



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**LA NANOFILTRACIÓN Y SUS APLICACIONES EN LA
POTABILIZACIÓN Y EL TRATAMIENTO DEL AGUA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O C I V I L

PRESENTA:

RODRIGO TAKASHI SEPÚLVEDA HIROSE

DIRECTORA DE TESIS:

M.I. ALBA BEATRIZ VÁZQUEZ GONZÁLEZ



México, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN
FING/DCG/SEAC/UTIT/073/08

Señor
RODRIGO TAKASHI SEPÚLVEDA HIROSE
Presente

En atención a su solicitud me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso la profesora M.I. ALBA BEATRIZ VÁZQUEZ GONZÁLEZ, que aprobó esta Dirección, para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de INGENIERO CIVIL.

"LA NANOFILTRACIÓN Y SUS APLICACIONES EN LA POTABILIZACIÓN Y EL TRATAMIENTO DEL AGUA"

- INTRODUCCIÓN
- I. INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE MEMBRANA
- II. FUNDAMENTOS DE LA NANOFILTRACIÓN
- III. APLICACIONES DE LA NANOFILTRACIÓN
- IV. CASOS ESTUDIO
- V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el Título de ésta.

Asimismo le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar Examen Profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria a 11 de Septiembre del 2008.
EL DIRECTOR

MTRO. JOSÉ GONZALO GUERRERO ZEPEDA
GGZ/RSU/gar.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a Alba Vázquez, directora de la tesis, por todo su apoyo en la realización de este trabajo, su paciencia, dedicación y preocupación constantes. Por ser excelente maestra y sobre todo ser humano.

A mis profesores y a mis sinodales Agustín Deméneghi, Humberto Gardea, Enrique César, y Gerardo Rodríguez. Además de las observaciones que mejoraron el trabajo, tengo la fortuna de haber ocupado un lugar en sus clases. Los recuerdo siempre con cariño.

A mi familia por facilitarme el camino en todo momento.

A mis amigos y compañeros de la Facultad, gracias por las risas y los buenos momentos.

A Tahtiali, por tu apoyo y ánimo constantes.

A nuestra Universidad, nuestra casa, por darnos todo.

Índice

| | |
|--|-----|
| Objetivos..... | 3 |
| Introducción..... | 4 |
| 1. Introducción a los procesos de membrana | 11 |
| 1.1. Desarrollo histórico de las membranas | 13 |
| 1.2. Tipos de procesos de membrana..... | 17 |
| 1.3. Morfología y materiales de las membranas | 21 |
| 1.4. Configuración de las membranas | 24 |
| 1.5. Fundamentos teóricos de la filtración por membranas | 25 |
| 1.5.1.Filtración tangencial..... | 33 |
| 2. Fundamentos de la Nanofiltración | 34 |
| 2.1. Fabricación de membranas de Nanofiltración..... | 37 |
| 2.2. Mecanismos que actúan en el proceso de NF | 41 |
| 2.2.1.Fenómeno de Donnan..... | 43 |
| 2.3. Caracterización de las membranas de Nanofiltración | 44 |
| 2.4. Proceso de Nanofiltración | 46 |
| 2.4.1.Sistemas de alimentación | 46 |
| 2.4.2.Pretratamiento..... | 46 |
| 2.4.3.Pretratamiento avanzado | 51 |
| 2.4.4.Proceso de membrana | 53 |
| 2.4.5.Post tratamiento | 67 |
| 2.4.6.Disposición del concentrado..... | 67 |
| 2.5. Obstrucciones y limpieza de las membranas..... | 68 |
| 2.5.1.Mecanismos de obstrucción | 72 |
| 2.5.2.Análisis del potencial de obstrucción de la alimentación | 81 |
| 2.5.3.Limpieza de las membranas..... | 84 |
| 2.6. Estrategias para aumentar el flux..... | 93 |
| 2.7. Modelos de la Nanofiltración | 94 |
| 2.8. Costos..... | 98 |
| 2.9. Nanofiltración Capilar (NFC) Directa..... | 100 |
| 3. Aplicaciones de la Nanofiltración | 102 |
| 3.1. Potabilización..... | 102 |
| 3.1.1.Remoción de pesticidas | 103 |
| 3.1.2.Eliminación de subproductos de la desinfección | 103 |
| 3.2. Reutilización..... | 104 |
| 3.3. Pretratamiento de la OI | 105 |

| | |
|---|-----|
| 3.4. Desalinización | 105 |
| 3.5. Remoción de asbesto..... | 107 |
| 3.6. Remoción de arsénico..... | 107 |
| 3.7. Remoción de isótopos radioactivos..... | 107 |
| 3.8. Remoción de sulfatos..... | 108 |
| 3.9. Industria textil..... | 108 |
| 3.10. Industria azucarera | 109 |
| 3.11. Industria láctea | 109 |
| 4. Casos estudio | 111 |
| 4.1. Nacional | 111 |
| 4.1.1. Reúso en el Valle del Mezquital | 111 |
| 4.2. Internacional | 114 |
| 4.2.1. Planta de tratamiento de Méry-sur-Oise | 114 |
| 5. Conclusiones y recomendaciones..... | 130 |
| 6. Bibliografía | 132 |

La nanofiltración y sus aplicaciones en la potabilización y el tratamiento del agua

Objetivos

El objetivo del presente trabajo es mostrar un panorama del proceso de la Nanofiltración como parte de una alternativa de tratamiento de agua, así como exponer algunos casos en donde se haya utilizado este proceso.

También se presentan los fundamentos de la Nanofiltración, los diferentes procesos necesarios para llevar a cabo un tratamiento de este tipo, los posibles alcances del sistema de tratamiento, además de las limitaciones que presenta al aplicarlo.

Introducción

En la inmensidad de formas biológicas, existe un componente común, un núcleo dador de vida. El agua es la unidad en la diversidad, y entre el abanico de sustancias que se encuentran sobre la superficie terrestre, ésta es la que tiene mayor presencia.

De fuerza indomable y naturaleza caprichosa, rige la forma y los ciclos de vida del planeta, y el ser humano no está exento de ello. Es un recurso fundamental para su desarrollo y ha sido determinante en la disposición y progreso de los asentamientos humanos.

Nuestro organismo requiere de agua con ciertas características de calidad para poder aprovecharla y que no resulte contraproducente consumirla. Como se ha mencionado en múltiples ocasiones, menos del 1% del total del agua en el planeta es dulce y se encuentra disponible en su estado líquido. Además, la distribución geográfica del agua (ríos, lagos, etc.) en los continentes es completamente desigual.

A nivel país, México presenta la misma problemática. En la zona norte, centro y noroeste se concentra el 77% de la población, pero cuenta con tan sólo el 31% del agua renovable, mientras que en la zona sur y sureste habita sólo el 23% de la población pero se encuentra el 69% del agua renovable (CONAGUA, 2007). La Figura 0.1 muestra claramente esta situación.

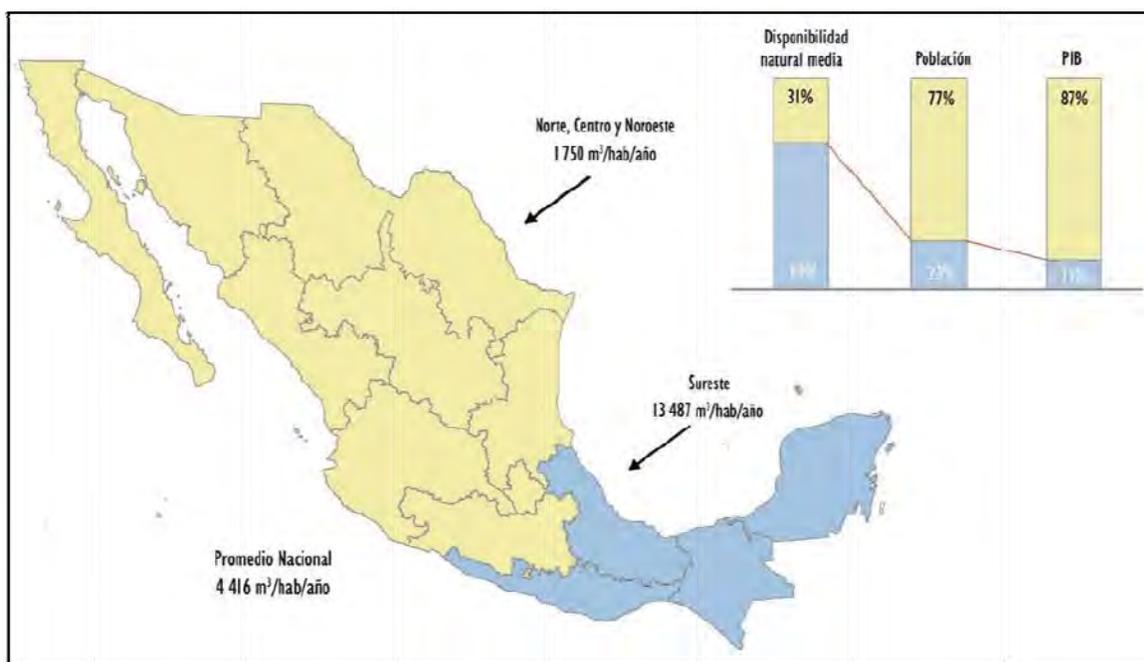


Figura 0.1. Contraste regional entre el desarrollo y la disponibilidad del agua. Fuente: (CONAGUA, 2007).

Aunado a las condicionantes naturales, la escasez del líquido a nivel mundial se debe a una serie de factores como la sobreexplotación de fuentes subterráneas, una irrigación poco eficiente y el desarrollo industrial. Además, debido a las escasas precipitaciones naturales y a los procesos de urbanización los acuíferos no se recargan adecuadamente en muchas regiones. Es importante mencionar que la escasez y la calidad del agua se asocian con focos de enfermedades que se transmiten a través de la misma, poniendo en peligro la salud humana y la calidad de los alimentos.

En el caso de México, la sobreexplotación de acuíferos se ha incrementado de manera importante. En 1985 existían 80 acuíferos que presentaban este problema, para el 2001, 97, y para el 2006, 104 (CONAGUA, 2007). En la Tabla 0.1 se pueden observar la distribución de los acuíferos por región hidrológico-administrativa (Figura 0.2), así como los que presentan problemas de sobreexplotación y salinización.

Tabla 0.1. Acuíferos en México, por región hidrológico-administrativa, 2006. Fuente: (CONAGUA, 2007)

| Región Hidrológico-Administrativa | Número de acuíferos | | | | Recarga media (hm ³) |
|--|---------------------|-----------------|----------------------|--|----------------------------------|
| | Total | Sobreexplotados | Con intrusión marina | Bajo fenómeno de salinización de suelos y aguas salobres | |
| Península de Baja California (I) | 87 | 7 | 9 | 4 | 1 233 |
| Noroeste (II) | 63 | 15 | 5 | 0 | 2 870 |
| Pacífico Norte (III) | 24 | 1 | 0 | 0 | 3 194 |
| Balsas (IV) | 47 | 2 | 0 | 0 | 4 220 |
| Pacífico Sur (V) | 34 | 0 | 0 | 0 | 1 696 |
| Río Bravo (VI) | 100 | 16 | 0 | 4 | 5 081 |
| Cuencas Centrales del Norte (VII) | 68 | 24 | 0 | 8 | 2 297 |
| Lerma-Santiago-Pacífico (VIII) | 127 | 33 | 1 | 0 | 7 566 |
| Golfo Norte (IX) | 40 | 2 | 0 | 0 | 1 392 |
| Golfo Centro (X) | 22 | 0 | 2 | 0 | 3 849 |
| Frontera Sur (XI) | 23 | 0 | 0 | 0 | 18 015 |
| Península de Yucatán (XII) | 4 | 0 | 0 | 1 | 25 316 |
| Aguas del Valle de México (XIII) | 14 | 4 | 0 | 0 | 1 835 |
| TOTAL | 653 | 104 | 17 | 17 | 78 564 |

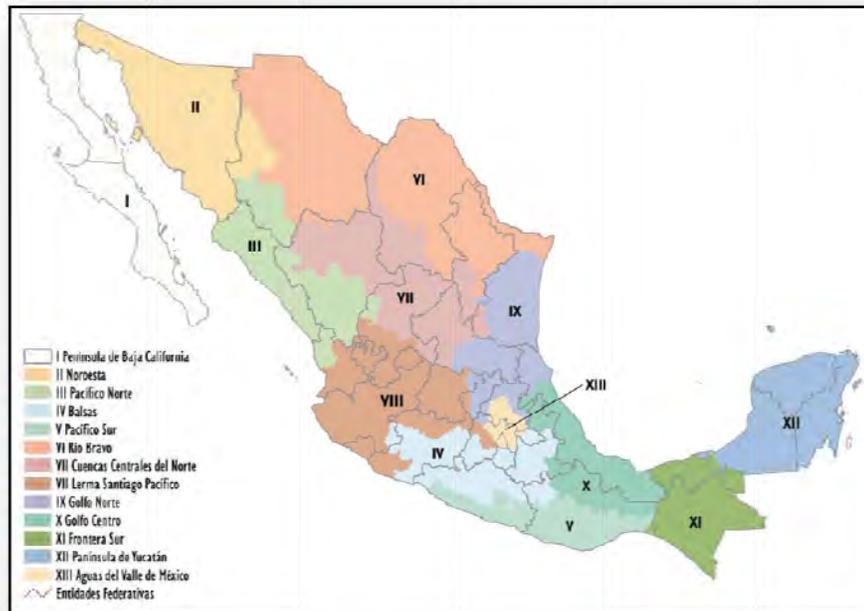


Figura 0.2. Regiones Hidrológico-Administrativas de México. Fuente: (CONAGUA, 2007)

El descenso de recursos hídricos y el continuo deterioro en la calidad del líquido es una preocupación creciente a nivel mundial y representa uno de los mayores retos para la supervivencia humana, especialmente en regiones áridas y semiáridas. La disponibilidad natural de agua por habitante tiene una tendencia marcada de disminución, y nuestro país no es la excepción (Figura 0.3).

