada la prueba, se realiza un pase de agua desionizada a la mitad de la TMP máxima y a vcf máxima durante media hora. Con esta acción se elimina el grueso de los restos de soluto que puedan haber quedado. Hecho el primer paso, se renueva el agua de alimentación y se hace circular a TMP y vcf máximas durante dos horas aproximadamente. En paralelo a la limpieza, se mide periódicamente la conductividad del permeado, cuyo valor debe oscilar entre los 3 o 4 microsiemens, y la permeabilidad de la membrana, para asegurarse de que vuelve a las condiciones iniciales.

Acabada la limpieza, se vacía el sistema de agua y se guarda el filtro de cartucho en la nevera, evitando así la proliferación de microorganismos.

5.3. Análisis de muestras



Variables indicativas

Durante la realización del experimento se monitorizan la temperatura, el pH y la conductividad off-line del flujo de permeado.

Con las medidas obtenidas de la conductividad off-line y una segunda medida realizada cuando las temperaturas de las muestras sean constantes e iguales, se realiza una estimación del rechazo para así preparar correctamente las muestras a analizar (Figura 5.7).

Figura 5.7 Conductímetro

Cromatografía iónica

Para un análisis más exacto de los rechazos, se analizan las concentraciones de los diferentes iones por separado presentes en las muestras utilizando un cromatógrafo iónico Dionex ICS 1000 (Figura 5.8). Para analizar cationes o aniones se debe utilizar una columna adecuada al tipo de ión a analizar, así como un disolvente específico iónico.



Figura 5.8 Cromatógrafo iónico

FESEM-EDS

Field-Emission Scanning Electron Microscope es el significado de FESEM, una técnica microscópica que basa su funcionamiento en el bombardeo con electrones para obtener imágenes proyectadas sobre una pantalla sensible a ellos, previo paso por un dispositivo que aumenta el tamaño de la “imagen” recogida por los electrones, pudiendo así estudiar con mayor detalle la morfología de la muestra.

Paralelamente, se puede realizar un EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), con el mismo microscopio, irradiando la muestra con electrones. Los electrones bombardeados sustituyen a los existentes previamente en los átomos. Debido a su alto contenido energético, al reducir su energía liberándola y bajando de orbital, emiten una radiación con una frecuencia característica de cada elemento. Por este análisis se cuantifica la composición elemental de la muestra.

FT-IR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy, una técnica que basa su funcionamiento en irradiar una muestra con un haz infrarrojo en todo un intervalo de longitudes de onda para, midiendo el porcentaje de energía absorbida a cada longitud de onda, saber qué grupos funcionales y si hay variación de concentración en el material analizado.

5.4. Tratamiento de datos

Para el diseño del experimento, primero se debe calcular la presión osmótica de la solución, a partir de la cual se forma el flujo de permeado. La presión osmótica (π) depende de la concentración de los iones, reflejando un comportamiento similar al que presenta la ley de gases ideales tal y como fue postulado por Van't Hoff: "toda materia disuelta ejerce, sobre una barrera semipermeable, una presión osmótica igual a la presión que sería ejercida en el mismo volumen por un número equivalente de moléculas en estado gaseoso":

$$\pi = n_{iones} C_{sal} RT \quad \text{Ecuación 5.3}$$

π : presión osmótica (MPa)

n_{iones} : número moles de iones en la solución

C_{sal} : concentración de la sal dominante (mol/l)

R: constante de los gases ideales (MPa·l/mol·K)

T: temperatura (K)

Para conocer la vcf (m/s), a partir de la lectura del caudalímetro se calcula:

$$vcf = \frac{Q}{w \cdot t} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Con

Q: caudal (m³/s)

w: ancho de la plataforma de flujo (m)

t: altura del conjunto membrana y spacers (m)

Del manual del módulo se extraen las especificaciones requeridas, $w=3.75$ inch y $t= 34$ mil, siendo $0.0254m=1inch$ y $0.0254mm=1mil$. Operando con los valores se obtiene una relación lineal que permite calcular el vcf en función del caudal (Figura 5.9)

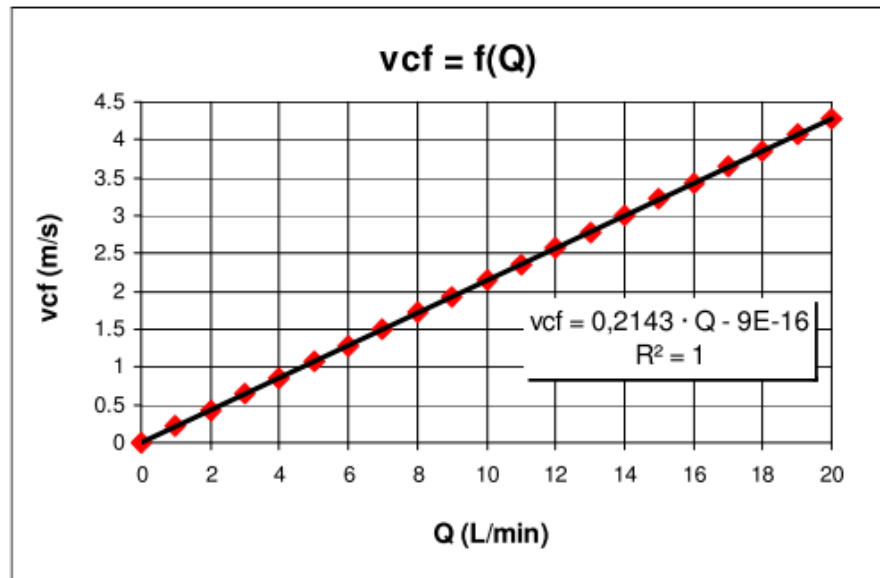


Figura 5.9 Relación vcf(Q)

Realizada la toma de muestra se calculan variables de interés:

- Masa de permeado obtenida (p , g):

$$p = (m + p) - m \quad \text{Ecuación 5.5}$$

($m+p$) : peso de bote lleno de muestra (g)

m : peso de bote vacío (g)

- Presión transmembrana (TMP, MPa):

$$TMP = \frac{P_{feed} + P_{conc}}{2} - P_{perm} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

P_{feed} : presión de alimentación a la entrada del módulo (MPa)

P_{conc} : presión del concentrado a la salida del módulo (MPa)

P_{perm} : presión del permeado la salida del módulo (MPa)

- Flujo volumétrico transmembrana (J_v , m/s):

$$J_v = \frac{V}{t_p A_{ef}} = \frac{P/\sigma}{t_p A_{ef}} \quad \text{Ecuación 5.7}$$

V: volumen de permeado (m^3)

t_p : tiempo de recogida de muestra (s)

A_{ef} : área efectiva de la membrana ($0.014m^2$)

P: peso de la muestra recogida (kg)

σ : densidad del agua a 24°C ($997.1 \text{ kg}/m^3$)

- Permeabilidad de la membrana (K_w , m/s·MPa)

$$K_w = \frac{J_v}{TMP} \quad \text{Ecuación 5.8}$$

- Rechazo del soluto (R):

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \quad \text{Ecuación 5.9}$$

C_F : conductividad de la alimentación (mS/cm)

C_P : conductividad del permeado (offline) (mS/cm)

6. Diseño de experimentos

En la realización de las pruebas hay que planificar y buscar información para tener el máximo de conocimientos para realizar los experimentos correctamente.

En el caso de estudio, los factores más importantes a tener en consideración son la composición de la solución de trabajo y la tipología de membrana utilizada.

6.1. Soluciones de trabajo

Se realizan diferentes experimentos con soluciones sintéticas de mezclas de electrolitos compuestas por una sal dominante e iones traza. Las sales dominantes son NaCl, KCl, Na₂SO₄ y NaHCO₃. En la primera fase experimental se pretende estudiar el comportamiento de los iones traza H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻ añadidos en forma de K₂HPO₄, KH₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ y MgHPO₄ en soluciones dominadas por NaCl, KCl y Na₂SO₄. En la segunda fase experimental, se estudiará el comportamiento de HCO₃⁻ como dominante y su influencia en trazas de Cl⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, Na⁺, K⁺.

Se provee al sistema con un volumen de alimentación de 25 litros. Para ello, se realiza la mezcla de las sales de estudio y se disuelven en agua desionizada. La concentración de la sal dominante siempre es 0.1M, mientras que la de sal traza varía entre un 2% (0.002M) y un 0.5% (0.0005M) para mantener una relación apropiada y evitar problemas de precipitación. La vcf fijada es 0.7 m/s, mientras que el rango de presión varía desde la presión osmótica aproximadamente, hasta los 2 MPa.

Se han elegido estas concentraciones también debido a motivos de aplicación. Si se pretende validar un modelo, también se debe probarlo con valores similares a los reales. Por tanto, las concentraciones vienen orientadas por los datos reales procedentes del río Llobregat. A continuación se adjunta una tabla resumen de los experimentos realizados.

Sal Dominante	Sal Traza	Concentración alimentación		vcf	TMP
		Sal dominante	Sal traza		
		(mol/l)	(mol/l)		
NaCl	KH ₂ PO ₄	0.1	0.002	0.7	0.45-2
	K ₂ HPO ₄	0.1	0.002	0.7	0.45-2
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.1	0.002	0.7	0.45-2
	MgHPO ₄	0.1	0.0008	0.7	0.45-2
KCl	K ₂ HPO ₄	0.1	0.002	0.7	0.45-2
Na ₂ SO ₄	K ₂ HPO ₄	0.1	0.0005	0.7	0.70-2
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.1	0.0005	0.7	0.70-2
	MgHPO ₄	0.1	0.0005	0.7	0.70-2
NaHCO ₃	KCl	0.1	0.002	0.7	0.45-2
	NaNO ₃	0.1	0.002	0.7	0.45-2
	K ₂ HPO ₄	0.1	0.002	0.7	0.45-2

Tabla 6.1. Diseño de los experimentos.

6.2. Membrana utilizada: NF-270

La membrana utilizada es fabricada y suministrada por Dow Chemical. Según las especificaciones del fabricante, la membrana tiene una carga superficial negativa. La carga superficial indica qué tipo de comportamiento tendrá.

Algunos parámetros de fabricación de las membranas, tales como morfología, rugosidad superficial, estructura química o espesor de la capa activa afectan directamente al funcionamiento en operación

de la membrana, particularmente la retención de solutos, la permeabilidad que presenta ante solutos y solvente, y el grado de ensuciamiento (fouling) de la membrana [Pagès N., 2010].

Composición de las membranas de NF

Al igual que la representación de la Figura 6.1, una membrana de NF consta de tres capas diferenciadas:

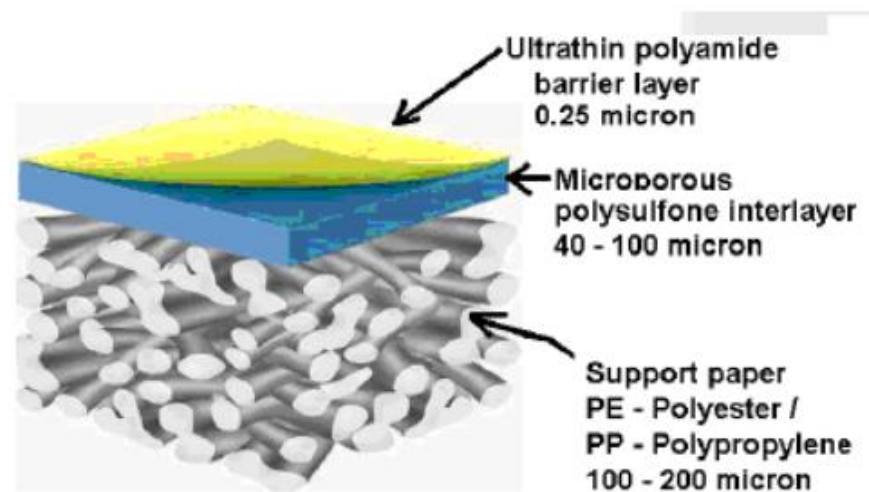


Figura 6.1 Morfología de una membrana de NF

Consta de una base de poliéster para hacer de soporte, dando solidez a la membrana y una base sobre la que soportarse, cubierta con una intermedia de polisulfona, confiriendo resistencia. Superpuesta a ambas, la capa activa de poliamida se encarga de crear la segregación de elementos de la solución debido a su permeabilidad. Los componentes se conocen gracias a las pruebas microscópicas y de infrarrojo realizadas en el laboratorio con anterioridad, ya que el fabricante no adjunta los datos con la composición del polímero que conforman las diferentes capas.

La membrana NF270 utilizada tiene una capa activa de polipiperazina-amida, cuya estructura se muestra en la Figura 6.2:

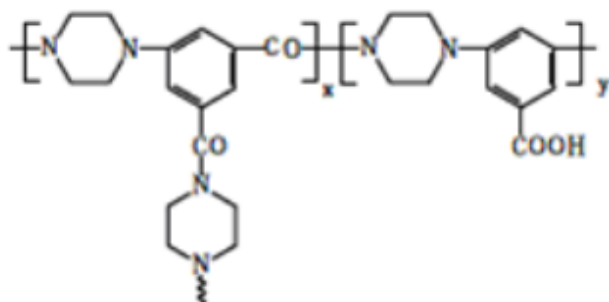


Figura 6.2 Estructura química de la polipiperazina-amida

La capa de polisulfona tiene una composición tal como:

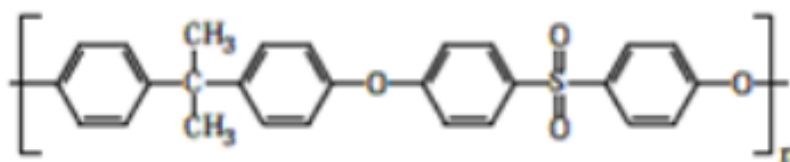


Figura 6.3 Estructura química de la polisulfona

Constituida de poli(éter arilensulfona). La capa base está compuesta de poliéster comercial FO 2413 [Boussu et al., 2007].

Las membranas tienen cargas superficiales, tanto negativas como positivas. Esta característica viene marcada por los grupos funcionales existentes en las cadenas de polímero que conforman la capa, regulando así el paso de especies mediante selección eléctrica, cosa determinante cuando se debe interpretar resultados.

En el caso de la NF-270, debido a la presencia de los grupos carboxílicos, los átomos de nitrógeno del ciclo y los grupos carbonilo de la molécula de polipiperazina-amida sumado a los grupos éter y los átomos de oxígeno enlazados al átomo de azufre, confieren a la membrana de una alta disponibilidad de electrones disponibles, con lo que al entrar en contacto con el agua se forma una carga superficial negativa, efecto más pronunciado si se disocia algún protón de los grupos carboxílicos.