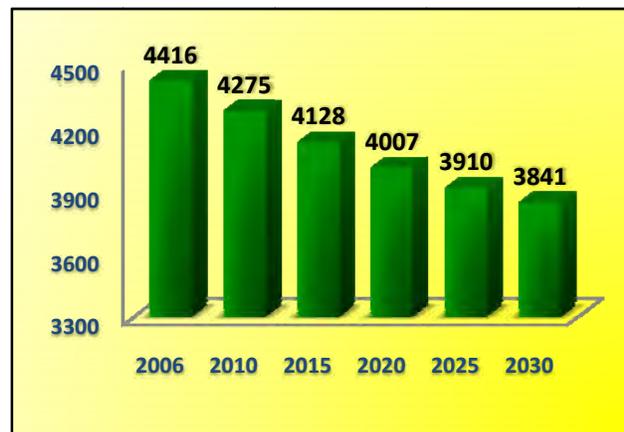


Figura 0.3. Proyecciones de la disponibilidad natural media de agua per cápita en México (m³/hab/año) (CONAGUA, 2007)

Se están adoptando y desarrollando cada vez más lineamientos para el consumo, utilización y tratamiento del agua alrededor del mundo. Mejorar su calidad se ha convertido en tarea urgente y necesaria. El crecimiento considerable de la población en las últimas décadas y las expectativas de desarrollo hacen necesario buscar nuevas formas de tratamiento para hacerla adecuada tanto para el consumo humano como para el industrial.

La mayoría del agua dulce disponible en muchas regiones del mundo se utiliza en la producción agrícola (ver Figura 0.4). En muchos países entre un 60 y un 90% del agua consumida es utilizada con estos fines. Es por esto que el intervalo entre la disponibilidad y la demanda de agua está

fuertemente ligado a esta actividad, además de las condiciones ambientales y los cambios climáticos. La escasez y las cada vez más frecuentes sequías, además de las inesperadas y repentinas grandes inundaciones amenazan la productividad agrícola, que es una de las mayores fuentes de alimentación de muchas regiones alrededor del mundo.

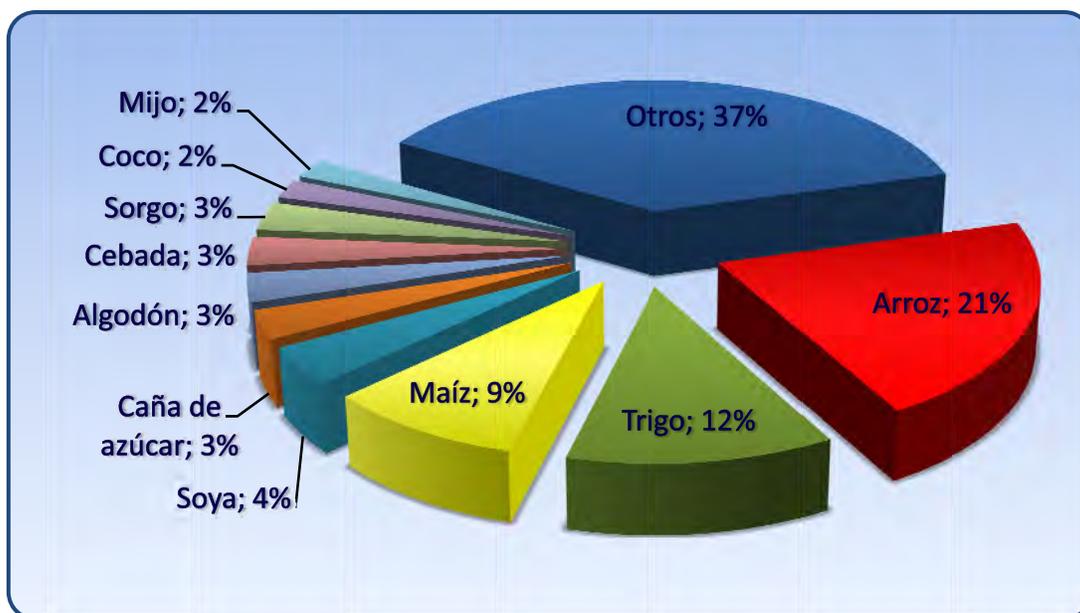


Figura 0.4. Contribución de los diferentes tipos de cultivo al volumen total de agua utilizada mundialmente en la producción agrícola. Tomado de (Chapagain & Hoekstra, 2004)

La disponibilidad limitada de agua está cambiando este escenario gradualmente y se utilizan fuentes adicionales para el riego, principalmente los efluentes domésticos. Sólo en los años recientes se ha buscado utilizar el agua residual tratada con diversos fines. Es indispensable realizar cambios para mejorar el aprovechamiento tanto de las fuentes de agua como de su reutilización.

El planteamiento de reutilizar el agua residual tratada para la irrigación de cultivos, huertos y pastizales se ha aplicado en diversas regiones alrededor del mundo: en Latinoamérica, la región del Mar Mediterráneo, en el norte de África, sur de Europa, oeste de Asia, y los E.U.A.

El agua residual tratada puede ser reutilizada para diferentes propósitos además del riego. El reúso extendido del líquido se practica en regiones desarrolladas en donde existe escasez de agua, como el medio oriente, Australia y algunos sitios de los E.U.A. También se está extendiendo en Europa, que ha estado sujeta durante las últimas dos décadas a una escasez creciente de las

fuentes convencionales, en términos tanto de cantidad como de calidad. En general, el agua tratada es utilizada para recargar el subsuelo y para restaurar los cuerpos de agua. La reutilización del agua residual urbana, incluyendo las aguas grises, se ha vuelto común en Japón y se piensa que se desarrollará ampliamente en China. Los países con un grado avanzado de desarrollo económico pueden hasta cierto punto financiar la reutilización extendida de sus aguas.

Es importante mencionar que mientras más elevado sea el nivel de vida en una región, el consumo per cápita aumenta. Dentro de un mismo país la dotación de agua por habitante es mayor en las urbes que en el medio rural.

Los principales obstáculos para la reutilización del líquido es la alta inversión de capital en las instalaciones y equipo, el sistema doble de bombeo necesario para distribuirla por separado del agua potable y el control necesario para minimizar riesgos a la salud y al ambiente.

El nivel de tratamiento está relacionado con el fin que se le dará al agua tratada. Por ejemplo, los nutrientes que contiene el agua tratada son hasta cierto nivel benéficos para el uso agrícola.

Por otra parte, en los últimos años ha crecido la preocupación sobre la presencia de micro-contaminantes orgánicos en el agua superficial como pesticidas, hormonas, compuestos farmacéuticos y químicos industriales, sustancias que la hacen dañina para el ambiente y los organismos vivos.

La atención en estos compuestos se ha incrementado debido a que se han desarrollado métodos analíticos más eficientes, por lo que los micro-contaminantes pueden detectarse a concentraciones cada vez menores. Además, el incremento en la producción y consumo de bienes industriales aumenta cada día la presencia de estos micro-contaminantes en las fuentes de agua.

Una alternativa al tratamiento de agua que se encuentra en rápida expansión alrededor del mundo es el tratamiento mediante membranas, que está demostrando ser una opción confiable, ecológica y cada vez más económica. La Nanofiltración pertenece a este tipo de métodos, y su potencial se desarrolla día con día de manera vertiginosa.

En nuestro país el tratamiento mediante membranas, y en general el tratamiento terciario no es muy común. Por ejemplo, dentro de los procesos de potabilización utilizados en las distintas plantas del país, sólo un pequeño porcentaje se lleva a cabo mediante membranas,

específicamente mediante ósmosis inversa (el 1.2% del total de gasto potabilizado), en regiones en donde los acuíferos están intrusionados con agua salobre (ver Tabla 0.2).

Tabla 0.2. Principales procesos de potabilización aplicados durante el 2006. Fuente: (CONAGUA, 2007)

| Proceso | Propósito | Plantas | | Gasto potabilizado | |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------|------------|--------------------|------------|
| | | No. | % | m3/s | % |
| Ablandamiento | Eliminación de dureza | 10 | 2.0 | 0.58 | 0.7 |
| Adsorción | Eliminación de trazas de orgánicos | 13 | 2.6 | 1.27 | 1.5 |
| Clarificación convencional | Eliminación de sólidos suspendidos | 180 | 36.7 | 59.89 | 70.1 |
| Clarificación de patente | Eliminación de sólidos suspendidos | 135 | 27.5 | 5.61 | 6.6 |
| Electrodialisis reversible | Eliminación de sólidos disueltos | 2 | 0.4 | 0.12 | 0.1 |
| Filtración directa | Eliminación de sólidos suspendidos | 55 | 11.2 | 14.05 | 16.5 |
| Filtros lentos | Eliminación de sólidos suspendidos | 6 | 1.2 | 0.04 | 0.1 |
| Ósmosis Inversa | Eliminación de sólidos disueltos | 75 | 15.3 | 1.06 | 1.2 |
| Remoción de Fe y Mg | | 15 | 3.1 | 2.77 | 3.2 |
| Total | | 491 | 100 | 85.40 | 100 |

A pesar de que la Nanofiltración es una tecnología en expansión en muchas partes del mundo, en nuestro país su presencia es casi nula debido a diversos factores, entre ellos, el económico.

En este trabajo se realiza un estudio de los diversos aspectos que involucran a este proceso, tratando de contestar algunas de las preguntas que surgirían al tratar de entender el tema: ¿Qué es la Nanofiltración? ¿Cuándo surgió y cómo? ¿Cómo funciona y para qué sirve? ¿Es aplicable y viable en nuestro país? Éste es un tema reciente, que necesita espacios de difusión, análisis, investigación y desarrollo.

En el **primer capítulo** se desarrollan los fundamentos históricos, teóricos y descriptivos de los procesos de membrana en general. Se pretenden definir los conceptos básicos del proceso de separación mediante membranas para entender con mayor facilidad el proceso de nanofiltración desarrollado en los capítulos subsecuentes. Así mismo, el desarrollo histórico presenta los antecedentes y el surgimiento de esta técnica en el tratamiento del agua.

El **segundo capítulo** aborda el tema de la Nanofiltración de lleno, tratando de abarcar los aspectos que describan de manera suficiente el proceso, como son la fabricación de membranas de este tipo, los mecanismos fisicoquímicos que actúan durante el proceso, las diferentes fases del proceso desde que el influente entra a la planta mediante los sistemas de alimentación, hasta que

sale después del postratamiento, pasando por un pretratamiento que acondicione el agua para que la nanofiltración se lleve a cabo de manera adecuada, así como una descripción de los diferentes tipos de módulos o disposición de las membranas. También se aborda uno de los principales problemas de este tipo de sistemas, y en general de los sistemas de membrana: las obstrucciones, detallando sus orígenes, los mecanismos mediante los cuales actúan y los diferentes tipos que se presentan comúnmente. Así mismo, se da una breve descripción de los diferentes tipos de modelos utilizados para representar los fenómenos que ocurren en el proceso, para a continuación hacer una descripción de aspectos que hay que considerar al momento de evaluar los costos que genera un proyecto de este tipo.