7. Discusión de resultados experimentales y modelización

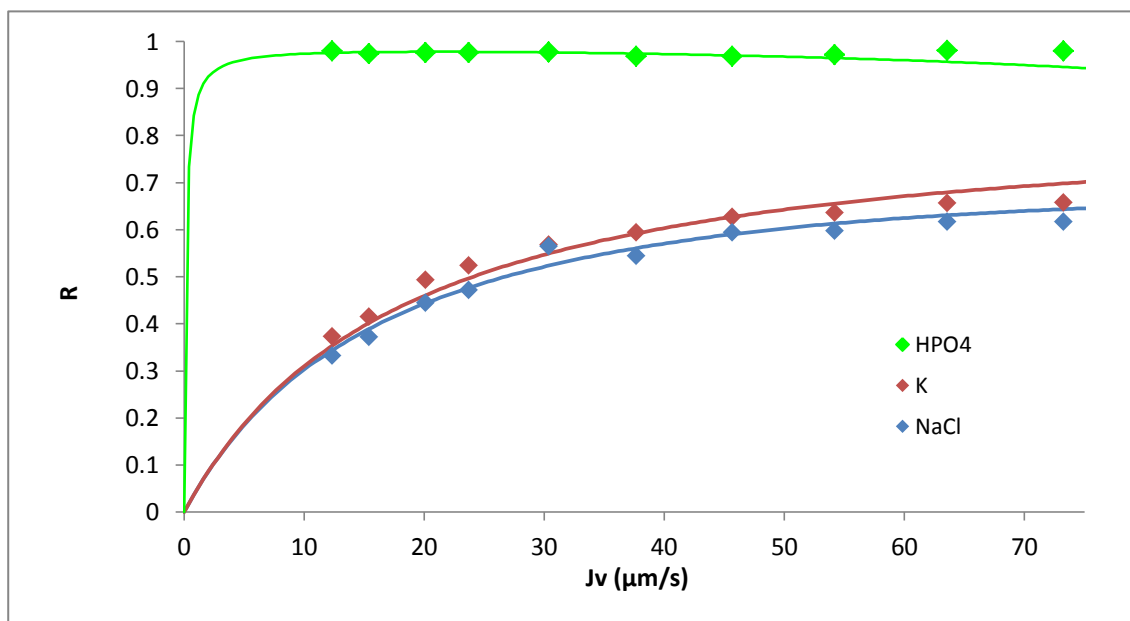
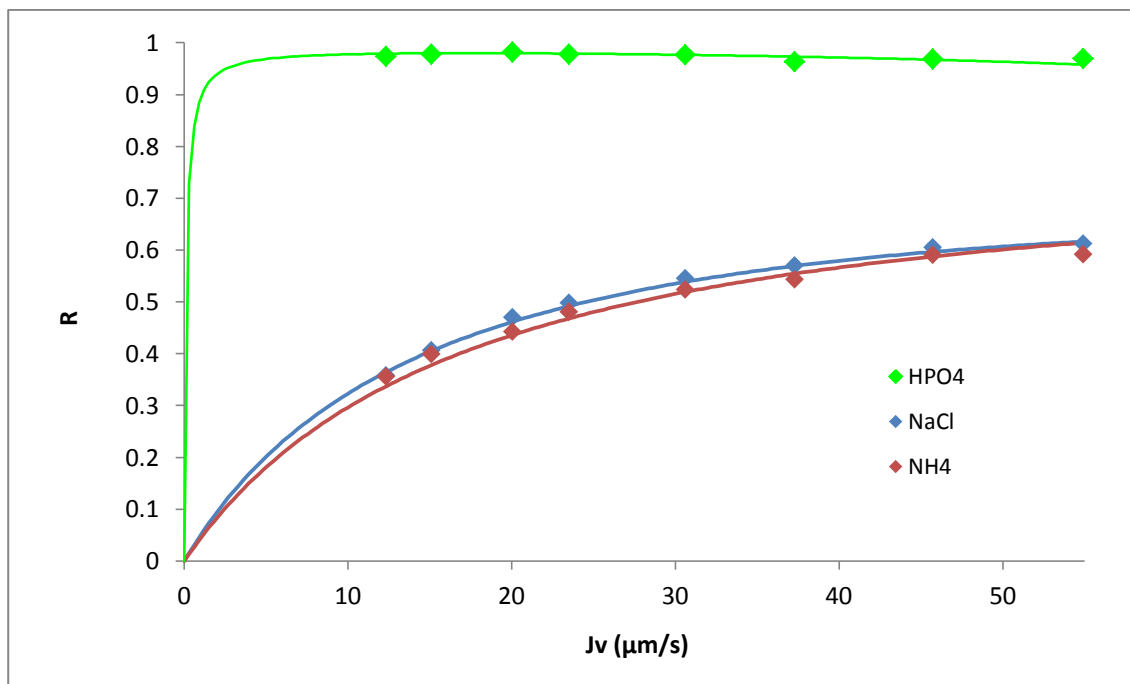
Una vez realizados los experimentos y los análisis pertinentes con las técnicas adecuadas, se procede al tratamiento numérico de los datos mediante el Solution-Diffusion-Film Model (SDFM). Una vez ajustados los datos y las variables, se obtienen las permeabilidades transmembrana de cada ión por separado contenido en la solución de alimentación.

El modelo demuestra ser válido y con gran ajuste a los datos obtenidos experimentalmente sobre las sales dominante y traza. A continuación se realiza un análisis para ver el rechazo de cada ión según el medio en el que se encuentra.

7.1. Resultados experimentales

En las figuras expuestas más abajo se puede observar los datos experimentales del rechazo de sales por la membrana de NF para diferentes flujos, superpuestos a las curvas de rechazo obtenidas mediante el SDFM de las sales y sus componentes estudiados en cada experimento.

Para estudiar el comportamiento de la membrana utilizando el SDFM se presentan los gráficos con el flujo transmembrana (J_v) en el eje de ordenadas y el rechazo (R) en el eje de abscisas, para apreciar con claridad el comportamiento de dos variables determinantes de la operación y su dependencia. En la Figura 7.1 se muestran los resultados siendo NaCl la sal dominante, mientras que las diferentes sales traza utilizadas eran: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 y MgHPO_4 .



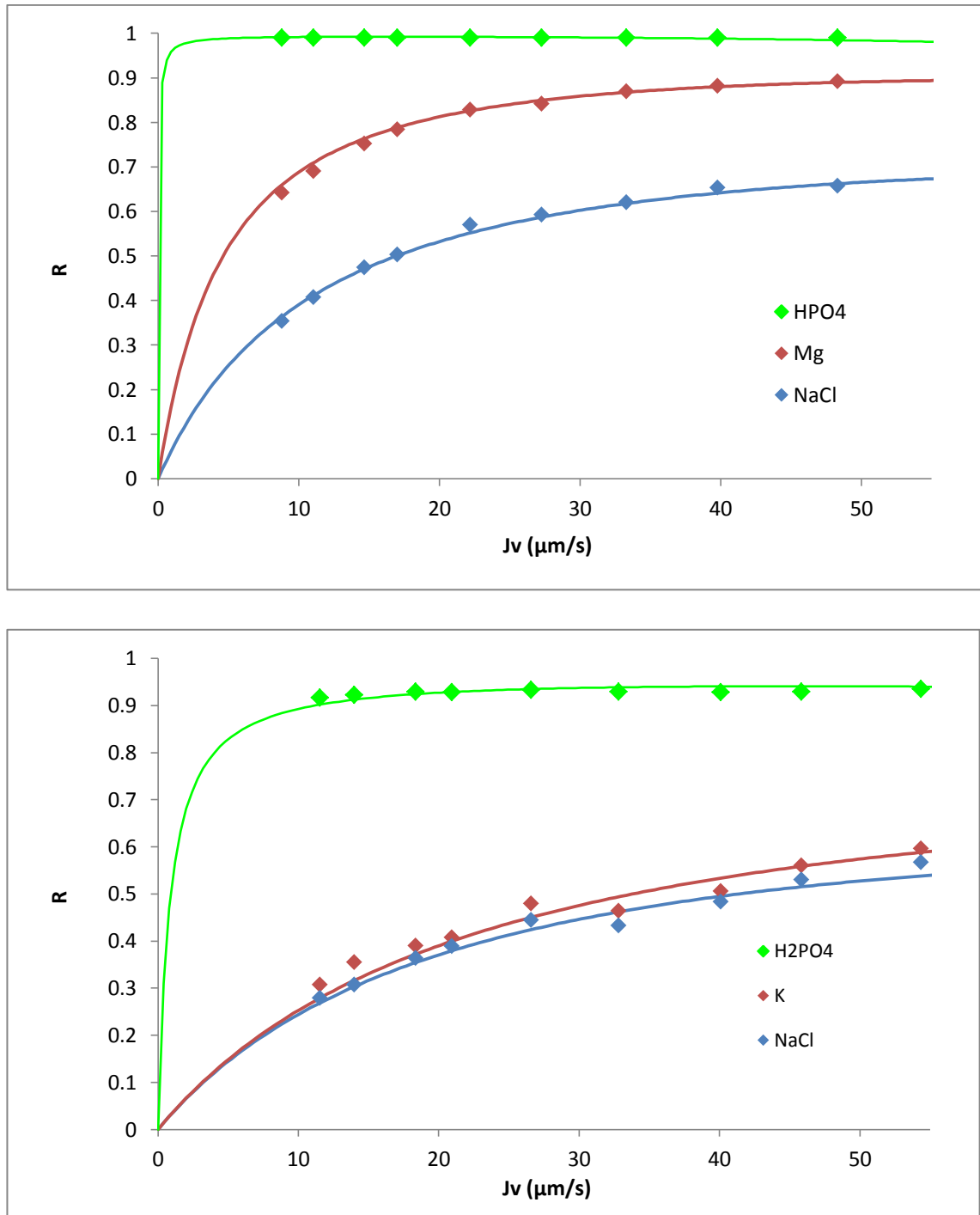


Figura 7.1 Rechazo de iones. Sal dominante: NaCl

Para NaCl como sal dominante, el rechazo de los cationes monovalentes usados como traza (NH_4^+ , K^+) es similar al de la sal dominante, mientras que el catión divalente (Mg^{2+}) tiene una resistencia al paso notablemente superior al de la sal dominante. En todos los casos, los iones de fosfato, en sus

diferentes estados de disociación, tienen unos rechazos notablemente superiores al resto de especies presentes. Este comportamiento también se observa en la prueba realizada con KCl como sal dominante y K_2HPO_4 como sal traza, mostrado a continuación.

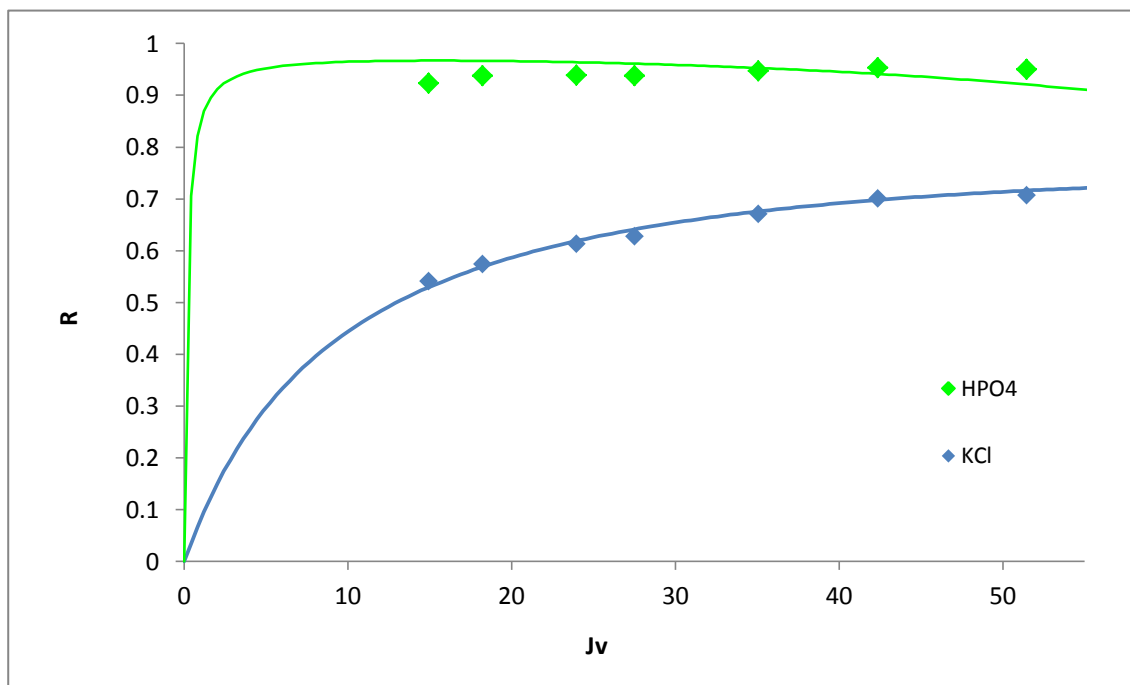
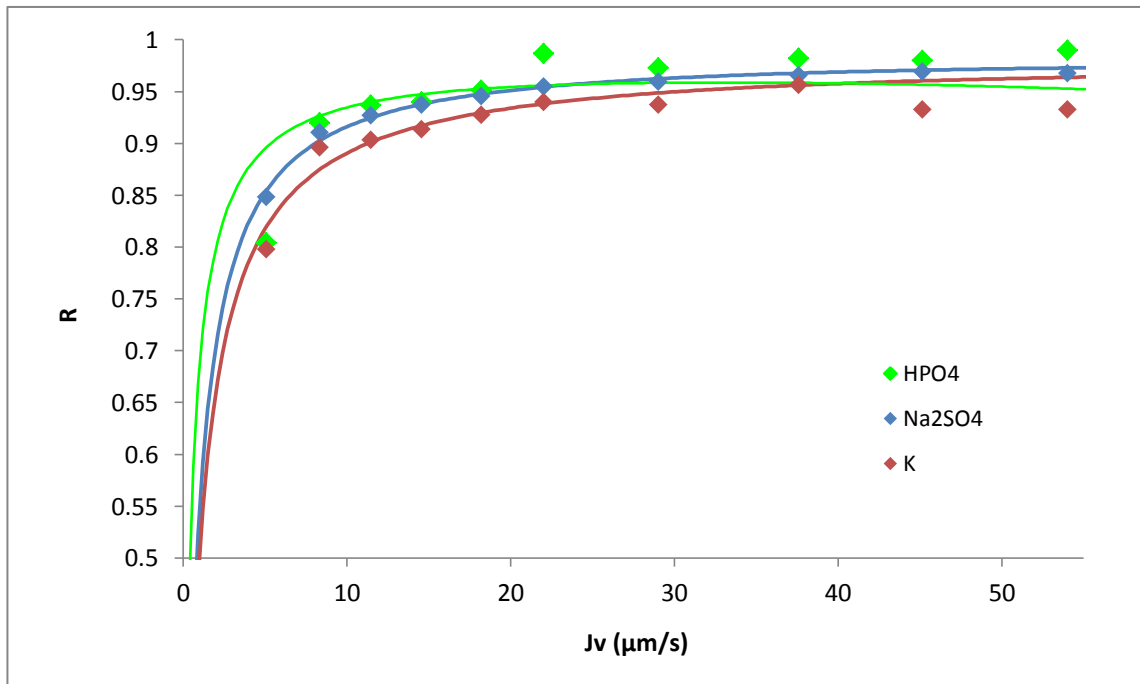
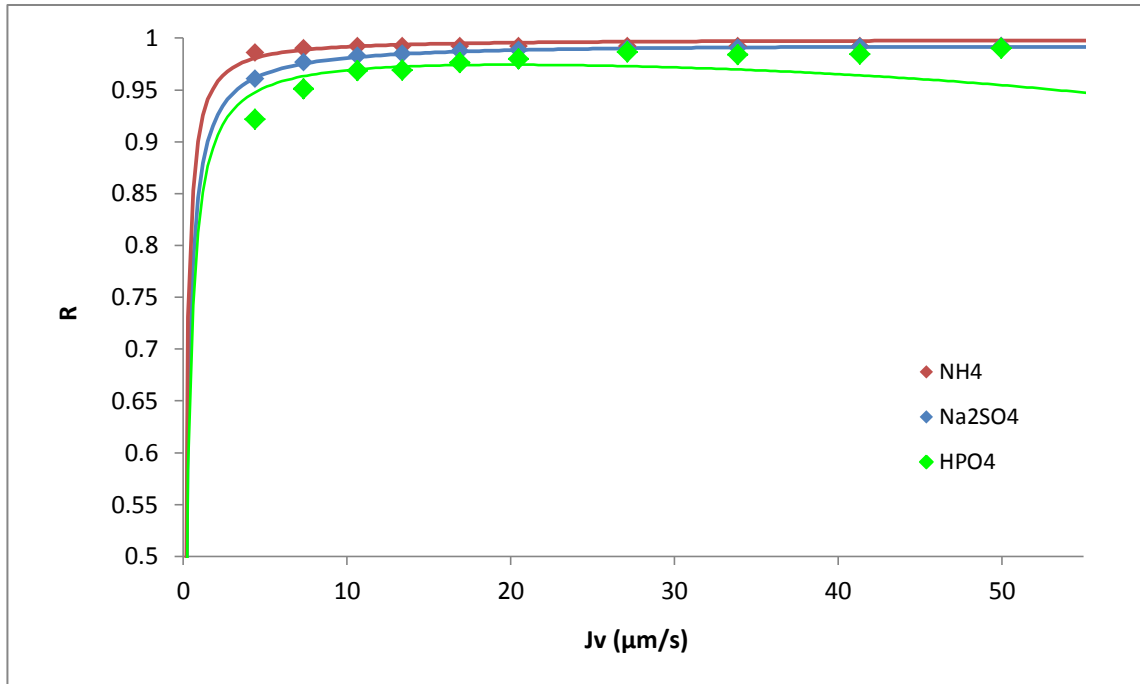


Figura 7.2 Rechazo de iones. Sal dominante: KCl

A continuación se presentan los resultados de los experimentos con Na_2SO_4 como sal dominante, siendo $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 y MgHPO_4 las diferentes sales traza utilizadas.



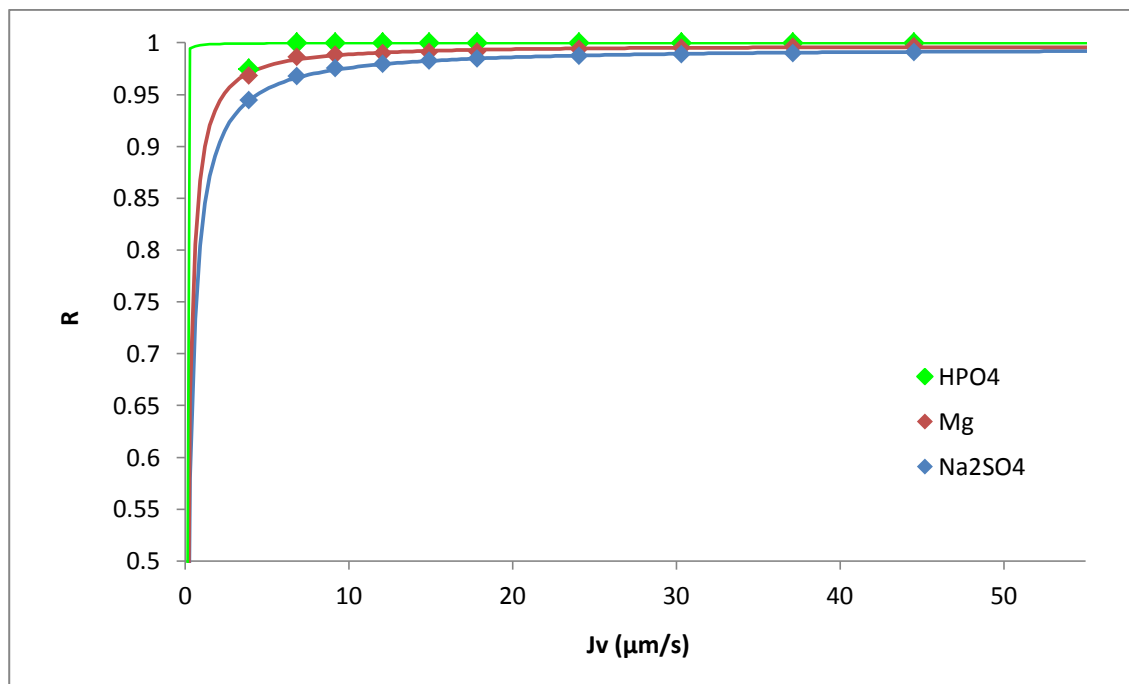
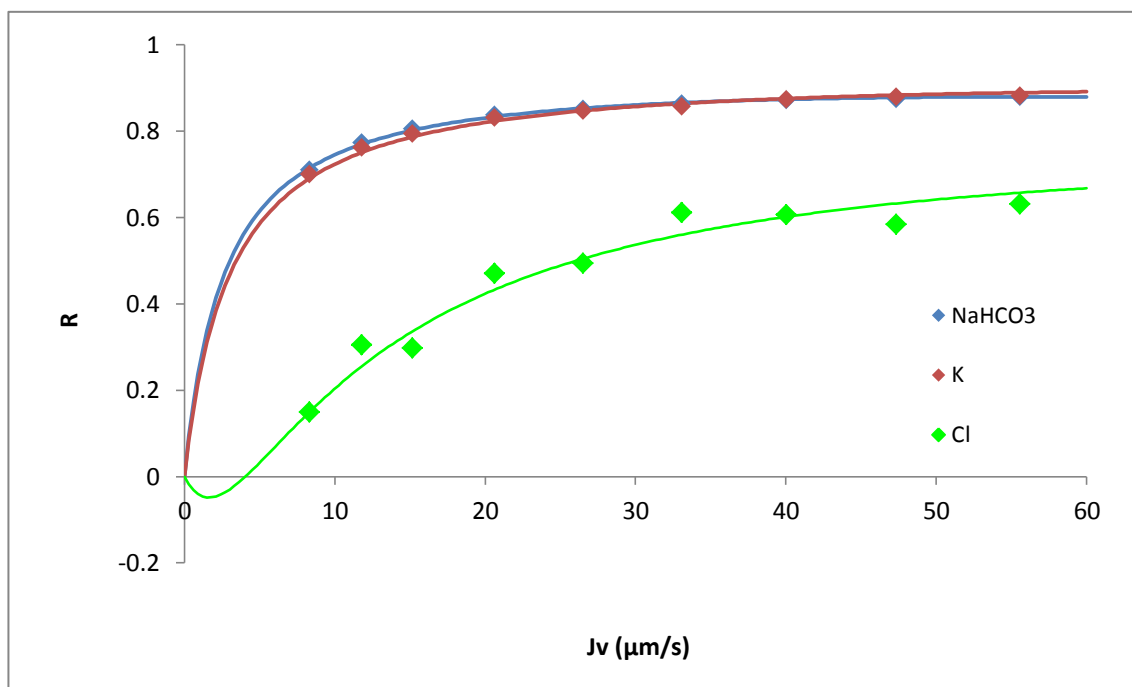
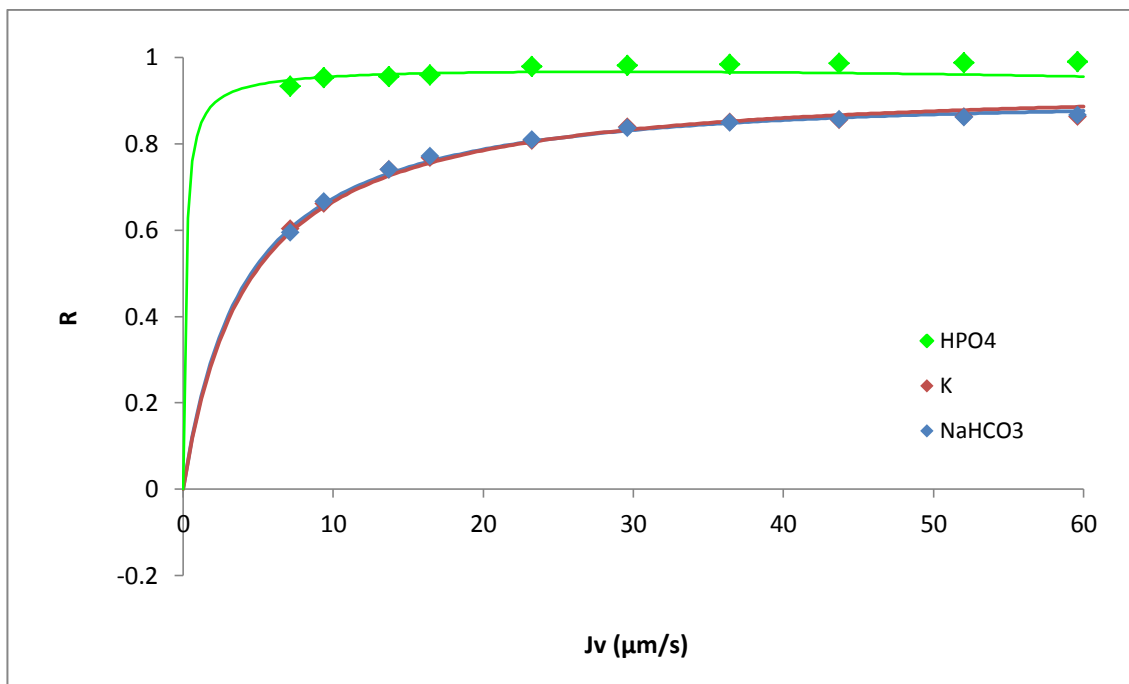


Figura 7.3 Rechazo de iones. Sal dominante: Na_2SO_4

En dominancia de Na_2SO_4 el ión fosfato sigue presentando un alto porcentaje de rechazo, por encima del resto de componentes, excepto en el caso del ión amonio, que se ve superado por un pequeño margen.

En el caso anterior de NaCl como sal dominante, el ión fosfato también tiene un rechazo muy alto, superior al 90%, pero inferior que en el caso con sal dominante Na_2SO_4 . Esta diferencia se debe a que el ion cloruro es monovalente y el sulfato divalente, con lo que el sulfato, al tener un mayor rechazo debido a la repulsión eléctrica con la carga superficial de la membrana, forma una capa de polarización menos permeable al paso, frenando así el paso de soluto y solvente, mientras que en el caso de NaCl la película formada permite en mayor medida la circulación de componentes.

Se presentan a continuación los datos obtenidos en los experimentos superpuestos a la predicción del SDFM de fosfatos, cloruros y nitratos en dominancia de HCO_3^- . Las mezclas utilizadas para estos experimentos fueron NaHCO_3 como dominante y K_2HPO_4 , KCl y NaNO_3 como sales traza, para cada uno de ellos.



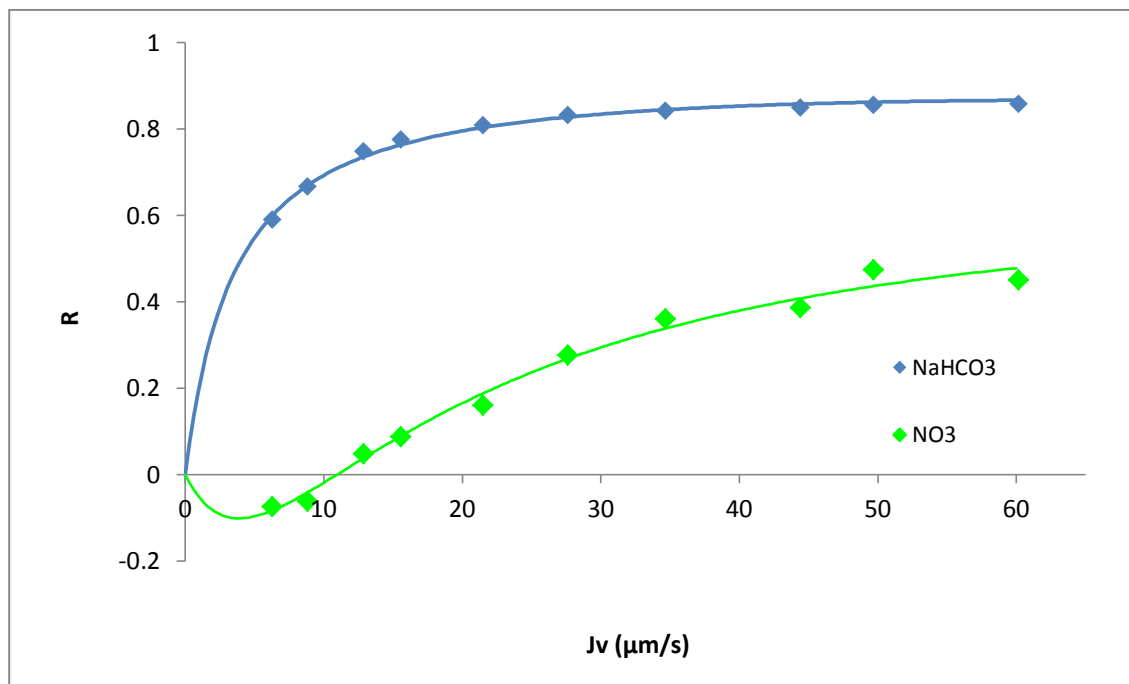


Figura 7.4 Rechazo de los iones. Sal dominante: NaHCO_3

Se aprecia en los tres gráficos mostrados que el rechazo de carbonato se comprende entre el 60 y el 85% aproximadamente.

A pesar de ser un ion monovalente, su rechazo superior al, por ejemplo, cloruro, se debe a efectos estéricos, es decir, al tamaño de la molécula, y a sus propiedades químicas.

Por otra parte, se aprecia un rechazo negativo de los aniones a valores bajos de flujo transmembrana. En el caso del ion cloruro sólo se refleja en la predicción del modelo, aunque en el caso de trabajo no se produce debido a que la presión osmótica de la solución de trabajo es superior a la que se produce este fenómeno.

Contrariamente al ion cloruro, el ion nitrato sí sufre un rechazo negativo a presiones de trabajo cercanas a la presión osmótica de la solución. El fenómeno es debido a la necesidad de mantener el equilibrio eléctrico, ya que la membrana es atravesada por cationes en una cuantía superior a la que lo puede hacer el anión bicarbonato por motivos de selectividad de la membrana, con lo que para mantener la igualdad de carga difunde el ion nitrato.

7.2. Rechazo de fosfato según la sal dominante

Se procede a estudiar el comportamiento de las especies H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} en función de a qué sal dominante acompañen, para determinar si su comportamiento se ve afectado en mayor o menor medida dependiendo del medio en el que se encuentra.

Rechazo de HPO_4^{2-} según medio dominante

En la Figura 7.5 se muestran los rechazos de HPO_4^{2-} como parte de la sal traza cuando la sal dominante es Na_2SO_4 y las trazas son $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 y MgHPO_4 . La Figura 7.6 muestra su rechazo como parte de las mismas trazas, pero con NaCl como sal dominante.