En el **tercer capítulo** se presenta un listado de las aplicaciones más representativas de la Nanofiltración. Aunque no se mencionan todas, se pretendió mostrar un panorama de las más utilizadas en la actualidad, tanto en la industria como en los servicios municipales.

El **cuarto capítulo** presenta un par de casos estudio, muy útiles para tener una idea de las condiciones apropiadas en donde se puede aplicar este tipo de proceso. Para elegir los casos estudio se le dio prioridad al tratamiento de agua para potabilización por ser un proceso estrechamente relacionado con la ingeniería civil, particularmente con la ingeniería sanitaria y ambiental.

Finalmente, en el **quinto capítulo** se presentan las conclusiones de este trabajo, procurando hacer un balance en los aspectos positivos y negativos del proceso, así como en los aspectos que son susceptibles de desarrollar e investigar en un futuro.

1. Introducción a los procesos de membrana

Desde células hasta sistemas de tratamiento de aguas, las membranas se hacen presentes en el mundo que nos rodea. En términos generales, una membrana puede ser definida como una barrera selectiva entre dos fases que impide el flujo de materia en suspensión, partículas coloidales o especies disueltas en cualquier solvente y que permite el pasaje preferencial de uno o más componentes de cierta solución a través de ella. (Palacio Martínez, 1999), (Silva, Vega, & Martínez, 2004)

Una solución es la mezcla de un *solvente* (sustancia, generalmente un líquido como el agua, capaz de disolver otras sustancias) y de uno o varios *solutos* (constituyentes disueltos en la solución). Los procesos de membrana son técnicas modernas de separación fisicoquímica que usan las diferencias en la permeabilidad (de los constituyentes del agua) como mecanismo de separación. Durante este tipo de tratamiento, el agua es bombeada en contra de la superficie de la membrana, reteniendo una parte de los componentes. El agua que pasa a través de la membrana se le llama *permeado*, y la solución que no logra atravesar la membrana se le llama *concentrado* (véase Figura 1.1).

El tamaño de los poros determina el tipo de componentes que quedan retenidos. Las membranas utilizadas típicamente son de materiales sintéticos, tienen menos de 1 mm de espesor, y son semipermeables, esto quiere decir que son altamente permeables a algunos componentes del flujo de alimentación y menos permeables (o impermeables) a otros. Durante el proceso, los componentes permeables pasan a través de la membrana y los impermeables son retenidos.

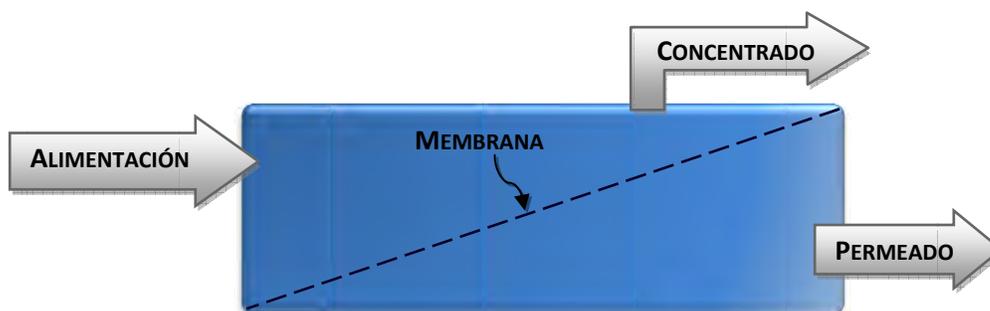


Figura 1.1. Diagrama conceptual de un proceso de separación por membrana

La tecnología de separación por membranas ha mostrado gran potencial en diversas aplicaciones comerciales. Entre las ventajas de este tipo de tecnología podemos citar las siguientes:

- ♦ Presenta requerimientos de energía bastante bajos en comparación con otras técnicas de separación usadas para procesos industriales y de desalación
- ♦ Presentan una configuración modular, por lo que pueden variarse los rangos de separación
- ♦ Eliminan iones contaminantes, sólidos disueltos, bacterias y partículas
- ♦ Son relativamente estables a los cambios en el flujo y a las variaciones en la carga de sólidos disueltos totales
- ♦ Son de bajo consumo energético
- ♦ Se operan de manera continua
- ♦ Pueden ser operados a temperatura ambiente
- ♦ No necesitan aditivos para producir la separación
- ♦ Es una tecnología ambientalmente limpia, minimizando el uso de sustancias químicas.
- ♦ Son de tamaño compacto
- ♦ Muestran flexibilidad y fácil combinación en procesos híbridos

Es por esto que los sistemas de separación por membrana se han aplicado exitosamente en la industria a fin de separar, concentrar o purificar ciertos componentes de interés.

Sin embargo, y a pesar de las mejoras tecnológicas, existe una gran limitante en los procesos de membrana: su desempeño se ve disminuido con el tiempo debido a que durante el proceso los materiales rechazados se acumulan, obstruyen o se absorben en la superficie y en los poros de las mismas. En consecuencia, la permeabilidad de las membranas disminuye y se tiene que aplicar mayor presión para mantener el flujo deseado, por lo que aumenta la energía consumida y los costos de operación. Además, las membranas se tienen que limpiar con mayor frecuencia lo que puede reducir su expectativa de vida.

En el tratamiento de aguas residuales existen también otras limitantes. Tienen un costo elevado tanto inicial como de operación comparado con otros procesos, además de requerir un pretratamiento de alto nivel. Además, gran porcentaje del influente es rechazado. Las grandes presiones de operación del tratamiento por Ósmosis Inversa y su baja permeabilidad son grandes obstáculos para su aplicación. Por otro lado, la Microfiltración y la Ultrafiltración en

muchas ocasiones no son adecuadas debido a su bajo potencial de rechazo o separación. No obstante, la Nanofiltración es una alternativa atractiva, ya que ofrece alto potencial de separación con presiones de operación relativamente bajas.

1.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE LAS MEMBRANAS

Desde el siglo XVIII se han realizado estudios sistemáticos de los fenómenos ocurridos en las membranas. Abbé Nollet, clérigo francés, acuñó el término ósmosis en 1748 para describir el paso del agua a través de una membrana, publicando su libro *Leçons de physique experimentale*.

Se comenzaron a desarrollar las membranas sintéticas, a partir de la imitación de las membranas naturales. Las membranas microporosas se patentaron por primera vez en la década de 1920, pero su uso estaba limitado a aplicaciones en el laboratorio como conteo de bacterias, remoción de microorganismos y partículas de corrientes líquidas y gaseosas, fraccionamiento de macromoléculas y estudios de difusión. No fue sino hasta el fin de la Segunda Guerra Mundial que se empezó a utilizar las membranas para potabilizar el agua a gran escala, ya que las fuentes de agua potable en Europa habían quedado destruidas.

A finales de la década de los 50 se crean las membranas asimétricas de **acetato de celulosa** para la desalinización del agua marina.

Para 1960, los elementos básicos de las membranas modernas ya habían sido desarrollados, pero no se utilizaban en escala industrial. El punto crucial a partir del cual se extendió el uso de las membranas en la separación fue el desarrollo de membranas sintéticas de alto rendimiento durante la década de los sesenta, ya que se convirtieron en medios viables para purificación de agua, pasando de ser exclusivos de laboratorio a ser de escala industrial. Los científicos Sidney Loeb (Figura 1.2) y Srinivasa Sourirajan desarrollaron la técnica de inversión de fases: un proceso de fabricación de membranas integrales anisotrópicas de Ósmosis Inversa de alta calidad que permitía



Figura 1.2. Sidney Loeb trabajando con una de las primeras máquinas desaladoras mediante ósmosis inversa. Fuente: <http://www.magazine.ucla.edu>

fabricarlas libres de defectos y con flujos muy altos manteniendo la selectividad (Baker, 2004). Las membranas estaban fabricadas a partir de una película ultra delgada apoyada en un soporte microporoso muy permeable que le proporcionaba resistencia mecánica. A partir de ahí, se obtuvo un amplio espectro de membranas de este tipo, variando algunas condiciones en su fabricación, sobre todo añadiendo aditivos en las membranas de acetato de celulosa. Esta técnica es utilizada hasta ahora y gracias a ella pudieron desarrollarse las membranas de Ósmosis Inversa (OI), Nanofiltración (NF), Ultrafiltración (UF) y Microfiltración (MF).

La historia de las membranas de NF es difícil separarla de la de la OI. Su origen se remonta entre la década de los 60 y 70, cuando se desarrollaron membranas de OI que operaban a presiones relativamente bajas con un $flux^1$ bastante razonable. Esto se buscó para disminuir los costos de la gran cantidad de energía que se consume debido a las altas presiones necesarias en la OI. Además, en muchos casos la calidad del efluente tratado con OI excede la calidad requerida para algunos usos.

Al inicio, las membranas de NF eran conocidas como membranas de OI de baja presión. De hecho, la primera patente que mencionó membranas de OI “seltas” o “abiertas” se registró en 1964 por los mismos Loeb y Sourirajan. A partir de ahí, se obtuvo un amplio espectro de membranas de este tipo, variando algunas condiciones en su fabricación, sobre todo añadiendo aditivos en las membranas de acetato de celulosa. Se investigó y desarrolló de manera constante, y para la década de los 70 ya existía un amplio espectro de membranas que abarcaba todo tipo de variaciones entre la OI y la UF. Con el advenimiento de tecnologías como el microscopio de fuerza atómica, se descubrió que estas membranas poseen poros de escala nanométrica, lo que originó que se les llamara membranas de nanofiltración. A principios de la misma década de los 70 las membranas asimétricas de acetato de celulosa comenzaron a estar disponibles en el mercado. Los usos propuestos abarcaban ablandamiento del agua, fraccionamiento de licores fermentados farmacéuticos, desalación del suero láctico con retención de la lactosa, remoción de la nata del concentrado de la leche, fraccionamiento de azúcares, y concentración de antibióticos. Posteriormente se empezaron a utilizar para fines muy variados en el tratamiento de agua, especialmente para el ablandamiento y la remoción del color.

¹ Como se explica con mayor detalle más adelante en el inciso de *Fundamentos teóricos de la filtración por membranas*, el flux es el flujo por unidad de área de superficie de membrana.

La NF empezó a utilizarse en el tratamiento de agua potable a gran escala en el año de 1988 en Florida debido a la dureza y coloración de agua en esta región. En ese mismo año iniciaron operaciones dos plantas en el estado: La Palm Beach Park of Commerce, con una capacidad de diseño de 0.18 mgd², y la St. Lucie West Service District, con capacidad de generar 1 mgd de agua potable.

Sin embargo, diversas limitantes se encontraron durante las investigaciones y búsqueda de posibles aplicaciones para esta tecnología, lo que restringió durante mucho tiempo su uso más extendido. Este tipo de membranas tienen varias deficiencias, las principales son la poca estabilidad tanto química como biológica y flujos insuficientes para algunos procesos.

Para tratar de solventar algunos problemas se intentó utilizar diversos compuestos diferentes al acetato de celulosa, pero no fue hasta que se desarrollaron membranas de compuestos no celulosos que formaban una delgada capa de polímero sobre soportes de UF que se llevó a cabo un gran avance debido a las ventajas que ofrecen estos compuestos. El pionero en esta técnica, llamada de solución- evaporación (“dip coating”), fue Cadotte en la década de los años 80. De esta manera, se logró mejorar la permselectividad de las membranas y se lograron fabricar las mismas libres de defectos en su superficie (Villagra Di Carlo, Romero, Castro, & Habert, 2006).

Para la segunda mitad de los 80, la NF quedó establecida como un proceso, se comenzó la comercialización de este tipo de membranas y fueron documentadas las primeras aplicaciones a escala industrial.

La primera planta de tratamiento de agua para potabilización que utilizaba membranas como medio de filtración instalada en los Estados Unidos fue en 1987 en Colorado, con una capacidad de tratamiento de 225 m³/d. En las últimas décadas se han desarrollado soluciones para hacer de los procesos de membrana una alternativa para muchos procesos de separación que la hagan competitiva. La implantación de sistemas de membranas ha ido progresando con el uso de membranas cada vez más avanzadas, fabricadas con materiales y configuraciones nuevas. En estos días, los procesos de membrana están llegando a ser de las más importantes y versátiles tecnologías en el control de calidad ambiental. Su utilización en el tratamiento de agua crece año con año, a una tasa aproximada del 15% (Silva, Vega, & Martínez, 2004). Entre éstos, la NF

² mgd = millones de galones por día

promete ser una técnica de separación a presión muy útil en la producción de agua potable a partir de aguas subterráneas, superficiales y marítimas, así como en el tratamiento de aguas residuales industriales, de la agricultura y municipales.