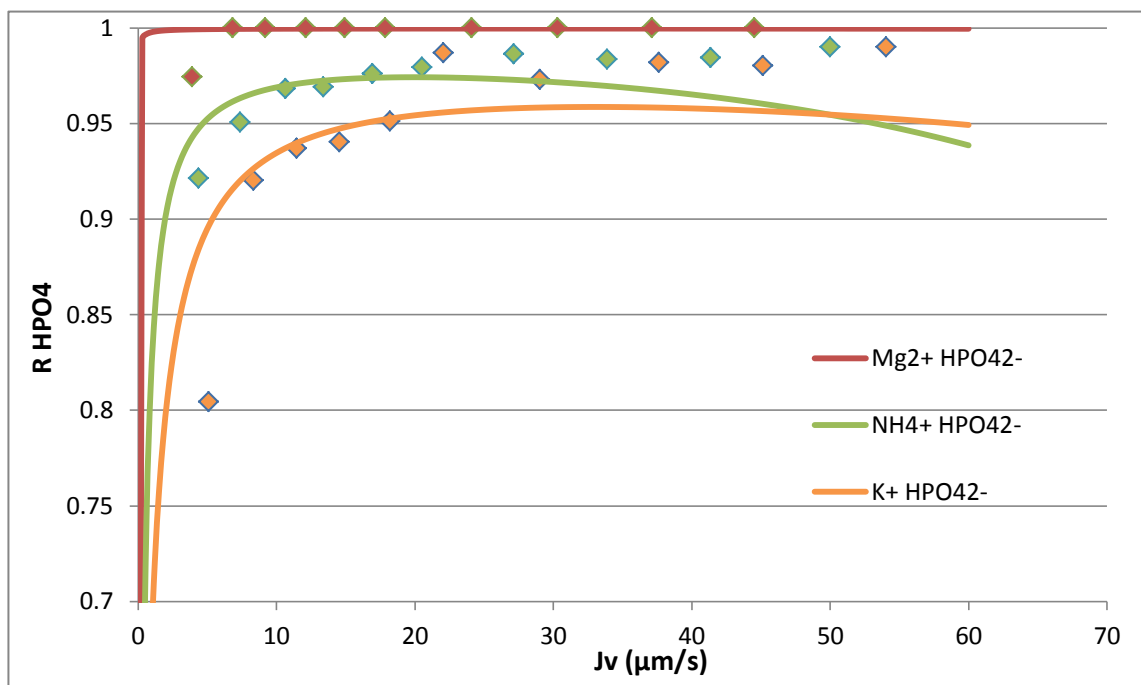


Figura 7.5 Rechazo de HPO_4^{2-} en Na_2SO_4 dominante

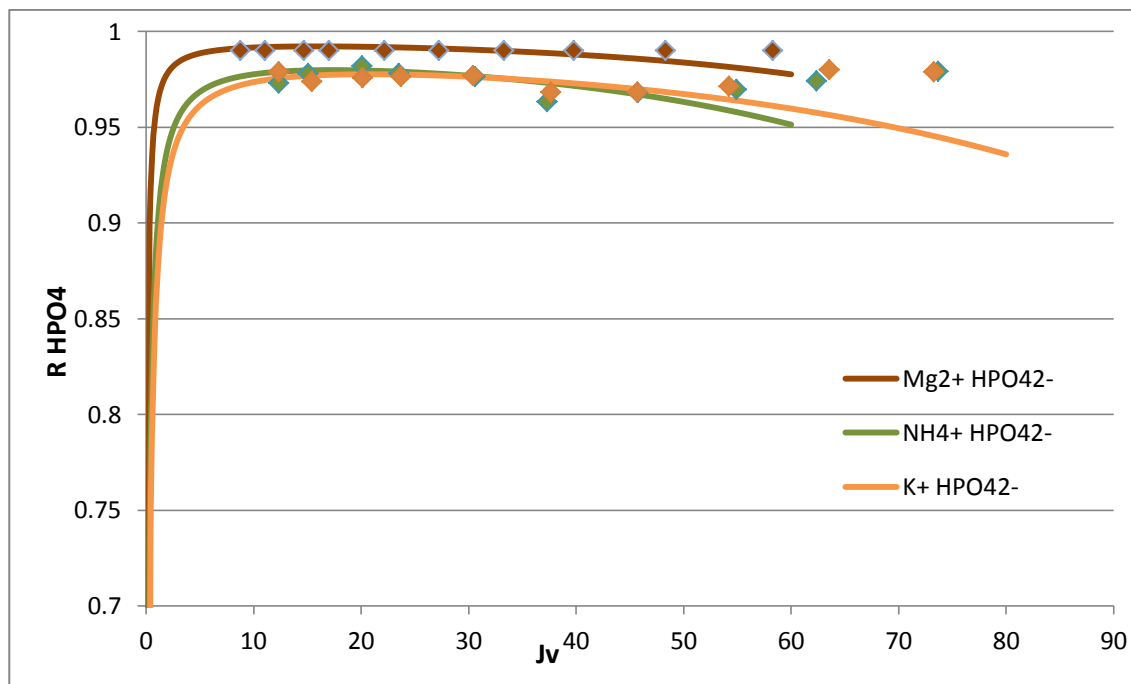


Figura 7.6 Rechazo de HPO₄²⁻ en NaCl dominante

El comportamiento de Mg²⁺ no varía sustancialmente de estar bajo uno u otro medio dominante, ya que las membranas de NF tienen una alta selectividad frente a iones con doble carga, sin tener en cuenta el tamaño de la molécula, provocando que el Mg²⁺, por efectos eléctricos, aumente el rechazo de HPO₄²⁻ frente al acompañado por NH₄⁺ y K⁺, respectivamente. Otro factor que genera una pequeña variación del rechazo de HPO₄²⁻ es el tamaño del catión que lo acompaña, ya que igualmente por efectos eléctricos puede retener al anión.

Rechazo de H_2PO_4^-

El efecto del tamaño de molécula puede ser observado en la prueba realizada con NaCl comodominante y KH_2PO_4 como traza, donde el ión resultante de la disociación es monovalente.

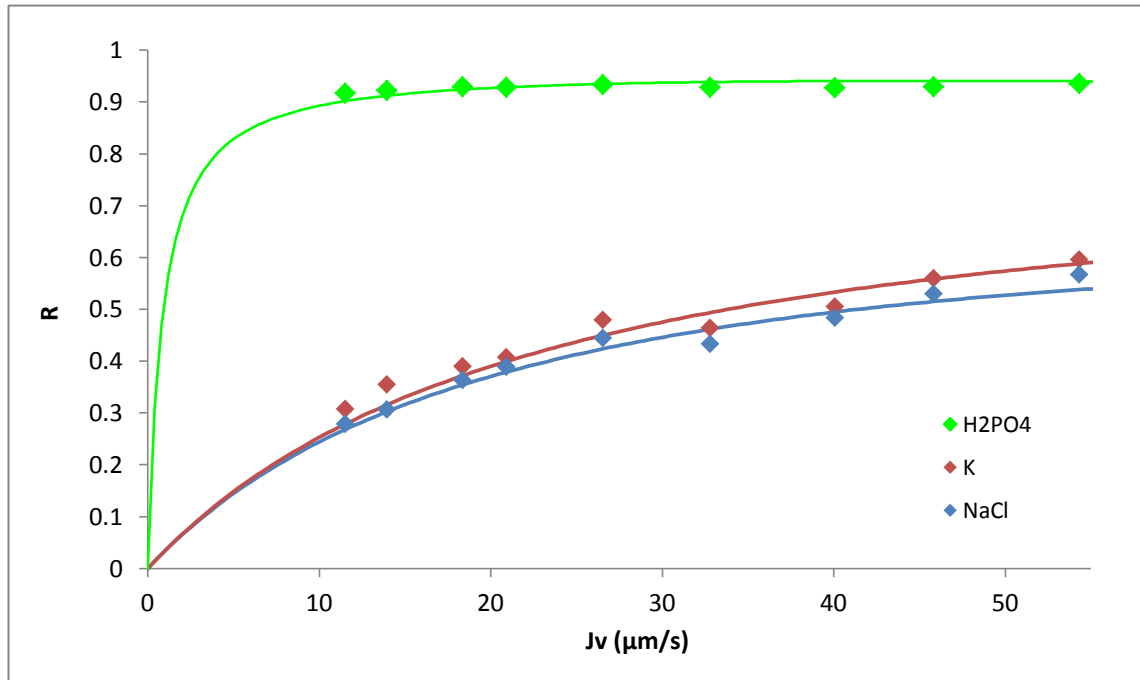


Figura 7.7 Rechazo de H_2PO_4^-

Su valor de rechazo es superior a 90%, como en el caso del ión divalente, cosa que daría que suponer que hay más variables, aparte de la carga, que influyen en su comportamiento, tales como el tamaño de la molécula o su afinidad química con los componentes de la membrana o especies en solución.

7.3. Selectividad en el rechazo de especies iónicas según el medio dominante

Los experimentos se diseñaron para simular posibles situaciones reales del río Llobregat, sin llegar a simular la complejidad real, por lo que se eligió realizar las pruebas con carbonato, sulfato y cloruro de sodio como dominante.

A continuación se presenta el resumen de comportamiento de iones para estos medios.

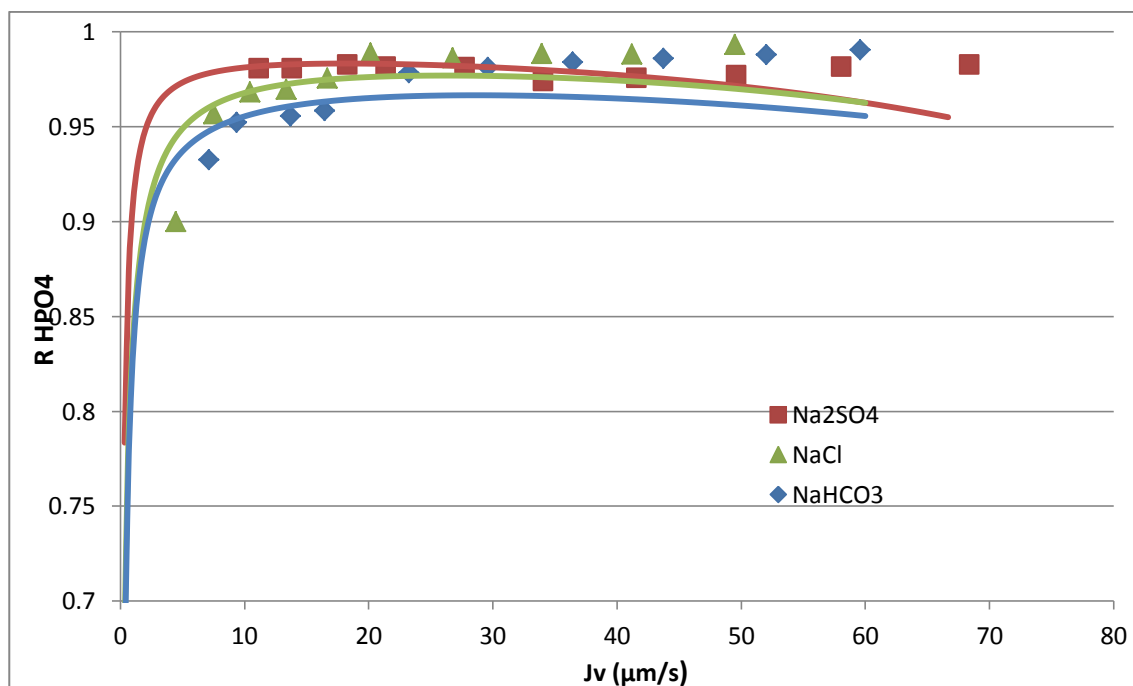


Figura 7.8 Rechazo de fosfato según el medio dominante

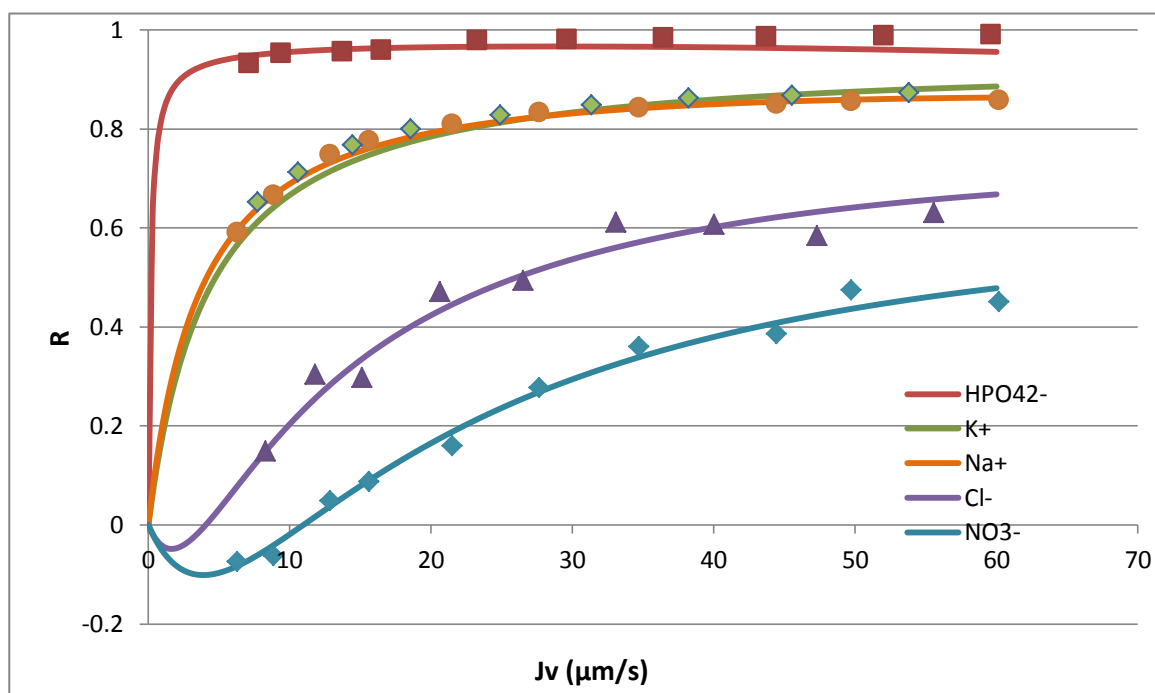


Figura 7.9 Rechazo de especies iónicas según en medio dominante NaHCO_3

De esta representación de los datos se deduce fácilmente que los iones positivos siguen el mismo comportamiento que la sal dominante. Por el contrario, los iones negativos tienen un comportamiento similar pero se rechazan en diferente medida. Una de las razones que explica estas diferencias es la carga superficial de la membrana, que al ser negativa interactuará de manera distinta con cada uno a causa de los campos eléctricos generados y la distribución de cargas. Para explicar el comportamiento, a priori anómalo, observado en las pruebas y contemplado también por el SDFM respecto al comportamiento de NO_3^- y Cl^- , de rechazos bajos en comparación con el resto de especies o negativos incluso, se hace referencia al fenómeno de “aceleración aniónica”. Este suceso se produce cuando la permeabilidad o selectividad de uno de los componentes de la pareja iónica es notablemente superior al del otro. Para compensar el campo eléctrico que se formaría al separar los dos iones, un tercer ión, con mayor coeficiente de difusión que el menor de la pareja y de la misma carga, es “arrastrado” a través de las diferentes barreras para equilibrar la diferencia de cargas.

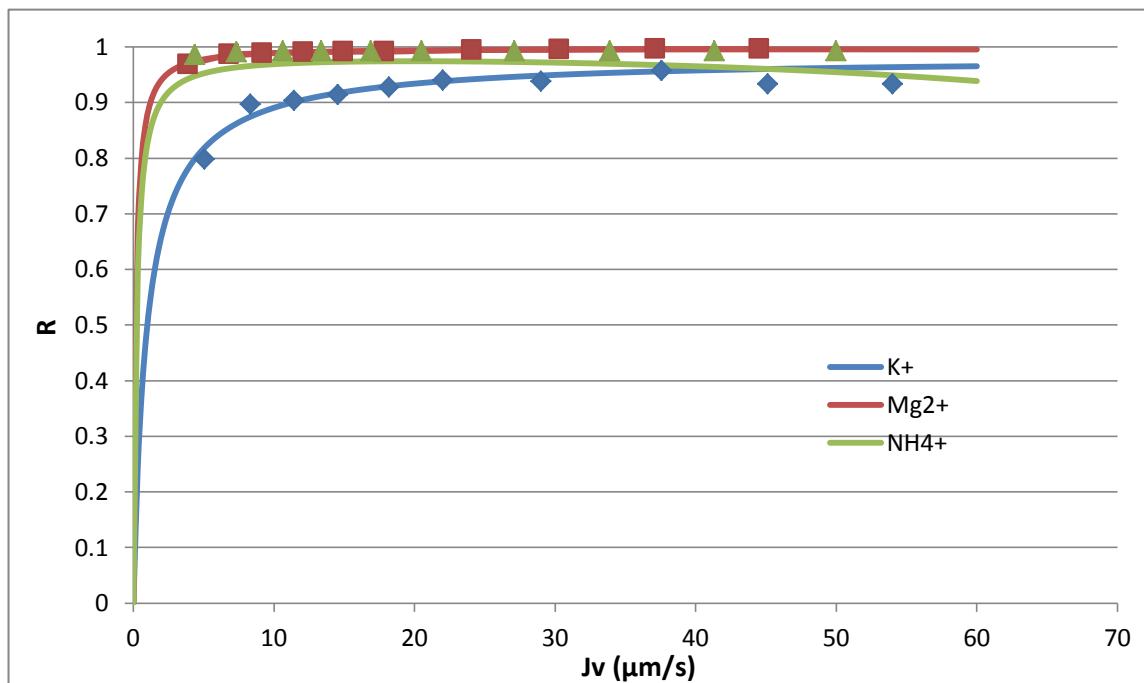


Figura 7.10 Rechazo de especies iónicas en dominancia de Na_2SO_4 acompañadas por HPO_4^{2-}

En medio dominado por Na_2SO_4 los cationes tienen un comportamiento parecido al de la sal en dominancia, teniendo en cuenta también otras influencias, como la de ser monovalente o divalente, hecho que marca una pequeña diferencia en el comportamiento esperado.

Lo mismo sucede con medio dominado por NaCl , donde se sigue la misma pauta por parte de los cationes, como se aprecia a continuación.

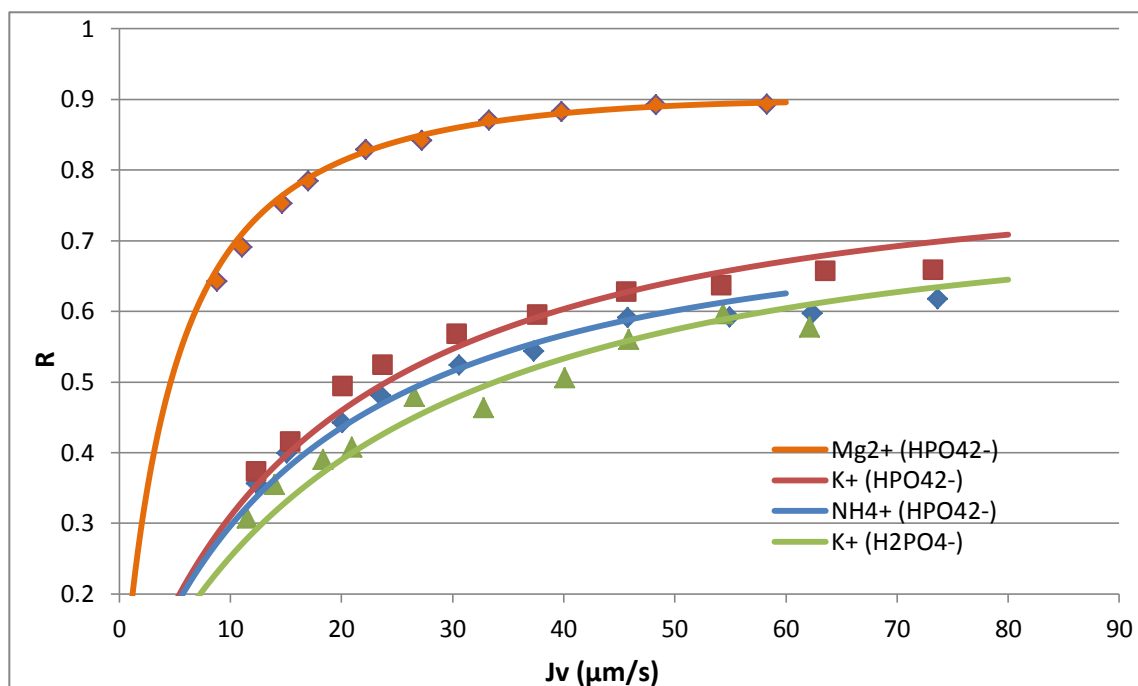


Figura 7.11 Rechazo de especies iónicas en dominancia de NaCl

8. Estudio del comportamiento de la membrana NF-270

8.1. Detección de anomalías en el comportamiento de la membrana

En las limpiezas de membrana llevadas a cabo tras la realización de los primeros experimentos (explicadas en la sección 5.2), se observó un aumento inesperado de K_w respecto a las dos limpiezas previas y a la presurización inicial. Este aumento de K_w resultó en un aumento del flujo del agua y, aunque en menor medida, del rechazo de soluto por parte de membrana.

En primer lugar se pensó en la formación de algún poro o rotura por algún cambio de condiciones de trabajo de forma brusca, pero fue descartado tras la inspección visual de la membrana y el hecho de que, en tal caso, en el permeado la concentración sería superior a la esperada y no lo era.

Con el fin de averiguar la causa de este fenómeno, se procedió a realizar los tests o análisis de membranas que se describen en la sección siguiente. Dichos análisis incluyeron una membrana NF 270 nueva, una membrana NF 270 tras haber trabajado con sales que contenían fosfatos, y una membrana NF 270 tras haber trabajado con sales que contenían fosfatos y carbonatos.

8.2. Estudio de variaciones en la morfología

En una primera hipótesis se pensó que los fosfatos retenidos podían alterar de alguna manera la membrana, ocasionando un incremento de la permeabilidad. Se realizó a la membrana utilizada un escaneo de su superficie mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) para apreciar posibles variaciones en su morfología, acoplada a espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) para determinar si su composición elemental había variado tras su uso. Las membranas también se analizaron mediante FT-IR, para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de la membrana gracias a las diferentes frecuencias de resonancia de los enlaces presentes en dichos grupos funcionales..

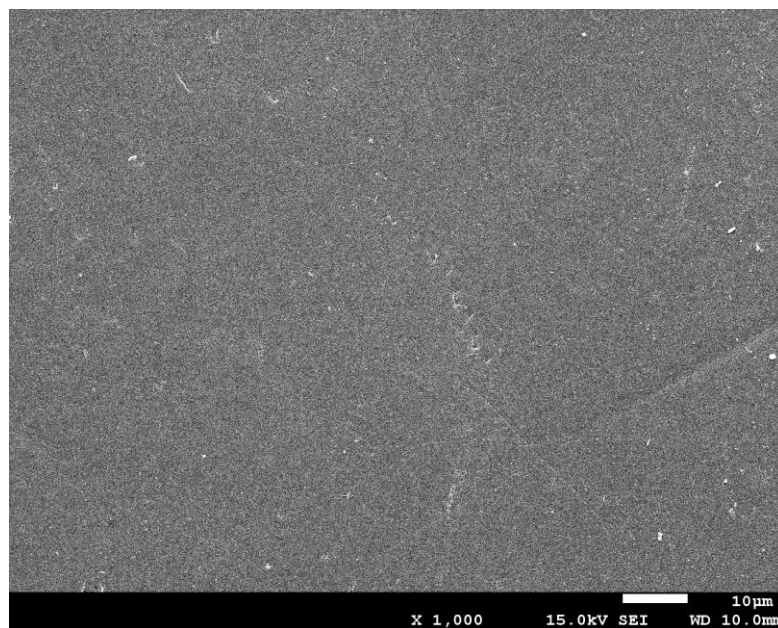
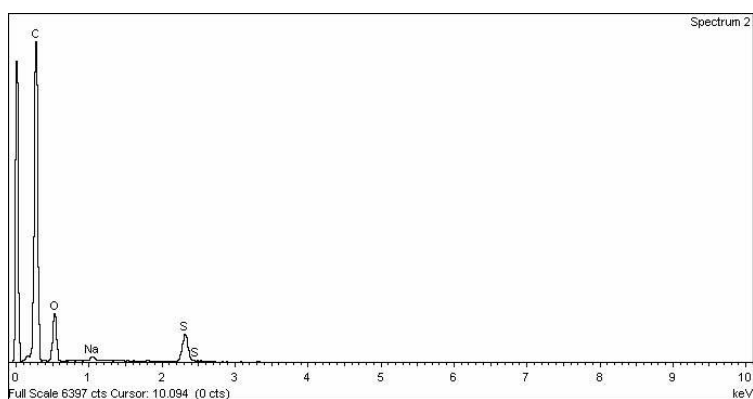


Figura 8.1 Fotografía hecha con FESEM de la membrana usada

No se aprecian variaciones en su morfología, ni ninguna rotura por donde pudiese formarse algún flujo extra.

Tras ello, se realizó un análisis para determinar si había variado su composición. No se apreció la aparición de ningún componente nuevo, ni variación significativa de la composición de la membrana, como se aprecia en la Figura 8.2.



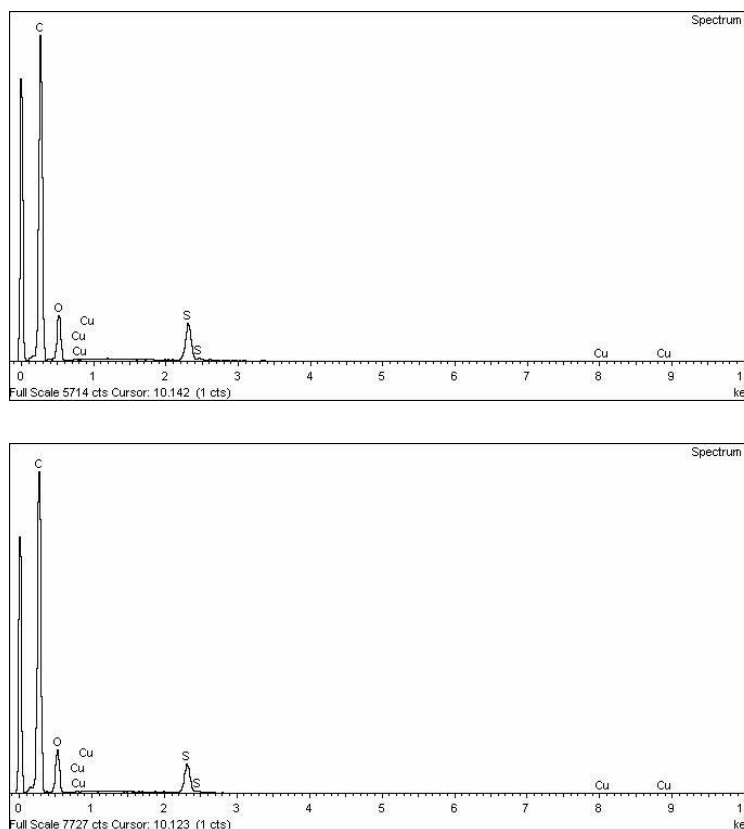


Figura 8.2: 1- Membrana nueva; 2- Membrana tras prueba con fosfato; 3- Membrana tras prueba con fosfato y carbonato.

Los resultados de la composición de la superficie de la membrana quedan resumidos en la Tabla 8.1..

Mostra	C	O	Na	S
NF-270 nova	71.63	25.86	0.37	2.14
NF-270 PO4	72.7	24.34		2.66
NF-270 PO4-CO3	72.49	25.04		2.22

Tabla 8.1. Variación de la composición de la membrana

En caso de una alteración sustancial de la composición de la membrana de NF, uno o varios de sus elementos deberían variar su porcentaje en la composición del material. Se detecta la desaparición de sodio. Eso es debido a que forma parte de uno de los productos de conservación de la membrana, al igual que una pequeña parte del resto de componentes. El resto de variaciones no parecen

destacables, pudiendo ser debidas a pequeñas contaminaciones en la manipulación de las membranas, quedando impregnadas con material orgánico ambiental, ya que ninguna de las soluciones contenía azufre ni carbono que pudiese ser incorporado a la membrana.

En los análisis hechos con FT-IR, se detectó una pequeña variación en la composición de la membrana. Se adjuntan en la Figura 8.3 figura los espectros obtenidos:

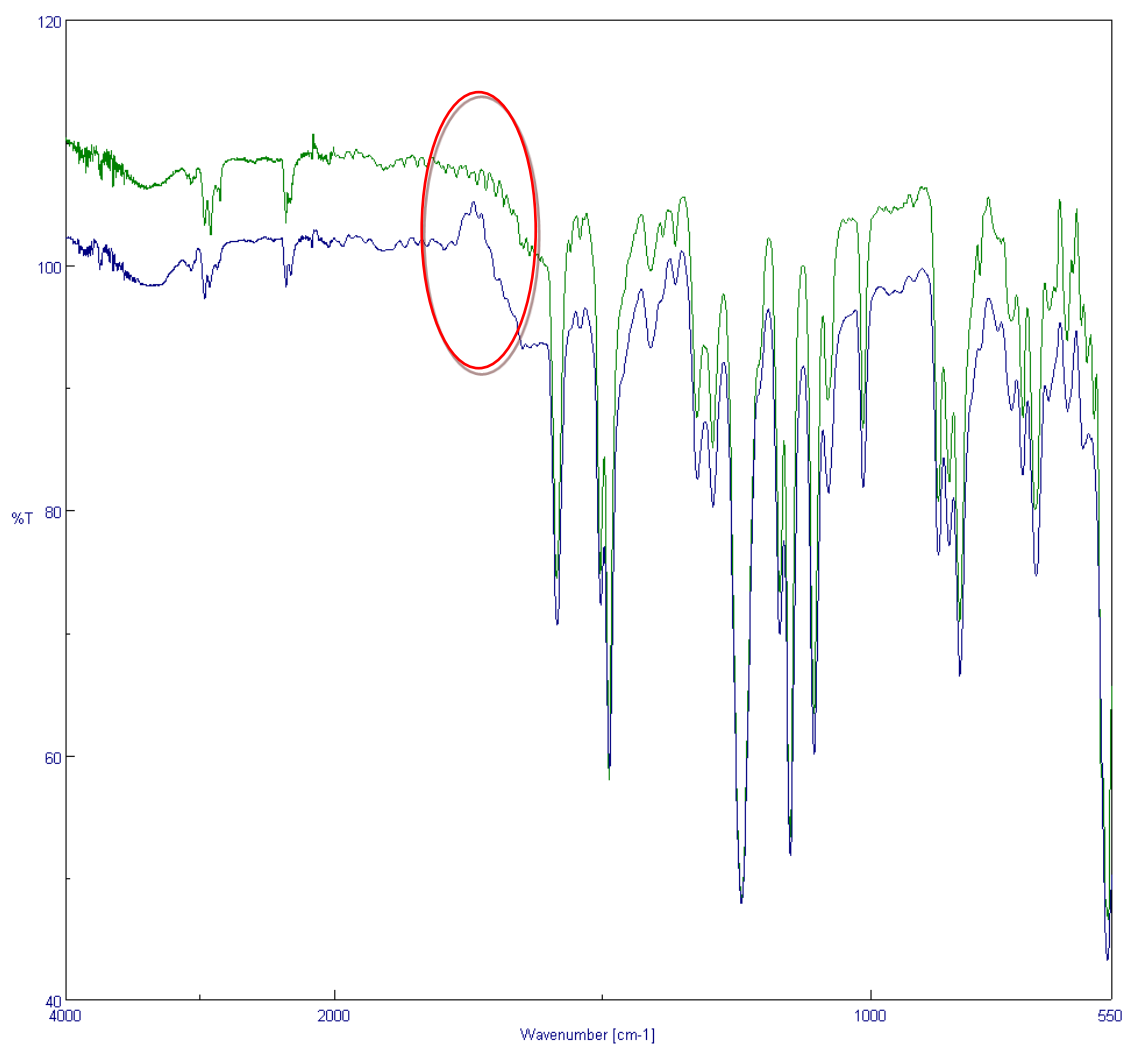


Figura 8.3 Espectro de membrana NF270. Superior: Membrana nueva. Inferior: Usada con fosfatos