La eficiencia en el consumo de energía en estos procesos también se ha mejorado sustancialmente, y para el año 2004 la misma se acercaba a sólo 2.25 kW h⁻¹ de la frontera termodinámica (Silva, Vega, & Martínez, 2004).

El interés por este proceso ha ido incrementándose con el paso del tiempo, y las publicaciones cada vez son más frecuentes, incluso han llegado a igualar a las de otra tecnología importante, la Ósmosis Inversa (Figura 1.3).

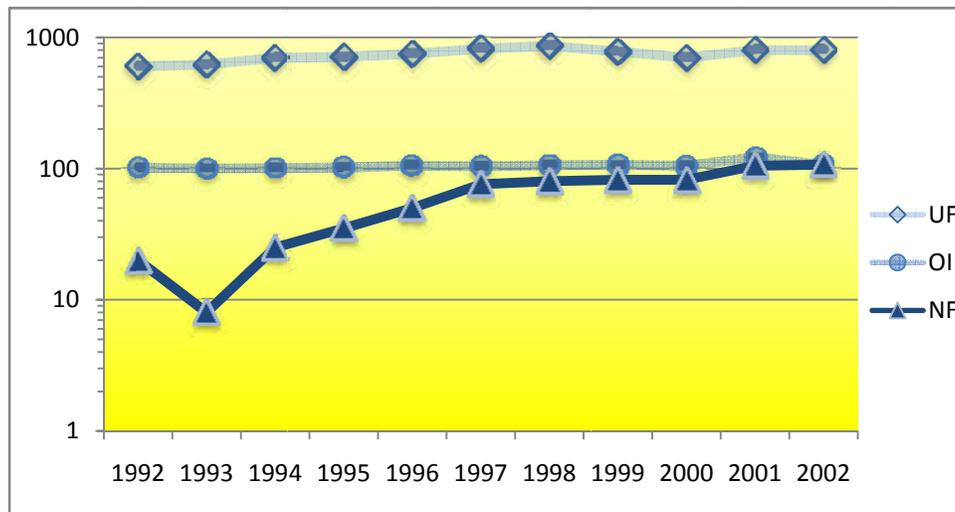


Figura 1.3. Número de publicaciones de UF, OI y NF en los años 1992 a 2002. Tomado de (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)

1.2 TIPOS DE PROCESOS DE MEMBRANA

Los 4 principales tipos de procesos de membrana que se ocupan actualmente en el tratamiento de aguas alrededor del mundo son:

- ♦ Microfiltración (MF)
- ♦ Ultrafiltración (UF)
- ♦ Nanofiltración (NF)
- ♦ Ósmosis Inversa (OI)

Los criterios para distinguir los diferentes tipos de membranas son de alguna manera arbitrarios y varía entre fabricantes. Generalmente se clasifican en base al tipo de materiales filtrados, presión de operación y dimensiones de poro nominal.

Las membranas de MF rechazan partículas en suspensión relativamente grandes y algunos microorganismos. Las presiones aplicadas en este proceso están en el rango de 0.5 a 3 bares. Entre las aplicaciones más comunes podemos mencionar la esterilización de fármacos, la clarificación de vinos, cerveza y zumos de frutas, en el pretratamiento de aguas residuales para procesos de NF y OI y en la concentración de células.

Las membranas de UF pueden además atrapar bacterias y macromoléculas solubles como algunas proteínas. Se aplican en la concentración y purificación de productos lácteos y alimenticios, en la metalurgia, en la industria textil y automotriz, en el tratamiento de aguas residuales, etc.

Las membranas de OI no tienen poros y pueden así atrapar cualquier partícula e incluso muchos tipos de iones. La separación se da por mecanismos de disolución-difusión a través de la membrana.

Las membranas de NF son relativamente nuevas, son porosas, pero con poros del orden de 10 angstroms, tienen un desempeño entre las membranas de UF y las de OI. El proceso de NF es más eficiente energéticamente que el de OI, debido a que las presiones a las que opera son más bajas.

La diálisis y electrodiálisis también son procesos importantes, sin embargo, su estudio escapa a los objetivos planteados para este trabajo.

Las Figuras 1.4 y 1.5 presentan dos cuadros en los que se comparan los diferentes procesos de membrana.

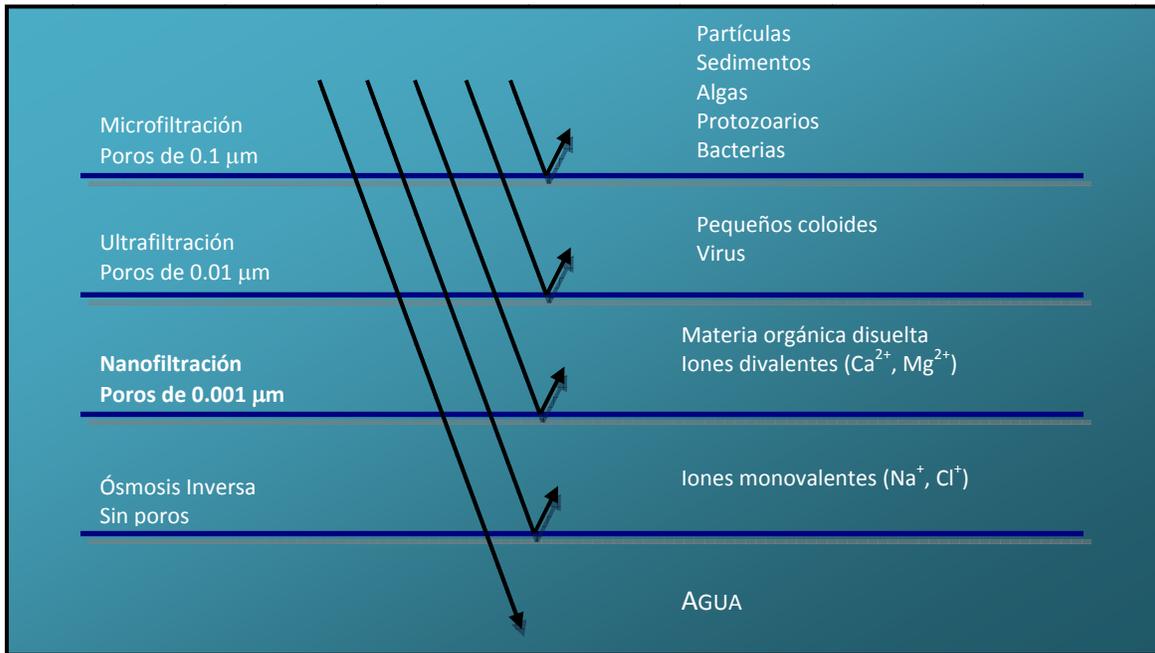


Figura 1.4. Jerarquía de los procesos de membrana. [Basado en (Montgomery Watson Harza, 2005)]

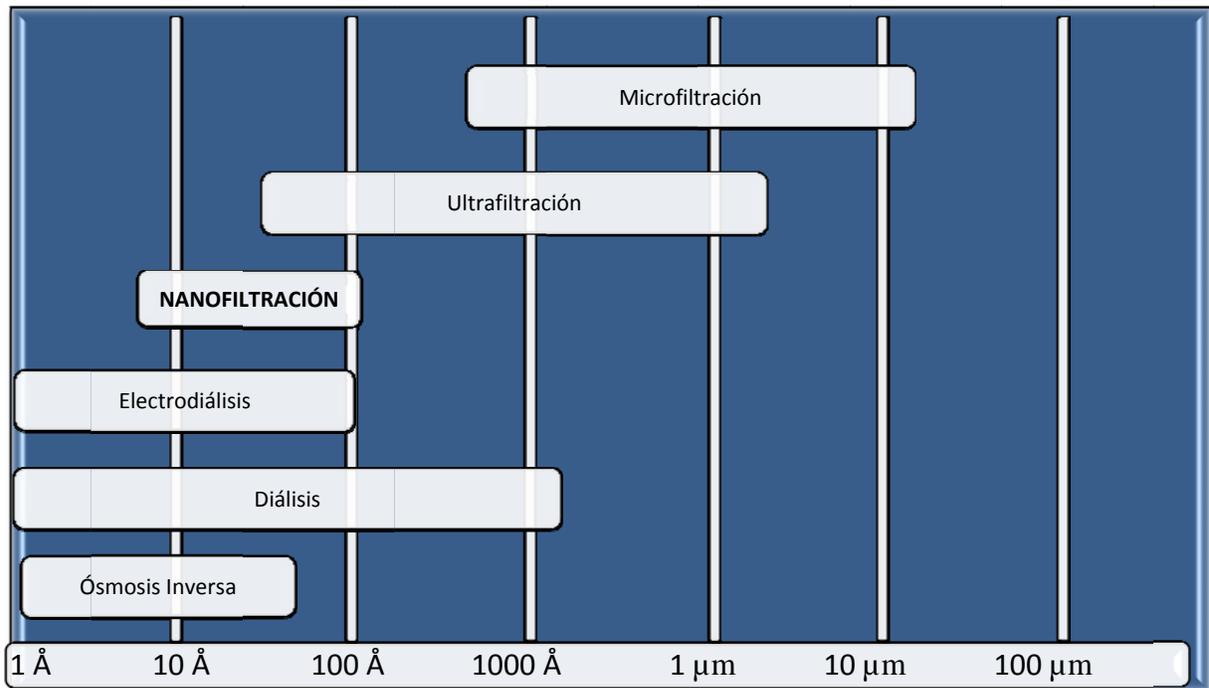


Figura 1.5. Intervalos de aplicación de los procesos de membrana. [Basado en (Baker, 2004), (Sagle & Freeman, 2004), (Silva, Vega, & Martínez, 2004)]

En el tratamiento de aguas, los tipos de procesos de membrana pueden clasificarse en dos categorías distintas de mecanismos fisicoquímicos:

Mecanismos Físicos: Se considera que la MF y la UF son procesos que utilizan el tamizado como principal mecanismo de separación. En la filtración o tamizado por membrana, el flujo de alimentación es una suspensión en la cual la fase sólida dispersa puede estar formada de sedimentos, algas, bacterias, protozoarios, virus o coloides. El objetivo principal es que del flujo resultante hayan sido completamente removidos los sólidos que se buscaba remover.

Mecanismos Fisicoquímicos: Abarca el uso de las membranas para NF y OI. En estos dos procesos, además de la exclusión por tamizado, la separación se da principalmente por diferencias en solubilidad y difusividad. El proceso de ósmosis es la *difusión preferencial de agua a través de una membrana semipermeable en respuesta a la concentración del gradiente* (Montgomery Watson Harza, 2005). A diferencia de la filtración por membrana, los constituyentes del flujo de alimentación a tratar son solutos disueltos. El objetivo principal en este tipo de mecanismo es reducir la concentración de estos solutos.

La OI es utilizada generalmente para producir agua potable de fuentes como el océano o agua salobre y para remover contaminantes específicos como pesticidas, arsénico, nitratos, etc. El proceso de NF se usa generalmente para “suavizar” aguas duras (removiendo iones de calcio y magnesio), aguas salobres, y reducir la concentración de la MON^3 para controlar la formación de subproductos de la desinfección.

Debido a las diferencias en los mecanismos de separación, las membranas de UF y MF generalmente se dimensionan en términos de tamaño de poro, o porosidad, mientras que las de OI y NF se dimensionan en términos de porcentaje de rechazo de sales y flujo.

Las aplicaciones de las membranas son muy amplias y variadas. Generalmente se trata de aprovechar sus características fisicoquímicas particulares. En el capítulo 3, *Aplicaciones de la Nanofiltración*, se detallan con mayor profundidad y especificidad algunas aplicaciones del proceso en particular. Por lo pronto, en la Tabla 1.1 se presentan de manera general algunas aplicaciones industriales de los procesos de membrana (MF, UF, NF y OI).