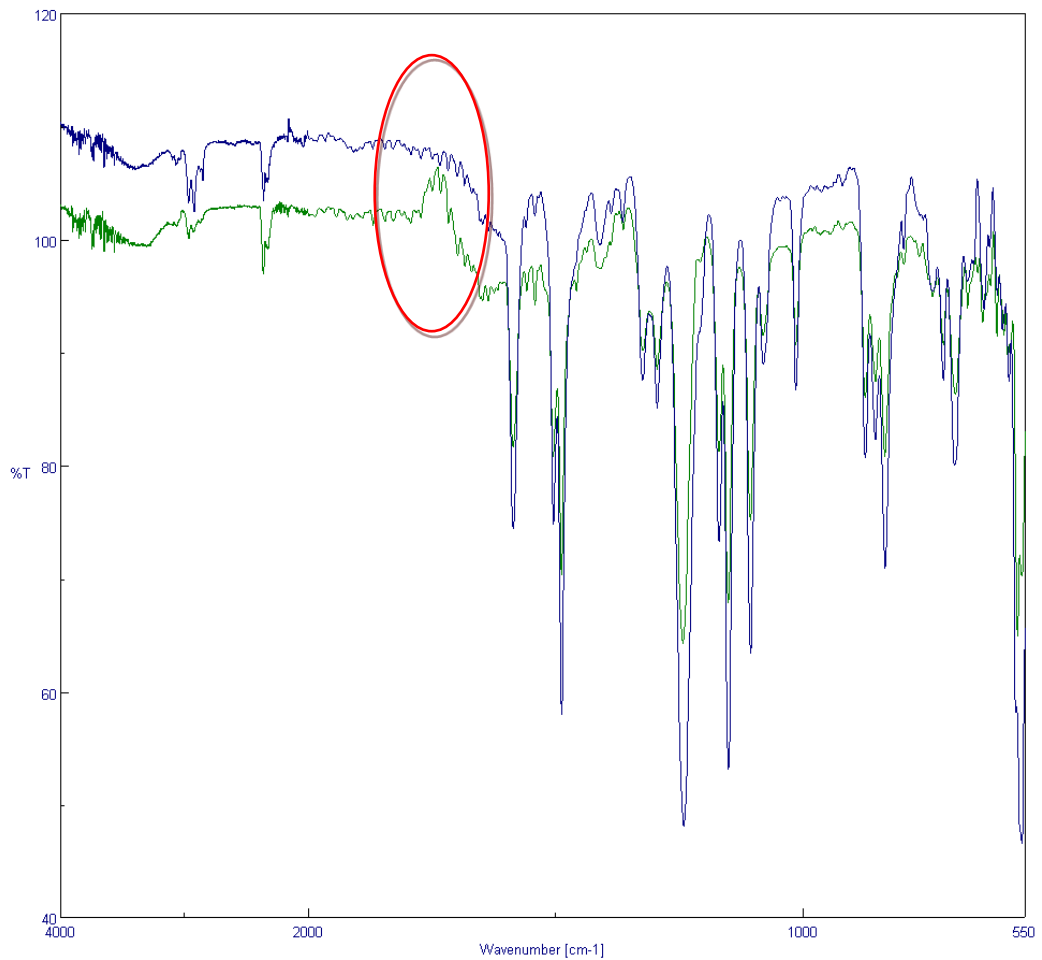


Figura 8.4 Espectro de membrana NF270. Superior: Membrana nueva. Inferior: Usada con carbonatos

En el análisis FT-IR una variación de la altura de la línea de espectroscopía indica una variación de concentración del grupo funcional, o una variación en su detección. Un efecto derivado de la influencia de grupos funcionales entre ellos, por proximidad o variación de concentración relativa (o frecuencia de resonancia) es el desplazamiento lateral de los picos en la línea del análisis por variaciones en la frecuencia de los enlaces atómicos.

Se puede comprobar en ambas figuras que los espectros son casi idénticos si se compara una membrana sin usar y las dos utilizadas en las pruebas. En la banda de 1730cm^{-1} , y sus proximidades, se aprecia claramente una disminución de la absorbancia, indicando una disminución de la detección

en un grupo funcional. Esta banda corresponde a una de las bandas características del grupo C=O [Tang et. Al, 2009].

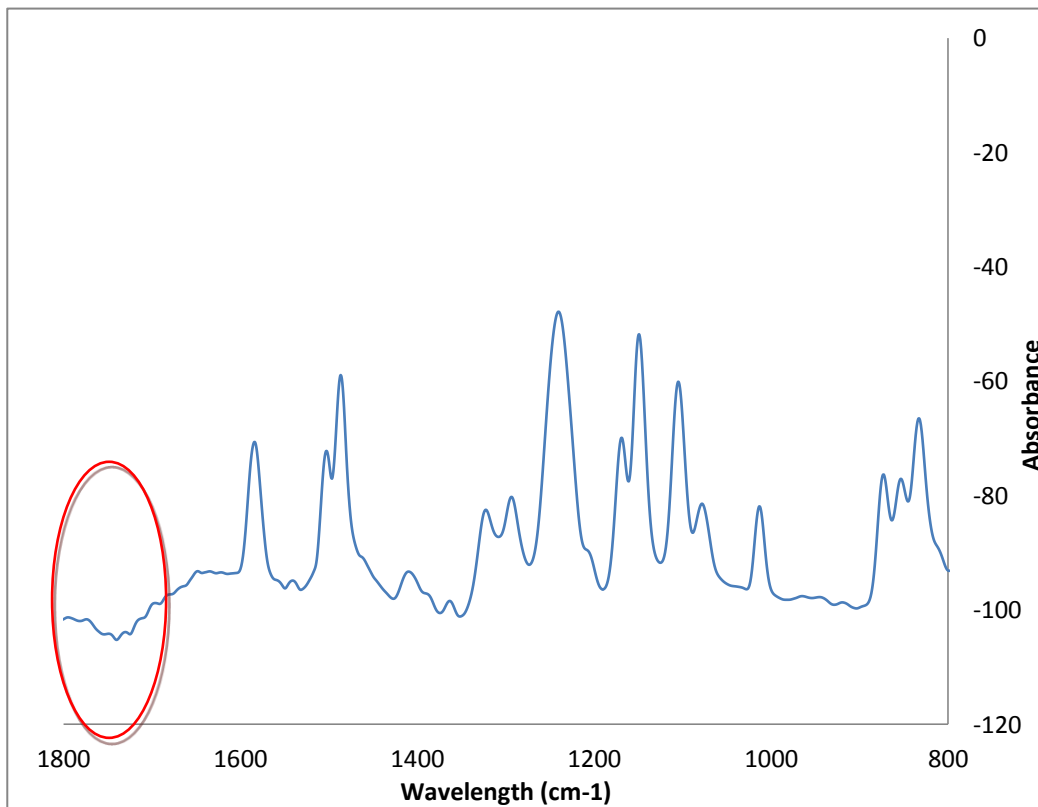


Figura 8.5 Espectroscopia de [Tang et. al, 2009]

La disminución de la presencia de grupo C=O puede ser debido a su eliminación de la membrana o a un cambio de condiciones, como una **desprotonación** de los grupos COOH. El movimiento de la carga negativa, generada al liberar el protón, forma un efecto de resonancia con el doble enlace del grupo C=O y los enlaces de carbono o nitrógeno próximos de los grupos amina o amida, alterando así la espectroscopía por infrarrojo FTIR. [Oomens et al., 2010].

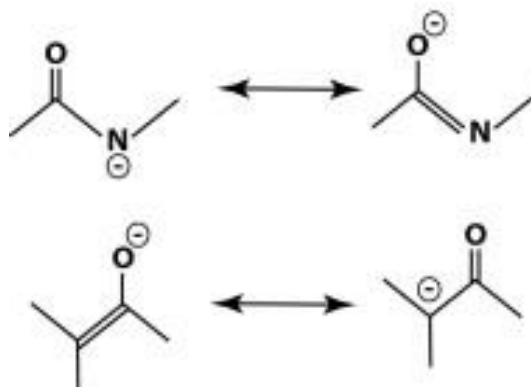


Figura 8.7 Resonancia del electrón con enlace doble de grupo carbonilo.

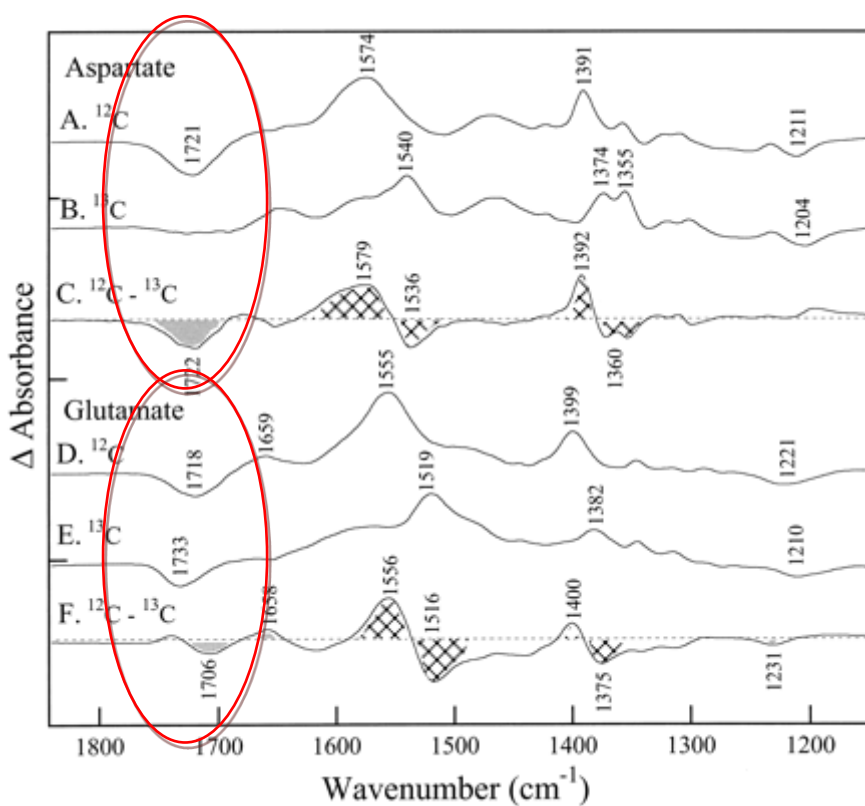


Figura 8.6 Espectroscopías comparadas de desprotonación de grupo carboxílico en moléculas orgánicas.

En la Figura 8.6 se aprecia cómo se forma una concavidad en la banda de alrededor de 1700 cm^{-1} , causada por la resonancia del electrón libre en el enlace de carbonilo [Hutchison et al., 1999].

Paralelamente, en los datos recopilados durante las pruebas experimentales, se analiza el comportamiento de las variables de operación características de la membrana.

Explorando datos obtenidos hasta la fecha, se detectó que el cambio en la variable Kw se había producido a partir del experimento hecho con NaCl y K_2HPO_4 . Se presenta en el gráfico la evolución de la permeabilidad de la membrana en función de la temperatura (ya que una es directamente proporcional a la otra):

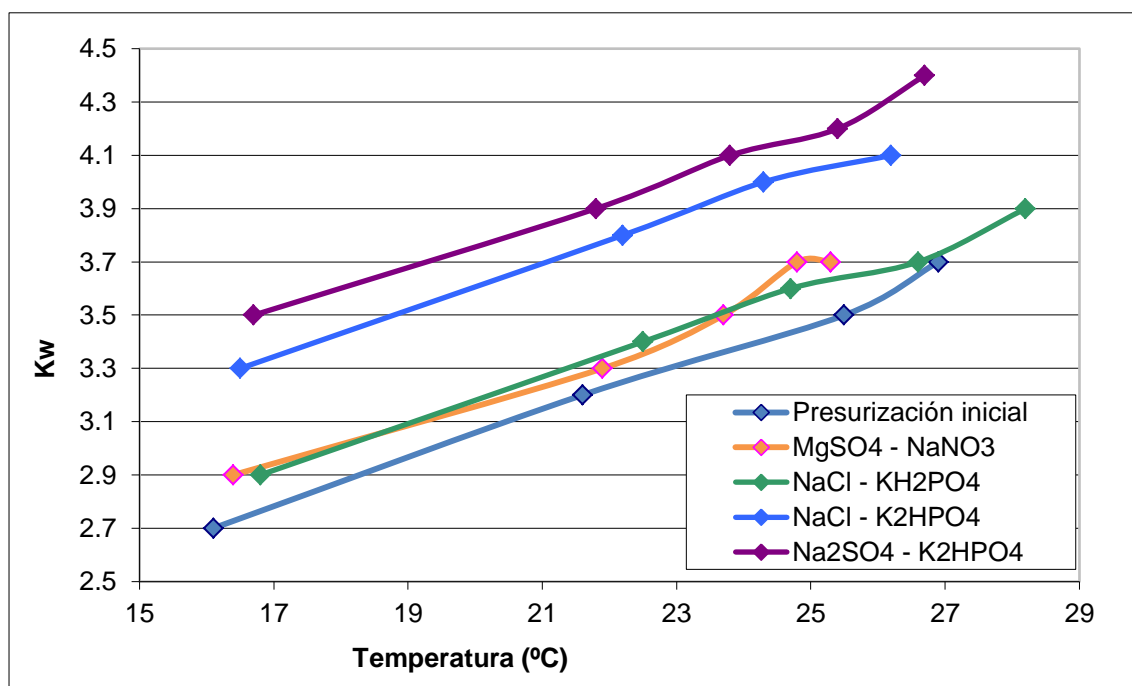


Figura 8.8 Evolución de la permeabilidad de la membrana al agua tras cada experimento

En la leyenda aparecen las representaciones de la variable Kw tras los experimentos descritos en la misma, ordenados cronológicamente, apareciendo de arriba a abajo de primero a último. Se aprecia claramente un incremento considerable de la permeabilidad al paso de agua de la membrana tras el experimento NaCl – K_2HPO_4 .

Teniendo en cuenta que en apartados anteriores se había visto que los iones H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} tienen un comportamiento muy parecido en cuanto a su selectividad para con la membrana y, tras observar en las pruebas realizadas que no había ningún resto de fosfato acumulado, se decidió por estudiar la influencia del pH.

Se adjuntan, en la Figura 8.109 y la Figura 8.910, los datos obtenidos en los experimentos de NaCl con KH_2PO_4 y K_2HPO_4 , cuya diferencia notable era el pH de trabajo de la membrana, superpuestos para poder apreciar las diferencias existentes.