³ Materia Orgánica Natural

Tabla 1.1. Algunas aplicaciones industriales de los procesos de membrana. Basado en (Palacio Martínez, 1999)

| Área | MF | UF | NF | OI |
|--|--|---|--|--|
| Producción de agua potable e industrial | Eliminación de partículas, virus, bacterias, etc. | Producción de agua ultra-pura para la industria electrónica. | Destilación de agua salobre | Destilación de agua de mar y salobre |
| | Producción de agua ultra-pura para la industria electrónica. | Producción de agua estéril y libre de pirógenos para la industria química y farmacéutica. | Esterilización del agua para la industria electrónica, química y farmacéutica. | Eliminación de la dureza del agua de alimentación de calderas. |
| | | | | Desionización y esterilización del agua para la industria electrónica, química y farmacéutica. |
| Tratamiento de aguas residuales industriales y municipales | Filtración de disoluciones coloidales y turbias. | Separación de aceite y agua. | Recuperación de lactosa y ácido láctico de los efluentes de la industria láctea. | Recuperación de lactosa y ácido láctico de los efluentes de la industria láctea. |
| | | Recuperación de proteínas a partir de los efluentes de la industria láctea y cárnica. | Recuperación de azúcar en la industria azucarera. | Recuperación de azúcar en la industria azucarera. |
| | | Recuperación de polivinil en la industria textil. | Tratamiento de efluentes en la industria del papel y derivados. | Tratamiento de efluentes en la industria del papel y derivados. |
| | | Tratamiento de efluentes en la industria del papel y derivados. | Tratamiento terciario de los efluentes municipales. | Tratamiento terciario de los efluentes municipales. |
| | | | Eliminación de colorantes y dureza de efluentes de la industria textil. | Desalinización de los efluentes industriales. |
| Separación de masas en la industria alimentaria, química y farmacéutica | Clarificación y filtración estéril de vinos, cervezas, vinagre, etc. | Clarificación, desproteínización y filtración estéril de vinos, cervezas, vinagre, etc. | Concentración o eliminación del agua en productos como zumos de frutas, azúcar, productos lácteos o almíbares. | Concentración o eliminación del agua en productos como zumos de frutas, azúcar, productos lácteos o almíbares. |
| | Eliminación de partículas, virus, bacterias en disoluciones farmacéuticas. | Eliminación de partículas, virus, bacterias en disoluciones farmacéuticas. | Recuperación de sustancias valiosas en la industria química. | Concentración de aminoácidos y alcaloides en la industria farmacéutica |
| | Filtración estéril de disoluciones intravenosas | Concentración de leche y productos lácteos. | Concentración de leche y productos lácteos. | Concentración de leche y productos lácteos. |
| | | Concentración y purificación de enzimas, opiáceos, hormonas, etc. | Concentración de componentes de peso molecular alto en procesos químicos | Concentración de componentes de bajo peso molecular en procesos químicos |

1.3 MORFOLOGÍA Y MATERIALES DE LAS MEMBRANAS

Durante un proceso de membrana, el flujo del solvente depende de la permeabilidad de la membrana y el flujo de la solución depende de la naturaleza del solvente y de la estructura de la membrana. Los materiales que constituyen a cierta membrana y su morfología son factores que determinan de manera fundamental su funcionamiento.

Por su morfología, podemos establecer dos grandes grupos de membranas: las *isotrópicas* y las *anisotrópicas*.

Las membranas *isotrópicas* son molecularmente homogéneas, uniformes en composición y estructura física a través de la sección transversal de la membrana. Las *anisotrópicas* no son uniformes en su sección transversal, siendo heterogéneas en estructura química y física. Comúnmente están formadas por una capa superficial muy delgada apoyada en otra mucho más gruesa y porosa que sirve como soporte (figura 1.6 y 1.7), y le da la resistencia mecánica necesaria para soportar las presiones de operación. Entre las capas varía la estructura y/o composición química. Las propiedades de separación y tasas de filtrado quedan determinadas exclusivamente por la capa superficial.



Figura 1.6. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la estructura de soporte de una membrana anisotrópica. [Tomada en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del CENICA]

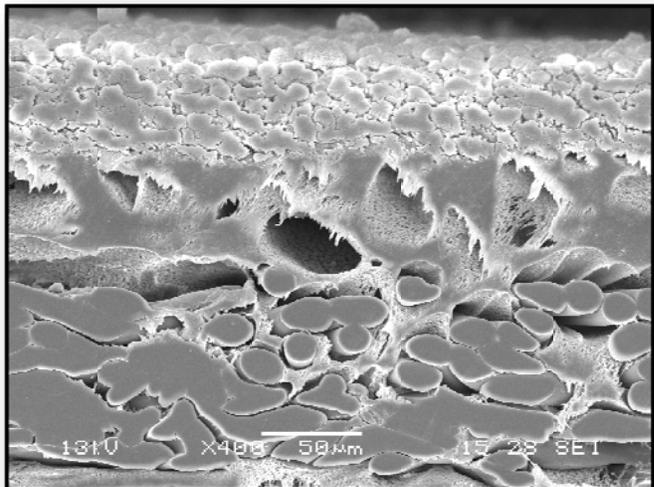


Figura 1.7. Imagen de MEB de la sección transversal de una membrana anisotrópica, en donde se aprecia claramente la estructura de soporte. [Tomada en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del CENICA]

Tanto membranas isotrópicas como anisotrópicas pueden ser microporosas o no porosas, o una combinación de los dos. En el caso de las membranas microporosas, su selectividad queda determinada casi exclusivamente por el tamaño y dispersión de los poros, características que dependen del proceso de fabricación (véase inciso 2.1). Para las membranas no porosas la selectividad queda determinada principalmente por las propiedades de transferencia de masa que tenga la membrana, dependiendo de las propiedades intrínsecas del material de fabricación. En el caso de la NF se da una combinación entre los dos tipos de selectividad. La Figura 1.8 presenta la morfología de una membrana anisotrópica microporosa.

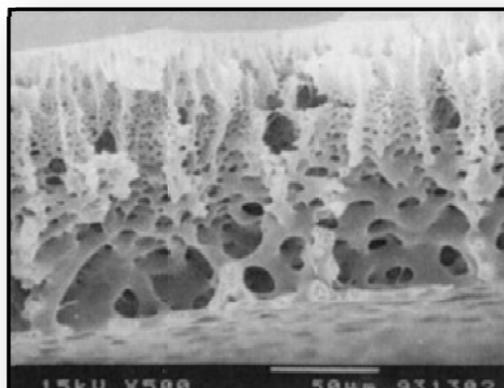


Figura 1.8. Imagen de MEB de la sección transversal de una membrana anisotrópica microporosa. [Tomado de (Sagle & Freeman, 2004)]

En la Figura 1.9 se pretende mostrar de manera esquemática la estructura de las membranas isotrópicas y anisotrópicas.

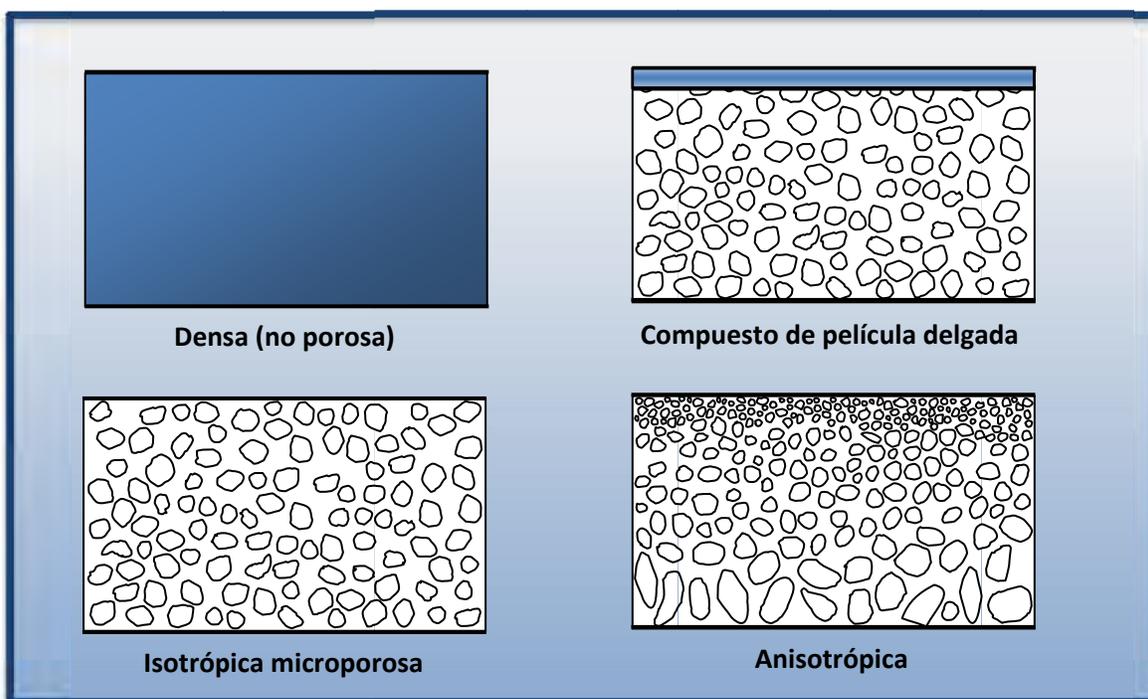


Figura 1.9. Diagramas de los principales tipos de morfología de las membranas.

En cuanto a los materiales con que se fabrican las membranas, existen dos grandes grupos: orgánicos (polipropileno, carbono, etc.) e inorgánicos (metálicos, cerámicos, etc.).

La mayoría de las membranas de MF, UF, NF y OI son fabricadas con polímeros sintéticos orgánicos. Existe una amplia variedad de polímeros disponibles como acetato de celulosa, polisulfona, poliamida, polietersulfona, policarbonato. Las características en su estructura son fundamentales en el desempeño y comportamiento de la membrana. Un polímero más hidrofílico que otro sin duda dará lugar a una membrana con mayor flujo de agua, aunque esto significa que la misma presentará menor rechazo de sales. Además, la hidrofiliidad puede ser mejorada introduciendo grupos con cierta carga iónica, aumentando así el flux y el rechazo de sales.

Membranas de acetato de celulosa. La celulosa es un polímero que se encuentra en la naturaleza. Es lineal y poco flexible, lo que le provoca que las membranas fabricadas a partir de éste sean mecánicamente robustas. Las membranas de acetato celulosa ofrecen bastantes ventajas sobre otros materiales. Son relativamente fáciles de fabricar y tienen excelentes propiedades mecánicas. Son además relativamente resistentes al ataque del cloro, mostrando una tolerancia mucho mayor (5 ppm de cloro libre) que las fabricadas a partir de poliamidas aromáticas. Entre las limitaciones que presentan están la tendencia a hidrolizarse con el tiempo, lo que disminuye su selectividad, son extremadamente sensibles a cambios en el pH y el rechazo de sales disminuye con aumentos de temperatura. Además del acetato de celulosa, también se utiliza el triacetato de celulosa o una combinación de ambos.

Membranas de poliamida. Existen dos tipos de membranas de poliamida, las de poliamida alifática y las de poliamida aromática. La principal desventaja de la poliamida es su poca tolerancia al cloro. De hecho, las primeras son destruidas rápidamente por el cloro, y las segundas toleran dosis muy bajas durante un corto tiempo. Como resultado, las membranas de poliamida presentan de manera regular severos crecimientos de bacterias (fenómeno denominado bio-obstrucción), que sin un pretratamiento de alto costo reduce el desempeño, acorta el tiempo de vida de la membrana, y también incrementa los costos. Otras desventajas que presenta el uso de este tipo de membranas es que no son suficientemente selectivas en la filtración de algunos solutos importantes, como boratos, muchos contaminantes orgánicos y hormonas. Estas desventajas estimulan la búsqueda de nuevos materiales y métodos de fabricación de las membranas.

Las membranas de MF y UF son comúnmente fabricadas con los mismos materiales, pero bajo diferentes condiciones de formación por lo que se producen diferentes tamaños de poro. Los polímeros con que se fabrican este tipo de membranas usualmente son copolímeros de polisulfona, poli (fluoruro de vinilideno), poli (acrilonitrilo), y poli (acrilonitrilo)-poli (cloruro de vinilo). También es usada la poli (éter sulfona) para fabricar membranas de UF. Las membranas de MF son fabricadas a su vez con acetatos de celulosa, nylon y poli (tetrafluoroetileno).

Por otro lado, las de OI son comúnmente de acetato de celulosa o polisulfona con una capa de poliamidas aromáticas. Las de NF están hechas a partir mezclas de acetato de celulosa o compuestos de poliamida como las membranas de OI, o pueden ser formas modificadas de membranas de UF como las polisulfonas sulfonadas.

Así mismo, las membranas también pueden ser fabricadas a partir de materiales inorgánicos como cerámicas o metales, aunque son menos comunes. Las membranas de cerámica son microporosas, térmicamente estables, químicamente resistentes, y generalmente usadas para la MF y la UF en procesos que requieran alta resistencia a solventes y temperaturas. De hecho, una membrana cerámica es capaz de soportar temperaturas de hasta 800°C, muy por encima de lo que llegaría a soportar cualquier membrana orgánica, con una resistencia máxima de 300 °C. Sin embargo, presentan desventajas como costos elevados y fragilidad mecánica.

Las membranas metálicas se fabrican de acero inoxidable y pueden ser finamente porosas. Su aplicación principal es en la separación de gases como en procesos de separación de hidrógeno de mezclas gaseosas, aunque también se utilizan para filtración de agua a altas temperaturas o como soporte de otras membranas. Pueden llegar a soportar temperaturas de 1000°C.

1.4 CONFIGURACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Existen cuatro tipos principales de módulos o arreglos de las membranas: *plano*, *tubular*, *en espiral* y *fibra hueca*. Los diferentes tipos de módulos se detallarán más adelante, en el inciso 2.4.4, **Proceso de Membrana**.

1.5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Resulta muy importante conocer y anticipar el comportamiento de las membranas, así como establecer los parámetros de operación de las mismas.

Las propiedades deseables en membranas son: permeabilidad, selectividad, resistencia mecánica, térmica y química.

La eficiencia del proceso está determinada por tres parámetros: la selectividad, el flujo a través de la membrana, y la vida útil de la misma.

Para analizar el gasto de agua en un proceso de filtración tenemos que considerar el balance de masa del proceso:

$$Q_f = Q_p + Q_c \quad (1.1)$$

Donde:

Q_f = Gasto de alimentación

Q_p = Gasto de permeado

Q_c = Gasto de concentrado

Asociándolo a las concentraciones de algún soluto presentes en la alimentación, permeado y concentrado respectivamente:

$$C_f Q_f = C_p Q_p + C_c Q_c \quad (1.2)$$

Donde:

C_f = concentración de un soluto en la alimentación

C_p = concentración de un soluto en el permeado

C_c = concentración de un soluto en el concentrado

Un parámetro de gran interés en los sistemas de membrana es la cantidad de agua tratada en relación a la cantidad de agua que se introduce al proceso, esto lo podemos llamar *recuperación del sistema* o *conversión*. La recuperación o conversión del agua del influente en relación con la del efluente está dada como la proporción entre el flujo del permeado y el de alimentación:

$$\% R = \left[\frac{Q_p}{Q_f} \right] * 100\% \quad (1.3)$$

Donde:

R = Recuperación del sistema

Una de las características más importantes de una membrana es la capacidad que tiene para rechazar los solutos, propiedad que define directamente su campo de funcionamiento. Para conocer el porcentaje de rechazo de un soluto conociendo las concentraciones del mismo tanto en la alimentación como en el permeado, podemos aplicar la siguiente ecuación:

$$\% RS = \left[\frac{C_f - C_p}{C_f} \right] * 100\% \quad (1.4)$$

Donde:

RS = Rechazo del Solute

C_f = Concentración del constituyente en la alimentación. [mg/L]

C_p = Concentración del constituyente en el permeado. [mg/L]

La concentración de un soluto en el concentrado se puede determinar con la ecuación:

$$C_c = RS \cdot \frac{C_f}{1 - R} \quad (1.5)$$

La diferencia de presiones existente entre la zona de permeado y la zona de alimentación calculadas como presiones medias, es decir, el gradiente de presión a través de la membrana, se define como *Presión Transmembranal* (PTM), ΔP . En términos físicos es la fuerza empleada para filtrar el agua a través de la membrana. Queda determinada por la ecuación:

$$PTM_m = \frac{P_1 + P_0}{2} - P_p \quad (1.6)$$

En donde:

PTM_m = Presión media a través de la membrana

P_1 = Presión en la entrada del módulo de la membrana

P_0 = Presión en la salida del módulo de la membrana

P_p = Presión de permeado

El incremento en la concentración de solutos tanto orgánicos como inorgánicos origina un incremento en la presión osmótica. Ésta reduce la PTM efectiva y el flux del solvente. El *Gradiente de Presión Osmótica* $\Delta\Pi$ se refiere a la diferencia en la presión osmótica generada a través de la barrera de la membrana como resultado de las diferentes concentraciones de las sales disueltas. Se estima a partir de los sólidos disueltos totales (TDS) en la alimentación, concentrado y permeado.

$$\Delta\Pi = \left(\left[\frac{(\text{TDS}_f + \text{TDS}_c)}{2} \right] - \text{TDS}_p \right) * \left(\frac{1\text{psi}}{100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \quad (1.7)$$

Donde:

$\Delta\Pi$ = Gradiente de presión osmótica, en lb/in² o psi.

TDS_f = Concentración de Sólidos Disueltos Totales en la alimentación (mg/L)

TDS_c = Concentración de Sólidos Disueltos Totales en el concentrado (mg/L)

TDS_p = Concentración de Sólidos Disueltos Totales en el permeado (mg/L)

Generalmente, este incremento se calcula de manera particular para el caso de solutos inorgánicos y el caso de orgánicos.

Para solutos inorgánicos:

$$\Delta\Pi_{\text{INORG}} = \sum j_i \frac{n_i}{v_i} RT \quad (1.8)$$

Donde:

j = factor de incremento de moles debido a la disociación del soluto i

n = número de moles

R = constante del gas ideal

T = temperatura absoluta

(Esta ecuación no funciona cuando la concentración de sales es muy elevada, en este caso se aplica el modelo de Pfitzer).

En el caso de los solutos orgánicos:

$$\Delta\Pi_{\text{ORG}} = A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 \quad (1.9)$$

Con

$$A_1 = \frac{RT}{M} \quad (1.10)$$

Donde A_i son los coeficientes virales con A_2 y A_3 considerados como despreciables para concentraciones mayores a 100 g/L. M es la masa molar promedio del orgánico/polímero.

El gasto de líquido en un poro se define con la ley de Poiseuille como:

$$q = \frac{\pi d^4}{128\mu\ell} \cdot \Delta p \quad (1.11)$$

donde:

Δp = gradiente de presión a través del poro

μ = viscosidad del líquido

ℓ = longitud del poro

El flujo (gasto) por unidad de área de la membrana, es la suma de todos los flujos a través de cada uno de los poros:

$$J = N \cdot \frac{\pi d^4}{128\mu\ell} \cdot \Delta p \quad (1.12)$$

En donde N es el número de poros por centímetro cuadrado en la superficie de la membrana.

Para membranas de igual área de poro y porosidad (ε), el número de poros por centímetro cuadrado es proporcional al inverso del cuadrado del diámetro de poro:

$$N = \varepsilon \cdot \frac{4}{\pi d^2} \quad (1.13)$$

Sustituyendo (1.13) en (1.12), obtendríamos el gasto por unidad de área de la membrana, es decir, el volumen por unidad de tiempo por unidad de área, denominado **flux**:

$$J = \frac{\Delta p \varepsilon}{32\mu\ell} \cdot d^2 \quad (1.14)$$

Generalizando para cualquier membrana, el *flux* es la tasa de transferencia de masa (Pa·día, kg/cm²·día, lb/ft²·día) o volumen (L/m²·h, gal/ft²·día) a través de la superficie de la membrana.

$$F_w = K_w[\Delta P - \Delta \Pi] = \frac{Q_p}{A} \quad (1.15)$$

Donde:

F_w = Flux de agua permeada [M/(L²·t)]

K_w = Coeficiente de transferencia de masa global de agua [t⁻¹]

ΔP = Gradiente de presión a través de la membrana [M/L²]

$\Delta \Pi$ = Gradiente de presión osmótica [M/L²]

Q_p = Flujo permeado (gasto) [L³/t]

A = área superficial de la membrana [L²]

De manera práctica, el flux depende de un gran número de variables. Las más sobresalientes son las características de la membrana, la geometría del módulo, las características del agua cruda, concentraciones y tipos de contaminantes, y condiciones de operación (Aguilar, 2006).

Otra forma de expresar el flux es la siguiente:

$$J_0 = \frac{\eta_T}{\eta_{20^\circ C}} \frac{Q}{A \cdot \Delta P} \quad \text{L/(m}^2 \cdot \text{h)} \quad (1.16)$$

Donde:

η_T = viscosidad del agua a temperatura T

$\eta_{20^\circ C}$ = viscosidad del agua a 20°C

Q = gasto de salida a la temperatura T

A = área superficial de la membrana

ΔP = diferencia de presión transmembrana

El *Coeficiente de Transferencia de Masa* K_w (CTM) se define como la unidad de masa o volumen transferida a través de una membrana basada en la fuerza motriz. Toma en cuenta los cambios tanto en presión como en el flux. También se le conoce como coeficiente de transporte de la membrana.

$$K_w = \frac{Q_p}{A(\Delta P - \Delta \Pi)} \quad (1.17)$$

Donde:

K_w = Coeficiente de transferencia de masa global de agua [t^{-1}]

ΔP = Gradiente de presión a través de la membrana (PTM) [M/L^2]

$\Delta \Pi$ = Gradiente de presión osmótica [M/L^2]

Q_p = Flujo permeado (gasto) [L^3/t]

A = área superficial de la membrana [L^2]

Podemos expresar K_w en términos del flux:

$$K_w = \frac{J_w}{(\Delta P - \Delta \Pi)} \quad (1.18)$$

En términos prácticos, el CTM es característico de cada membrana, y depende de diversos factores como pueden ser el espesor de la membrana, la temperatura de operación y la composición química de la solución de alimentación.

La Ley de Poiseuille relaciona la capacidad de flujo de una membrana y sus características físicas (Weber, 1972⁴):

$$F_w = \frac{\varepsilon(r_p)^2 \Delta P \rho}{8\mu(T^\circ)^2 \delta_m} \quad (1.19)$$

Donde:

F_w es el flujo

ε es la porosidad

r_p es el radio del poro

P es la presión

ρ es la densidad de masa del fluido

μ es la viscosidad absoluta

T° es el factor dado por el cociente "tamaño de poro/espesor de membrana"

δ_m es el espesor de la membrana.

De aquí se ve que el coeficiente de transferencia de masa de una membrana lo determinan tanto factores propios de la membrana como relativos al fluido (viscosidad y densidad de masa).

⁴ Weber, W. J. 1972. "Physicochemical Processes For Water Quality Control". New York: John Wiley and Sons.

El *flux específico* se utiliza para referirse al flux permeado que ha sido normalizado para la PTM. Se calcula con:

$$J_{tm} = \frac{J_t}{P_{tm} - \Delta\pi} = \frac{J_t}{NDP} \quad (1.20)$$

Donde:

J_{tm} = Flux Específico al tiempo t [gfd/psi, L/(h m²)/bar]

J_t = Flux permeado al tiempo t [gfd, L/(h m²)]

P_{tm} = Presión transmembranal PTM [psi, bar]

$\Delta\pi$ = Presión osmótica [psi, bar]

El valor del flux específico siempre deberá ser indicado junto con el intervalo de tiempo que transcurre después de iniciada la prueba.

Flux crítico: Se define como el valor límite bajo el cual no ocurra disminución del flux con el tiempo. Al aumentar el flux se incrementa la deposición de los coloides en las membranas, la *polarización por concentración* y la compactación de los depósitos acumulados. Existen diferentes parámetros que tienen influencia directa sobre el flux crítico. La repulsión entre los solutos y la membrana y la velocidad de flujo lo incrementan; la concentración de los solutos lo disminuye.