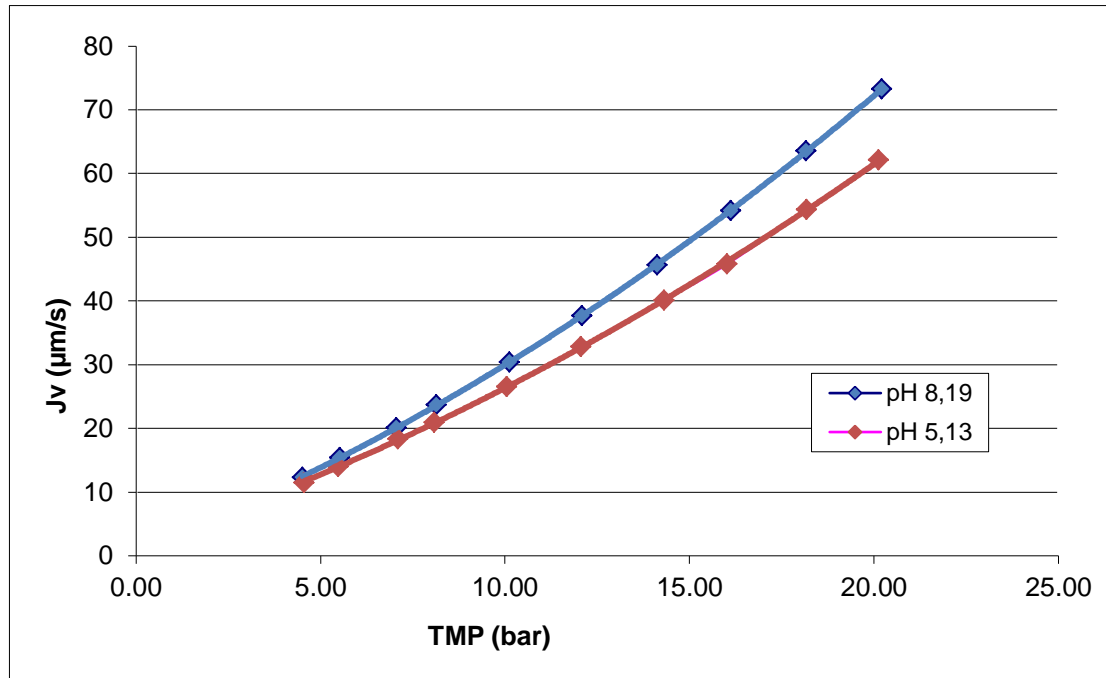


Figura 8.10 Flujo transmembrana frente a TMP a diferente pH

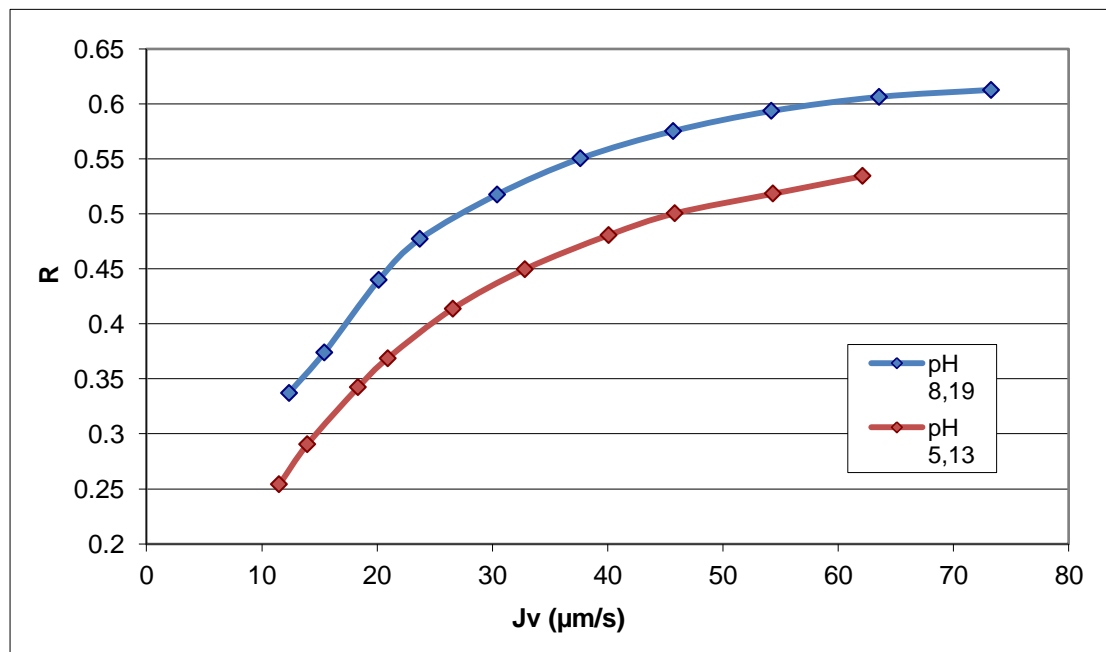


Figura 8.9 Rechazo de sal dominante a diferentes pH (NaCl)

En la Figura 8.109 la pendiente de las rectas sería la variable K_w , indicadora de la permeabilidad. Se aprecia una diferencia creciente en los flujos de agua generados, para la misma presión, a medida que se incrementa la TMP, siendo el de mayor magnitud el de pH alto. Este comportamiento fue observado también en pruebas con membranas de nanofiltración en investigaciones anteriores [Hong et al., 2009].

En este caso se aprecia cómo, a pH alto también, se vuelve a comprobar que el flujo de agua a través de la membrana es más elevado [Ballet et. al, 2007] y que el rechazo de la membrana frente a las sales en solución aumenta considerablemente [Jianquan et. al, 2011] (casi un 10% en este caso), tras haber realizado las mediciones de conductividad de las muestras de permeado

Tras interpretar datos, se concluyó en que debido al pH básico en el que se había trabajado, los grupos funcionales de la capa activa de la membrana se habían desprotonado (perdido los H^+ de los grupos carboxílico y similares), confiriendo así una carga superficial negativa superior a la generada a pH neutro o ácido. También se concluyó que, si la membrana no había vuelto a sus condiciones iniciales de trabajo tras las limpiezas era debido a que el agua de limpieza, desionizada a pH 5.5, no tenía suficiente presencia de protones libres como para devolver a su estado anterior a la membrana sin alterar sensiblemente su pH y el consumo de energía derivado del cambio.

8.3. Acciones implementadas

Para acabar de comprobar las hipótesis realizadas, se hicieron circular soluciones ácidas, a pH 4 y a pH 2.5, siempre vigilando que se trabajase en el rango aceptado por la membrana, y se realizó un pase de agua a posteriori para limpieza de posibles residuos.

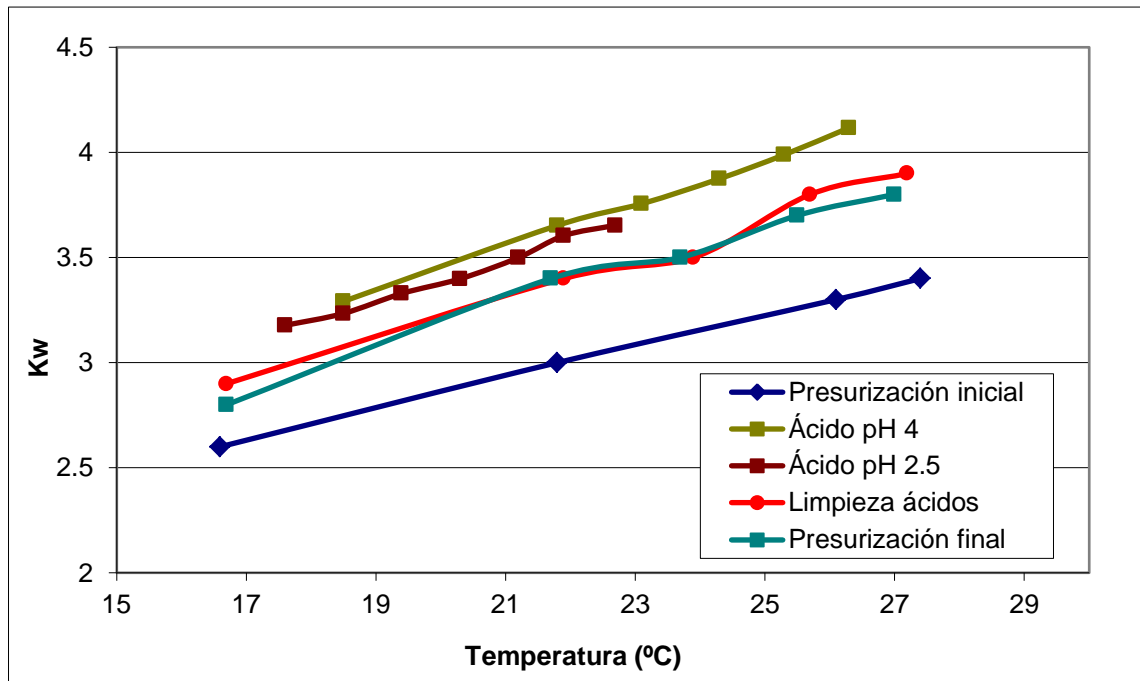


Figura 8.11 Permeabilidad de la membrana en las diferentes pruebas con soluciones ácidas y agua desionizada.

En la Figura 8.11 se presentan las permeabilidades al agua tras haber trabajado a diferente pH de solución de trabajo, apareciendo por orden cronológico de arriba a abajo.

Así pues, se comprobó que el pH tiene influencia en el rendimiento de la membrana, por lo que se tuvo en cuenta a la finalización de cada experimento realizar varias limpiezas para volver a acondicionar la membrana para su siguiente uso.

9. Propuesta de mejora de la instalación experimental

9.1. Sistema de toma de mediciones

Debido a la fragilidad de la carcasa, se tuvo una baja disponibilidad del Conductímetro a causa de roturas al introducirlo en la ranura asignada.

Se propone el siguiente diseño para la medición in-line y la toma de muestras de permeado, consistente en un pequeño depósito pulmón de baja capacidad hecho de metacrilato o algún material similar, con entrada y salida para el permeado y, para los sensores, una ranura hecha a medida por donde ser introducidos y unas fijaciones de rosca, aprovechando así el tapón-rosca que llevan incorporados la mayoría de ellos con el fin de fijar la carcasa protectora para su almacenamiento, como fijación al depósito, evitando así someter el sensor a esfuerzos evitables y reduciendo así el peligro de rotura

Como apunte adicional, sería preferible que la válvula de toma de muestras estuviese colocada aguas arriba del depósito. En caso contrario, se obtendría una lectura falsa sobre el flujo de permeado obtenido.

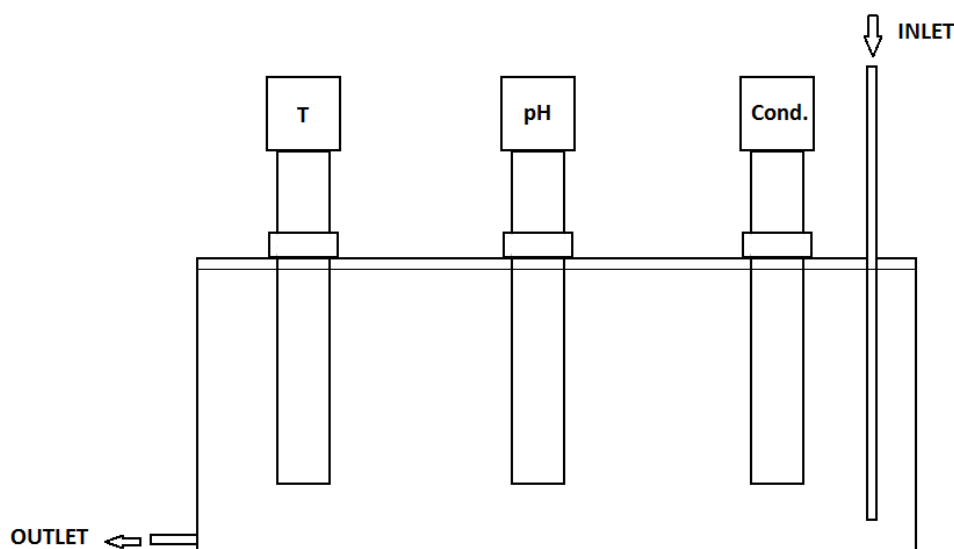


Figura 9.1 Esquema del sistema de toma de mediciones

Como contrapartida, durante la toma de muestra, los sensores leerían los datos referentes al depósito, a priori iguales que los que se obtienen de la muestra que se está tomando, y no los de la muestra en sí.

9.2. Insonorización de bomba impulsora

Este proceso constaría de 3 pasos para su ejecución:

- 1- Sustituir la tarima sobre la que está colocada el conjunto de la bomba y el motor, actualmente un palet hueco de plástico, por una tarima sin espacios vacíos interiores.
- 2- Colocar el conjunto sobre fijaciones acolchadas con alguna goma elástica, reduciendo así el ruido por vibraciones
- 3- Instalar paneles rodeando y cubriendo la bomba con tal de confinar las vibraciones del aire en ese espacio (tener en cuenta la refrigeración del motor).

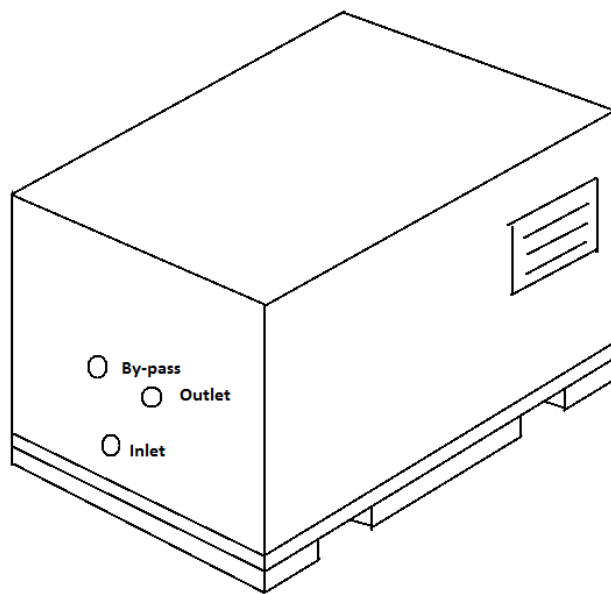


Figura 9.2 Representación de la bomba insonorizada

10. Organización del proyecto

10.1. Diagrama de Gantt

En la tabla Tabla 10.1 se hace un pequeño resumen de las horas invertidas en realizar cada parte del proyecto.

Tarea	Horas
Aprendizaje previo	25
Realización de experimentos	250
Análisis de muestras	50
Búsqueda de información	30
Modelización de resultados experimentales	50
Interpretación de resultados	50
Redacción de la memoria	100
Revisión de la memoria	50

Tabla 10.1 Recuento de horas utilizadas en cada tarea

Para su mejor visualización se adjunta el diagrama de Gantt.

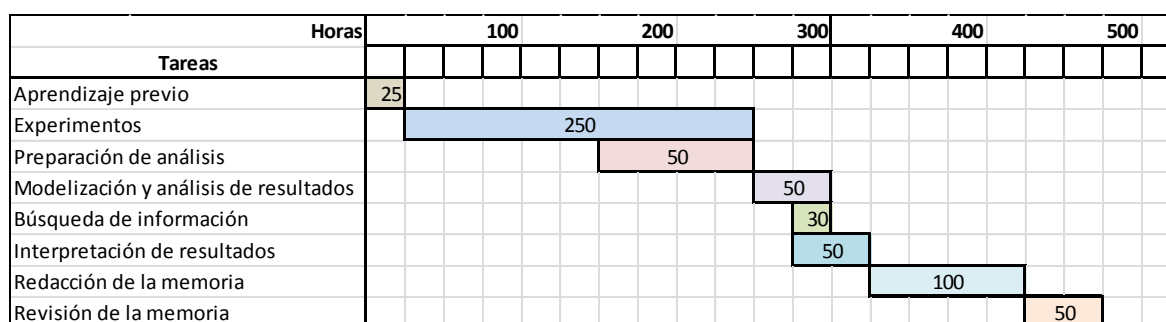


Tabla 10.2 Diagrama de Gantt del proyecto.

10.2. Evaluación económica

Los costes del proyecto, por su índole, se deben separar en dos grupos.

- **Bienes materiales**

El coste económico de los bienes que se han tenido que comprar, utilizar u ocupar para realizar las pruebas y los análisis. Se pueden dividir en:

- Materia prima. Se presenta un resumen en forma de tabla del coste de los reactivos utilizados durante la fase de experimentación.

Materia prima	Cantidad (g)	Precio (€/g)	Coste (€)
NaCl	440.49	0.04	17.62
Na ₂ SO ₄	1076.07	0.03	32.28
NaHCO ₃	630.09	0.03	18.90
KH ₂ PO ₄	6.87	0.01	0.07
K ₂ HPO ₄	28.6	En laboratorio	0
MgHPO ₄	6	0.02	0.12
(NH ₄) ₂ HPO ₄	8.42	0.02	0.17
KCl	190.13	0.01	1.90
NaNO ₃	4.29	En laboratorio	0
Agua desionizada	1350	1	1350
Bote de muestras	425	0.59	250.75
TOTAL			1651.81

Tabla 10.3 Coste de materias primas

- Uso de laboratorio y materia y consumibles varios, tales como sensores, eluyentes, papel...

$$300 \text{ horas} \times 10 \frac{\text{€}}{\text{h}} = 300 \text{ €}$$

- Planta piloto. Compuesta por las partes y con el coste indicados en la Tabla 10.4

Componente	Coste (€)
Tanque de metacrilato de 30 litros	185.35
Bomba volumétrica	3616.24
Variador de frecuencia e instalación	775
Caudalímetro	476
Válvula de aguja	78.21
Manómetro (2)	35.8
Circuito de sensores	148.5
Ordenador	724.8
Labview [Programa informático]	749
Válvula reguladora de presión	268.8
Membrana NF-270 (2)	371.7
Spacer (2)	693.33
Módulo de la celda de membrana	5338.23
Termostato para tanque	2184.63
Fuente de alimentación	596
Filtro de cartucho	5.10
Buffer para filtro	26.70

Multímetro + sensores de pH, T y cond.	1195.38
Bomba hidráulica de mano	666.70
Adaptador y conectores	462.43
Tubos de PVC	8.30
Tubos de Acero Inoxidable	18.14
Capilares de toma de muestra	126.68
Soporte de electrodos	100
TOTAL	19439.02 €

Tabla 10.4 Coste de la planta piloto desglosado

El coste de la instalación no se ha amortizado, pero se puede hacer un cálculo basado en la vida útil prevista de los componentes. En este caso se considera aceptable un período de cinco años. Como se conoce que la planta ha sido utilizada con anterioridad y se utilizará a posteriori, se calculará solamente el período que se ha hecho uso. Esto es:

$$Parte\ amortizada\ (\text{€}) = \frac{Valor\ amortizable\ (\text{€})}{Vida\ útil\ (\text{años}) \frac{365\ días}{1\ año} \frac{8\ h}{1\ día}} \cdot período\ de\ amortización\ (h)$$

Ecuación 10.1

$$Parte\ amortizada = \frac{19439.02\text{€}}{5\ años \frac{365\ días}{1\ año} \frac{8\ h}{1\ día}} \cdot 250h = 332.86\ \text{€}$$

Como resumen, se recoge en la Tabla 10.5 el coste total de los bienes materiales utilizados.