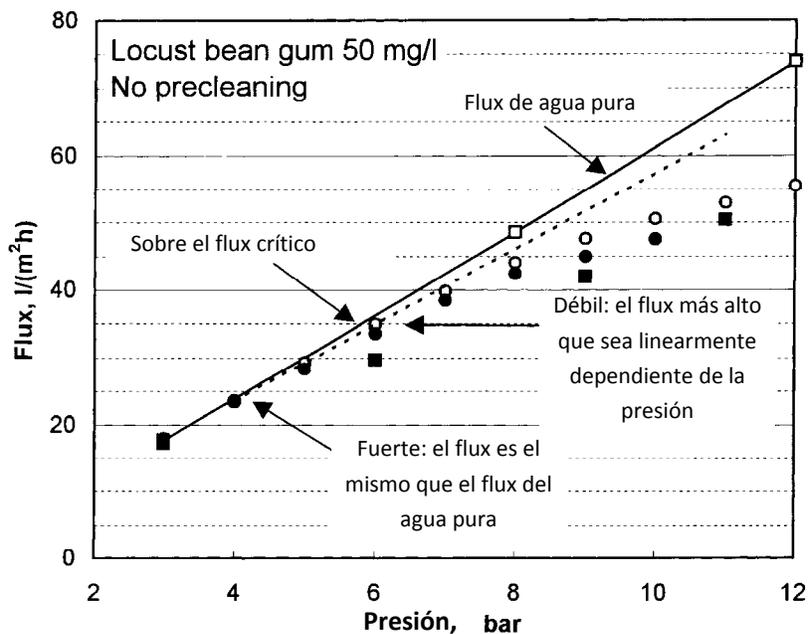


Figura 1.10. Flux crítico en el proceso de NF. [Tomado de (Mänttari & Nyström, 2000)]

La Figura 1.10 pretende explicar gráficamente el flux crítico en el proceso de nanofiltración.

Temperatura: La temperatura del agua tiene un impacto directo en el flux, ya que la viscosidad del líquido depende de la misma. A temperaturas bajas, la viscosidad aumenta y viceversa. Entonces, si la temperatura disminuye es necesario aplicar una PTM mayor para mantener el flux deseado, lo que representa un incremento en el costo de operación.

La temperatura que adquiere el concentrado durante la operación de filtración está en función del rendimiento de la operación, o sea de la renovación de agua que se produce en el circuito.

Ajuste de temperatura para el cálculo del flux: Se debe normalizar la temperatura a 20 °C (ó 25 °C) para hacer cálculos con el flux permeado o el flux específico, con el fin de corregir la variación de viscosidad del agua con la temperatura. Se puede usar:

$$J_t(a\ 20^{\circ}C) = \frac{Q_p * e^{-0.0239 \cdot (T-20)}}{S} \quad (1.21)$$

Donde:

J_t = flux permeado en el tiempo t [gdf, L/(h·m²)]

Q_p = flujo permeado [gpd, L/h]

S = área superficial de la membrana [ft², m²]

T = Temperatura de la alimentación [°C]

También puede utilizarse el modelo de Dupont, que permite ajustar la capacidad de flujo por corrección de temperatura a 25°C:

$$F_{w,25^{\circ}C} = F_{w,T^{\circ}C} * 1.03^{(T^{\circ}C-25^{\circ}C)} \quad (1.22)$$

Este ajuste se debe realizar si se quiere hacer comparaciones, con la finalidad de corregir la temperatura si es diferente a los 25 °C, a menos que el fabricante especifique otra.

1.5.1. FILTRACIÓN TANGENCIAL

La filtración tangencial es un proceso continuo en el cual el flujo de alimentación circula de manera paralela a la superficie de la membrana y el líquido purificado pasa a través de ésta. La separación ocurre debido a la diferencia de presiones entre una y otra cara de la membrana, es decir la PTM, ya que el influente se encuentra a mucho mayor presión y es forzado a permear la membrana. El flujo turbulento del mismo minimiza la acumulación de materia en la superficie filtrante, como se puede apreciar en la Figura 1.11.

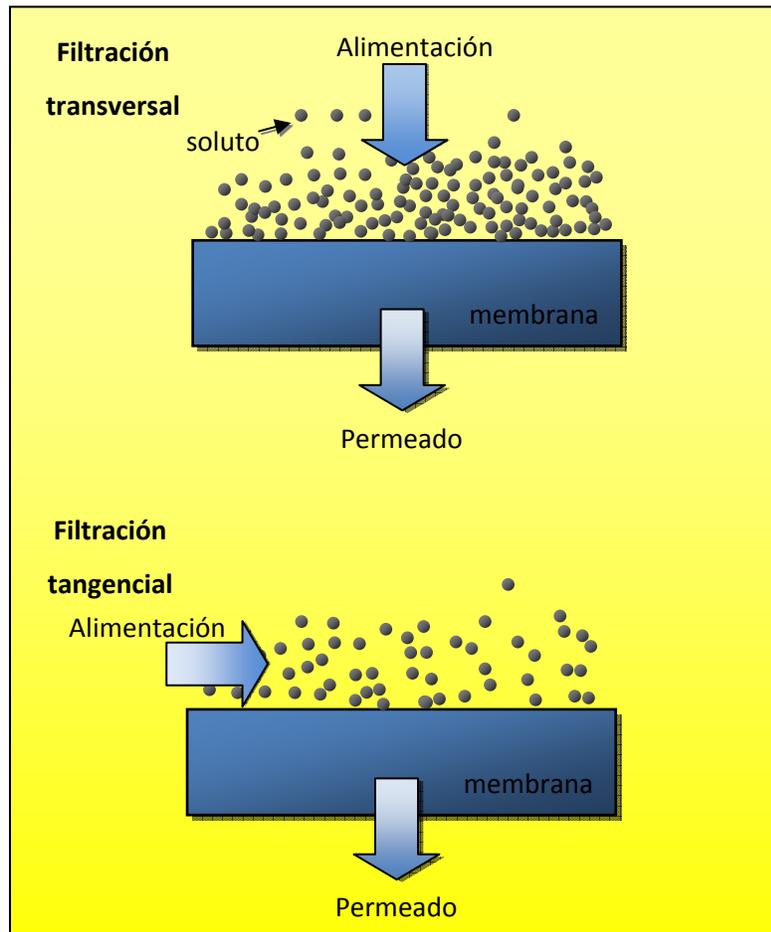


Figura 1.11. Filtración transversal (convencional) vs. filtración tangencial.

2. Fundamentos de la Nanofiltración

Se le llama Nanofiltración al proceso en el cual se separan iones monovalentes, divalentes y solutos orgánicos con pesos moleculares mayores a 1000, y que queda situado entre la selectividad de una membrana de OI y una de UF. (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)

La Nanofiltración es una tecnología que ha proliferado rápidamente alrededor del mundo, no sin crear controversia sobre su utilidad y funcionamiento.

El desarrollo de este proceso de membrana está estrechamente relacionado con el de la OI. Los procesos de Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI) se han distinguido por proveer agua con una calidad superior de la que se obtiene por otros procesos convencionales. Mediante éstos procesos de membrana a alta presión puede removerse tanto materia orgánica como inorgánica, y son usados ampliamente en tratamiento de agua marina y del subsuelo.

La NF se utiliza actualmente en un amplio número de aplicaciones de tratamiento del agua, entre las que sobresalen la remoción de de constituyentes inorgánicos, sólidos totales disueltos, carbón orgánico total, químicos orgánicos sintéticos (SOCs, como pesticidas y herbicidas), MON que contribuye a la formación de subproductos de desinfección, minerales disueltos, isótopos radioactivos, y contaminantes microbianos, entre otros constituyentes del agua. Se utiliza en aplicaciones como potabilización de agua, protección del medio ambiente, fraccionamiento de sales y moléculas pequeñas, concentración, separación y purificación de soluciones que contengan sales tanto monovalentes como multivalentes, entre otras. Una descripción más detallada sobre las aplicaciones que tiene este proceso de membrana se desarrolla más adelante, en el capítulo 3.

Su uso se ha incrementado rápidamente, especialmente en la industria química, biológica y de desalinización, ya que superan diversos problemas que acarrearán las otras técnicas convencionales. En la Tabla 2.1 se compara el rechazo de membranas de OI, OI a baja presión, NF y UF a algunos contaminantes del agua.

Tabla 2.1. Valores comparativos de rechazo para membranas de OI, OI a baja presión, NF y UF. (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)

| Especie | OI | OI a baja presión | NF | UF |
|-------------------------------|--------|-------------------|--------|-----|
| Cloruro de Sodio | 99% | 70-95% | 0-70%* | 0% |
| Sulfato de Sodio | 99% | 80-95% | 99% | 0% |
| Cloruro de Calcio | 99% | 80-95% | 0-90% | 0% |
| Sulfato de Magnesio | >99% | 95-98% | >99% | 0% |
| Ácido Sulfúrico | 98% | 80-90% | 0-5% | 0% |
| Ácido Hidroclorhídrico | 90% | 70-85% | 0-5% | 0% |
| Fructosa | >99% | >99% | 20-99% | 0% |
| Sacarosa | >99% | >99% | >99% | 0% |
| Ácido Húmico | >99% | >99% | >99% | 30% |
| Virus | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99% |
| Proteínas | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99% |
| Bacterias | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99% |

*El 0% es válido para soluciones de 30,000 ppm de NaCl, mezclada con otros iones. El rechazo de una solución pura de 30,000 ppm de NaCl está en un rango de 20 a 30%. Las retenciones más altas son válidas para soluciones más diluidas.

Respecto a las membranas de OI, las membranas de NF tienen la ventaja de proveer un flujo elevado a presiones relativamente bajas (10-25 bares) mientras mantiene una alta retención de materia orgánica (>90% con membranas que tengan un Corte de Peso Molecular¹ (MWCO) <300 g/mol). El proceso de NF además es fácilmente operable, es confiable y comparativamente consume menos energía manteniendo alta eficiencia en la remoción de contaminantes.

La elección entre los procesos de NF o de OI radica en dos aspectos principales: la presión aplicada al líquido para forzarlo a pasar a través de la membrana y la naturaleza de los compuestos que van a ser separados.

Las membranas de NF son relativamente nuevas, incluso antes se pensaba que eran un tipo especial de membranas de OI. Desde el comienzo, la industria de agua potable ha sido una de las mayores aplicaciones de esta técnica. La razón histórica de lo anterior es que las membranas de NF fueron esencialmente desarrolladas para suavizar el agua. Como se puede ver en la Figura 2.1, tanto el mercado como la aplicación de la NF están creciendo drásticamente.

¹ El Corte de Peso Molecular (MWCO, por sus siglas en inglés) nominal está definido como el peso molecular del componente que es retenido en un 90% por la membrana. Es una especificación muy usada por los fabricantes de membranas para caracterizarlas, ya que "mide" el peso molecular más bajo de macromoléculas que la membrana puede separar.

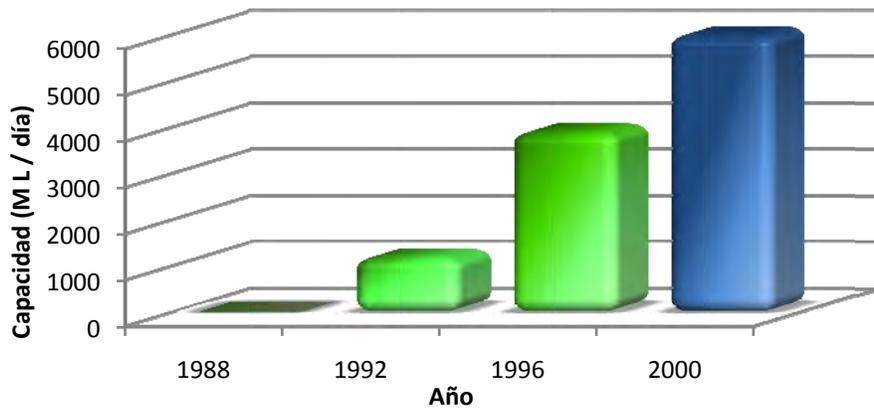


Figura 2.1. Crecimiento de la Nanofiltración con el tiempo. (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)

Las características únicas de las membranas de NF son que se fabrican a partir de grupos con carga iónica y sus diámetros de poro se encuentran en un rango de 1 a pocos nanómetros. Como consecuencia, el desempeño en la separación es influido por efectos de interacciones electrostáticas de la membrana y los solutos en la superficie de la membrana, además de la exclusión física por tamaño (tamizado). Por esta razón, el tratamiento por NF es efectivo en un amplio rango de separación de mezclas de solutos orgánicos (con o sin carga eléctrica) y diferentes tipos de sales en varios campos de la industria.