Concepto	Coste (€)
Materia prima	1651.81
Uso de instalaciones y material consumible	3000
Amortización de planta piloto	332.86
Gastos de servicios (luz, agua, etc)	200
TOTAL	5184.67 €

Tabla 10.5 Resumen de coste de bienes materiales

- **Recursos humanos**

Es el coste representado por las horas que una persona (o varias) han dedicado su tiempo y trabajo a realizar las tareas mencionadas en la Tabla 10.6, contemplando su salario.

Tarea	Horas (h)	Precio por hora (€/h)	Coste (€)
Aprendizaje previo	25	16	400
Experimentos	250	6	1500
Preparación de análisis	50	6	300
Búsqueda de información	25	15	375
Interpretación de resultados	50	16	800
Modelización y análisis de resultados	50	16	800
Redacción de la memoria	100	10	1000
Revisión de la memoria	50	40	2000
TOTAL			7175 €

Tabla 10.6 Cálculo del coste de recursos humanos

- **Totales**

Para concluir, se recogen los totales calculados para finalizar el cálculo del gasto y aplicar factores correctivos para prever gastos colaterales.

Concepto	Coste (€)
Bienes materiales	5184.67
Recursos humanos	7175
Subtotal 1	12059.67
IVA (21%)	2532.53
TOTAL	14892.20

Tabla 10.7 Coste total del proyecto

10.3. Impacto ambiental

Como en la mayoría de procesos, se genera un residuo. Pero un residuo no tiene por qué serlo si se sabe cómo aprovecharlo para otros fines beneficiosos.

En aplicación industrial, en un hipotético proceso, se obtendría un flujo de agua con un contenido reducido de sales y otro con un contenido grande, cercano a saturación en algunos casos. Las especies en solución pueden aprovecharse como subproducto para síntesis.

La opción más evidente es acumular el flujo de concentrado en piscinas con gran superficie y alta insolación para recuperación de las sales. La contra de este proceso es que si se quiere separarlas, se debe hacer durante el proceso de precipitación según la solubilidad de cada una, o controlando su precipitación mediante adición de iones específicos.

Según la proporción y variedad de sales que contenga este precipitado, se puede utilizar para fabricación de fertilizantes, cementos, explosivos, medicamentos, etc.

Enfocando desde otro punto de vista, si se utilizase la NF para obtener una solución de mayor concentración (disolver sales y superconcentrar extrayendo agua) para una célula electrolítica, se estaría generando una corriente de agua limpia que se habría evitado de usarse en proceso.

Incluso en aguas que no son aptas para consumo, usando la NF se puede extraer fosfato (en forma de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-}) tras someter fangos residuales a un tratamiento previo de oxidación húmeda para obtener una solución acuosa [Blöcher et. Al, 2012].

En el caso de las pruebas realizadas en la planta piloto, como residuos se generaron las soluciones de alimentación, las soluciones de análisis, papel de rolo para secar derrames, salpicaduras y herramientas de trabajo y papel de oficinas.

En el caso de las soluciones de alimentación, su gestión fue su vertido al sistema de alcantarillado, ya que el agua de red y, en mayor cantidad, la de alcantarillado tienen un contenido en sales superior al de las soluciones de trabajo.

Las soluciones de análisis fueron gestionadas a través del departamento como soluciones ácido-base, debido al pH de los eluyentes utilizados en los análisis por cromatografía iónica, bajo el CER 060106.

El papel utilizado con fines higiénicos y de limpieza, fue gestionado en los distintos puntos de recogida existentes en el laboratorio para su posterior traslado a un CRT (Centro de Recogida y Tratamiento), así como el papel de oficina que ya no podía ser reutilizado.

Conclusiones

El primer punto a destacar del estudio realizado es el potencial de la tecnología utilizada. Según los datos obtenidos, su capacidad de separación es atractiva, aunque no suficiente en algunos casos todavía, pero se trabaja por buen camino para hacer de la nanofiltración una tecnología apta para el potabilizado de agua de consumo humano a partir de fuentes variopintas.

Se ha comprobado como el Solution-Difusion-Film Model (SDFM) realiza una predicción del comportamiento de especies en solución, y del rechazo que sufrirán, con un error muy reducido. Por tanto se podría considerar al modelo como una opción para realizar cálculos de diseño, teniendo siempre en cuenta que en la fase de desarrollo en que se encuentra todavía tiene cierto margen de error.

Se aprecia un alto rendimiento en la separación de fosfatos en solución, con valores siempre superiores al 90%, dando a la NF argumentos para ser una tecnología con la que reducir el impacto ambiental de aguas residuales. Por el mismo argumento, se puede considerar una opción válida para recuperación de fosfato para su posterior uso en síntesis.

En el caso de carbonatos, la NF también se presenta como una alternativa válida para la eliminación de dureza en el agua y, tras su optimización, podría ser capaz de utilizarse en sustitución de la Ósmosis Inversa, presentando las ventajas de la no necesidad de remineralizar el permeado a posteriori y de un consumo notablemente inferior de energía.

Se puede concluir también en que, de cara a aplicaciones a gran escala, un factor a tener en cuenta a la hora de establecer las condiciones de operación es el pH, ya que si se dispone de una membrana con carga superficial negativa ésta aumentara su rendimiento, tanto en separación de soluto como en generación de permeado.

Como conclusión personal, se ha aprendido una gran cantidad de información que puede ser útil en el futuro, tanto a nivel profesional como personal. También se han aprendido técnicas de trabajo con el que mejorar la eficiencia y lograr mejores resultados experimentales. Como punto final, para la solución de los problemas que surgen durante la realización de proyectos, la mejor opción es parar a pensar un momento y tener especial cuidado de dedicar atención a los pequeños detalles, pues éstos pueden tener consecuencias mayores en algunos casos.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer en general al departamento de Ingeniería Química de la Planta 4 de la ETSEIB, por la acogida dada.

Quiero agradecer a Mònica Reig su ayuda, tanto en los ratos de trabajo como de descanso, y su buen humor continuo, que hacían muy ameno el tiempo pasado en el laboratorio. También agradecer los buenos momentos al resto de Doctorandos y compañeros que realizaban el PFC o TFM al mismo tiempo.

Especial mención a los profesores Dr. José Luís Cortina por confiar en mí para la realización de éste proyecto y al profesor Dr. Oriol Gibert, por su ayuda en la confección.

Agradecer también a mi familia la paciencia que han tenido en los pequeños momentos de tensión durante la realización del proyecto.

Dar las gracias al proyecto Permear (PPQ-06842-CO2-01), financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, dentro del programa de Procesos Químicos, MICINN, España, donde se enmarca éste proyecto final de carrera.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

ABIDI A., *Effect of operating parameters on the selectivity of nanofiltration phosphates transfer through a Nanomax-50 membrane. Arabian Journal of Chemistry*, 30 of April 2011. <http://www.univ-ouargla.dz/Pagesweb/PressUniversitaire/doc/pubs/S1878535211001195-main.pdf> [20/08/13].

AGBAR: Aigües de Barcelona. www.agbar.es [20/08/2013].

AL-ZOUBI H., AL-THYABAT, S.S., *Treatment of a Jordanian phosphate mine wastewater by hybrid dissolved air flotation and nanofiltration. Mine Water & the Environment*, Vol 31, Issue 3, 2012, p 214-224.

AL-ZOUBI H., HILAL N., DARWISH N.A., MOHAMMAD A.W., *Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler-Kedem model. Desalination*, Vol 206, p 42-60.

AMBIENTUM. <http://www.ambientum.com> [20/08/2013].

BALLET, G.T., HAFIANE A., DHAHBI M., *Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. Journal of membran Science*. Vol 290, Issues 1-2, 2007, p. 164-172.

BASON S., KAUFMAN Y., FREGER V., *Analysis of Ion Transport in Nanofiltration Using Phenomenological Coefficients and Structural Characteristics. J. Phys. Chem. B*, Vol 114, 2010, p. 3510-3517.

BASON S., KEDEM O., FREGER V., *Determination of concentration-dependent transport coefficients in nanofiltration: Experimental evaluation of coefficients. Journal of Membrane Science*, Vol 326, 2009, p. 197- 204.

BLÖCHER, C., NIEWERSCH C., MELIN T., *Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. Water Research*. Vol 46, Issue 6, 2012, p. 2009-2019.

BÓDALO A., GÓMEZ J.L., GÓMEZ E., LEÓN G., TEJERA M., *Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. Desalination*, Vol 162, 2004, p 197-204.

BÓDALO A., GÓMEZ J.L., GÓMEZ E., LEÓN G., TEJERA M., Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. *Desalination*, Vol 184, 2005, p 149-155.

BOE (2003). www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245.pdf; [20/07/13].

BOE (1982). www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1982-16316 [20/07/13].

BOUSSU K., DE BAERDEMAEKER J., DAUWE C., WEBER M., LYNN K.G., DEPLA D., ALDEA S., VANKELECOM I.F.J., VANDECASTEELE C., VAN DER BRUGGEN B., Physico-Chemical *Characterization of Nanofiltration Membranes*. *Chemphyschem*. Vol 8, 2007, p. 370-379.

GHIZELLAOUI S, CHIBANI A., GHIZELLAOUI S., *Use of nanofiltration for partial softening of very hard water*. *Desalination*. Vol 179, Issues 1-3, 2005, p. 315-322.

GLUECKAUF E., The distribution of electrolytes between cellulose acetate membranes and aqueous solutions. *Desalination*, Vol 18, 1976, p 155-172.

Gobierno de Navarra.

http://www.navarra.es/home_es/Temas/Medio+Ambiente/Agua/Documentacion/Parametros/ParametrosNutrientes.htm [20/08/2013].

HONG S., OUYANG L., BRUENING M.L., *Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes*. *Journal of Membrane Science*, Vol 327, Issues 1-2, 2009, p 2-5.

HUNG P.V.X. CHO S., MOON S., *Prediction of boron transport through seawater reverse osmosis membranes using solution-diffusion model*. *Desalination*, Vol 247, 2009, p 33-44.

HUTCHINSON R., STEENHUIS J.J., YOCUM C.F. RAZEGHIFARD M.R., BARRY B.A., *Deprotonation of the 33-kDa, Extrinsic, Manganese-stabilizing Subunit accompanies photooxidation of Manganese in photosystem II*. *The Journal of Biological*, Vol 274, 1999, p 31987-31995.

HYDROTEC <http://www.hydrotec.co.uk/Portals/0/pdfdownloads/SC012.pdf> [20/08/2013].

JIANQUAN L., DING L., *Influence of pH on treatment of dairy wastewater by nanofiltration using shear-enhanced filtration system*. *Desalination*, Vol 278, 2011, p 150-156.

LENNTECH. www.lenntech.es [20/08/2013].

LÓPEZ J.A., MEJÍAS M., *Las aguas salobres. Una alternativa al abastecimiento en regiones semiáridas*. 2013. <http://aguas.igme.es/igme/publica/pdfs/arttycon21.pdf> [20/08/2013].

LONG F., ZHU A., WANG X., ZHU W., *Membrane flux and CaCO₃ crystallization in the unstirred dead-end nanofiltration of magnetic solution. Desalination*, Vol 186, Issues 1-3, 2005, p 243-254.

MUKHERJEE P., SENGUPTA A.K., *Some observations about electrolyte permeation mechanism through reverse osmosis and nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science*, Vol 278, 2006, p 301-307.

OOMENS J., STEILL J.D., *The structure of deprotonated tri-alanine and its α - fragment anion by IR spectroscopy. Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Vol 21, 2010, p 698-706.

RICE, G., BARBER A.R., O'CONNOR A.J., STEVENS G.W., KENTISH S.E., *Rejection of dairy salts by a nanofiltration membrane. Separation and Purification Technology*. Vol 79, Issue 1, 2011, p. 92-102.

SCHAEP J., VAN DER BRUGGEN B., UYTTERHOEVEN S., CROUX R., VANDECASTEELE C., WILMS D., VAN HOUTTE E., VANLERBERGHE F., *Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. Desalination*, Vol 119, Issues 1-3, 1998, p 295-301.

SIMPSON, A.E., KERR C.A., BUCKLEY C.A., *The effect of pH on the nanofiltration of the carbonate system in solution. Desalination*. Vol 64, 1987, p.305-319.

TANG, C.Y., KWON Y., LECKIE J.O., *Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. Desalination*. Vol 242. 2009. p. 149-167.

WQA: Water Quality Association. <http://www.wqa.org/> [20/08/2013].

WATSON B., HORNBERG C.D., *Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies. Desalination*, Vol 72, Issues 1-2, 1989, p 11-22.

YAROSHCHUK A., MARTÍNEZ-LLADÓ X., LLENAS L., ROVIRA M., DE PABLO J., *Solution-diffusion-film model for the description of pressure-driven trans-membrane transfer of electrolyte mixtures: One dominant salt and trace ions. Journal of Membrane Science*, Vol 368, 2011, p 192-201.

YAROSHCHUK A., MARTÍNEZ-LLADÓ X., LLENAS L., ROVIRA M., DE PABLO J., FLORES J., RUBIO P., *Mechanisms of transfer of ionic solutes through composite polymer nano-filtration membranes in view of their high sulfate/chloride selectivities. Desalination and Water Treatment*, Vol 6, 2009, p 48-53.

YAROSHCHUK A., *Rejection of single salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: thermodynamic properties, model of constant coefficients, and its modification. Journal of Membrane Science*, Vol 198, 2002, p 285-297.

ZHU A., LONG F., WANG X., ZHU W., MA J., *The negative rejection of H⁺ in NF of carbonate solution and its influence on membrane performance. Chemosphere*, Vol 67, 2007, p 1558-1565.

ZHAO Y., TAYLOR J.S., CHELLAM S., *Predicting RO/NF water quality by modified solution diffusion model and artificial neural networks. Journal of Membrane Science*, Vol 263, 2005, p 38-46.

Bibliografía complementaria

BAKER, R.W., *Membrane Technology and Applications*. McGraw-Hill, 2000. ISBN: 0071354409 .

MUJERIEGO R., *Manual Práctico de Riego con Agua Residual Municipal Regenerada*. Ediciones de la UPC, 1990.

PAGÈS N., *Avaluació de tecnologies de membrana en la potabilització d'aigües salobres per a la millora de la seva qualitat química i organolèptica*. Doctorat en Enginyeria de Processos Químics. UPC, 2009.

REIG, M., *Modelització del transport d'espècies iòniques en processos de nanofiltració: aplicació al tractament de potabilització d'aigües salobres*. UPC, 2011.

SCHÄFER A.I., FANE A.G., WAITE T.A. *Nanofiltration: principles and applications*. Elsevier, 2005. ISBN:1856174050.