El mecanismo de tamizado es el responsable del rechazo de los solutos que no poseen carga. El tamizado está en función del tamaño de exclusión en donde solutos con un MWCO entre los 200 en promedio y los 10,000 Da serán retenidos. De hecho, en estas membranas el MWCO está en el rango de 150 a 300 Daltons. Hay que tener reservas al utilizar el peso de corte molecular como parámetro para caracterizar a las membranas de NF, especialmente las poliméricas, ya que no sólo actúan efectos de tamaño y forma molecular, sino también la solubilidad y aspectos de interacción como la adsorción, *polarización por concentración*, concentración del flujo de alimentación, etc. Adicionalmente, contribuyen por convección al mecanismo de transporte de estos solutos la diferencia de presiones y por difusión el transporte de solutos de una parte del sistema a la otra debido al gradiente de concentración a través de la membrana.

Por su parte, el rechazo de los solutos que poseen carga es influenciado por la interacción electrostática entre los mismos y la superficie de la membrana, de acuerdo al fenómeno de exclusión de Donnan, que se explica en la sección 2.2: *Mecanismos que Actúan en el Proceso de*

NF. El transporte ocurre por un mecanismo de difusión de la solución, en donde la red polimérica de la superficie de la membrana determina el desempeño de separación.

Las características de rechazo principales de las membranas de NF son:

- ♦ El rechazo de iones con más de una carga negativa, como el sulfato (SO_4^{2-}) y el fosfato (PO_4^{3-}), es prácticamente total.
- ♦ El rechazo del cloruro de sodio (NaCl) varía del 70% al 0%, incluso puede llegar a tener valores negativos en sistemas mezclados.
- ♦ El rechazo de materiales no cargados, no disueltos y también iones cargados positivamente en soluciones depende fundamentalmente del tamaño y forma de la molécula en cuestión.

2.1. FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

La técnica de fabricación de una membrana es un factor determinante en su estructura y las características de su funcionamiento. Existen dos métodos principales para fabricar membranas sintéticas: la *polimerización interfacial* y la *inversión de fases*.

Hoy en día el método más usado para fabricar membranas tanto de NF como de OI es la llamada ***polimerización interfacial***. Este método permite fabricar polímeros a partir de 2 monómeros localizados en fases separadas (una fase acuosa y otra orgánica) y que reaccionan en la interface entre dos solventes inmiscibles. El polímero formado en esta interface dependerá del tipo de monómeros en cuestión. La reacción de polarización se detiene cuando todo el ácido ha reaccionado.

Este método permite fabricar membranas de una estructura anisotrópica llamada *compuesto de película delgada* (Figura 2.2). En este tipo de membranas las capas superior e inferior fueron preparadas en diferentes etapas, generalmente formadas a partir de distintos materiales, lo que permite optimizar el proceso de fabricación de ambas capas separadamente. La capa superior es extremadamente delgada y selectiva, pudiendo ser microporosa o densa, usualmente fabricada con poliamidas aromáticas. Esta capa es la que proporciona a la membrana su capacidad de

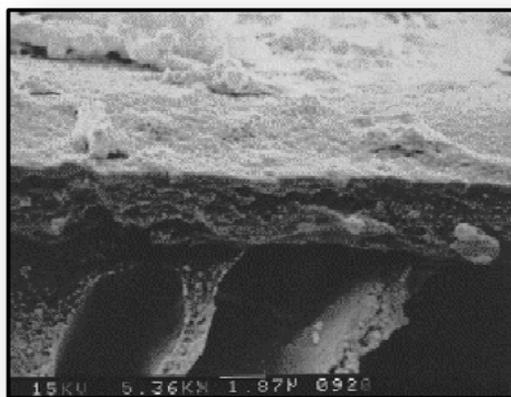


Figura 2.2. MEB de la sección transversal de una membrana de compuesto de película delgada. [Tomado de (Sagle & Freeman, 2004)]

rechazo a las sales. El grosor usual de esta capa está en el orden de 0,1 a 0.5 μm , lo que representa apenas el 1% del espesor de la capa porosa inferior. Esta última tiene la función de soportar y dar resistencia mecánica adecuada a la membrana, y es fabricada de un material poroso altamente permeable que puede ser la polisulfona o láminas de poliéster-propileno. Estas membranas superan en rechazo y flux a las fabricadas a partir de acetato de celulosa.

El éxito de la polimerización interfacial radica en ser un método en el que se pueden fabricar fácilmente películas muy delgadas, además de presentar las siguientes características:

- ♦ Puede controlarse adecuadamente el grosor a nivel nanométrico.
- ♦ Baja tasa de defectos debido a su mecanismo de auto-sellado
- ♦ Pueden controlarse propiedades de la membrana como son el balance hidrofílico y el entramado al seleccionar de manera adecuada los monómeros que conformarán la película.

Algunos polímeros que forman coberturas adecuadas mediante esta técnica son el poliéster, poliamidas, poliuretanos y poliureas. Las membranas poliméricas de poliaminas, nylon, poliéster o polifeniléster son producidas por la reacción entre el monómero soluble en agua, como poliamina, L-lisina, 1,6-hexametilendiamina, piperidina, o polifenol y un monómero soluble en medio orgánico como sebacoil cloro, 2,2-dicloroéter (Yáñez Fernández, Salazar Montoya, & Chaires, 2002).

El proceso de ***inversión de fases*** consiste básicamente en la transformación controlada de una solución polimérica de su fase líquida a su estado sólido. Los pasos básicos para llevar a cabo el proceso son (Palacio Martínez, 1999):

1. El polímero se disuelve en un disolvente apropiado hasta formar una disolución que contenga entre el 10 y el 30 % en peso de polímero.
2. Esta mezcla se extiende formando una película de espesor entre 100 y 500 μm . También puede moldearse para darle la forma deseada (hilos, hojas planas. etc.).
3. Finalmente se somete la membrana a un proceso de temple y endurecimiento para hacerla manejable y proporcionarle muchas de las características deseadas. A lo largo de este proceso, el disolvente se va evaporando y el polímero y el coagulante se van separando y coagulando.

La *inversión de fases* puede ser inducida de varias maneras: la precipitación por inmersión, que consiste en sumergir el polímero en un compuesto no solvente; la evaporación controlada, que consiste en evaporar el solvente volátil del polímero previamente disuelto en cierto soluto; precipitación térmica y la precipitación de la fase gaseosa del polímero.

Las membranas que se fabrican mediante esta técnica son principalmente membranas asimétricas. Gracias a la inversión de fases el desarrollo en la síntesis de este tipo de membranas ha progresado considerablemente, ya que la estructura asimétrica se obtiene vía precipitación por inmersión. La Tabla 2.2 presenta algunos polímeros usados para fabricar membranas asimétricas.

Para sintetizar membranas de compuesto de película delgada puede realizarse el proceso de inversión de fases seguido de la coagulación de la solución polimérica por medio de precipitación por inmersión. En esta técnica, una solución de polímero (polímero + solvente) es esparcida, formando una película delgada de solución sobre un soporte apropiado.

Durante un tiempo determinado se sumerge en un baño de precipitación que contiene un no-solvente para el polímero. Como muchos polímeros utilizados en este proceso son hidrofóbicos, se utiliza el agua como no-solvente. Se produce una desestabilización de la solución polimérica debido a la supersaturación inducida por el no-solvente. Éste es absorbido por la solución polimérica, produciéndose una transferencia de masa entre el baño de precipitación y la solución polimérica, dando paso a una separación de fases por inestabilidad termodinámica en toda la longitud de la lámina. La fuerza impulsora de este fenómeno es la diferencia de potencial químico entre los componentes del baño de precipitación y la solución. Por lo menos se separan dos fases, una rica y otra pobre en polímero, determinándose así la estructura y porosidad de la membrana. La fase rica en polímero da origen a la estructura de la membrana y la fase pobre da origen a los poros.

La morfología de la membrana está determinada por las características termodinámicas de la solución polimérica combinadas con los aspectos quinéticos de la difusión. Los parámetros que tienen mayor impacto en esta morfología, podemos citar:

- ♦ La composición de la solución polimérica (solvente, aditivos, concentración del polímero)
- ♦ La composición y temperatura del baño de precipitación (soluciones acuosas de etanol generalmente)
- ♦ El tiempo de evaporación parcial del solvente previo a la inmersión de la película

- ♦ Medio de coagulación (su composición y temperatura)
- ♦ Tipo del polímero (hidrofilicidad, densidad de carga, estructura polimérica y peso molecular)
- ♦ Post-tratamiento (tratamiento con agentes acondicionadores, exposición a ácidos minerales concentrados, templado en el agua)

Tabla 2.2. Algunos polímeros usados para fabricar membranas asimétricas vía inversión de fase. [Tomado de (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)]

| Polímero | Abreviatura en inglés | Estructura |
|--|-----------------------|------------|
| Acetato de Celulosa (R=Ac) | CA | |
| Butirato Acetato de Celulosa (R=Butil) | CAB | |
| Poliamida | PA | |
| Poliamida-hidrazida | PAH | |
| Poliimida | PI | |
| Polisulfona Sulfonada | PSf-SO ₃ | |
| Óxido de Polifenileno Bromado | PPO-Br | |

2.2. MECANISMOS QUE ACTÚAN EN EL PROCESO DE NF

Hasta el día de hoy, a pesar de que se ha demostrado que el proceso de NF es muy efectivo en la remoción de muchos contaminantes, los mecanismos específicos de rechazo o separación no han sido completamente comprendidos, ya que varían de membrana a membrana debido a diversos factores como el material que las constituye, el grosor de las mismas y las interacciones con solutos y solventes de diferentes tipos, por lo que las investigaciones continúan.

Los mecanismos específicos y propiedades que influyen en el rechazo son:

- ♦ Exclusión por tamaño
- ♦ Difusión
- ♦ Impedimento estérico (forma)
- ♦ Repulsión electrostática
- ♦ Adsorción
- ♦ Efectos de la matriz o entramado membranar
- ♦ Polaridad
- ♦ Hidrofobia / Hidrofilia

De éstos, los mecanismos más importantes son la difusión, la exclusión por tamaño (tamizado) y la repulsión electrostática.

A su vez, el grado de tamizado en las membranas (exclusión por tamaño) depende de diferentes factores, entre los que se encuentran las diferencias en la masa molar del soluto, las dimensiones moleculares de la membrana y el tamaño de poro de la membrana.

A pesar de que el tamizado es el fenómeno dominante en la restricción del paso de compuestos, no funciona en la retención de sales y algunos compuestos orgánicos. Los otros mecanismos y propiedades citados explican el rechazo de este tipo de solutos.

Las membranas de NF que recientemente han encontrado una amplia aplicación en la purificación de agua son las membranas cargadas eléctricamente. El origen de la carga de las membranas puede ser diferente; sin embargo, los casos más comunes se deben a la salida de una carga como resultado de la disociación de grupos ionogénicos (grupos funcionales) presentes en la red polimérica de la membrana. Dependiendo de la naturaleza química de un grupo ionogénico surgirá

como resultado de la disociación una carga fija positiva (membranas intercambiadoras de aniones) o negativa (membranas intercambiadoras de cationes).

Los polímeros ionogénicos usados para obtener membranas de NF contienen generalmente compuestos de los grupos carboxilo, sulfa o amonio cuaternario. La presencia de estos grupos provee la existencia de la carga fija. Las membranas de nanofiltración poseen carga eléctrica positiva o negativa como resultado de la concentración de los grupos ionogénicos mencionados, de la densidad de la membrana seca o de la adsorción de solutos cargados en la membrana durante el proceso de NF. De hecho, la concentración del soluto, además del pH de la solución, puede cambiar la carga de la membrana, afectando tanto el flux permeado y el rechazo del soluto.

Ya que la presencia de cargas en la superficie de los poros o en el volumen de la membrana es intrínseca a la membrana de NF, sus propiedades de retención en el ámbito de concentraciones pequeñas de electrolitos están determinadas principalmente por el mecanismo electroquímico de separación iónica.

La carga de las membranas es tan determinante en su desempeño que incluso se da el fenómeno de **retención negativa**, que ocurre especialmente en la filtración de soluciones salinas. Una membrana cargada negativamente repele iones cargados de la misma forma. Mientras mayor sea la carga negativa del ión será rechazado con mayor facilidad (por ejemplo, los iones divalentes de sulfatos son retenidos más fácilmente que los iones monovalentes de cloruros). Cuando aumenta la cantidad de compuestos con iones que se retengan más fácilmente (más negativos), la retención de compuestos con iones de valencia “menos negativa” disminuye.

Esto, hasta donde se sabe, no sucede con compuestos neutros. Los solutos que no poseen carga son rechazados principalmente por efectos de tamizado.

2.2.1. FENÓMENO DE DONNAN

La carga que posee la superficie de la membrana es de importancia fundamental en los procesos de NF. Es bien conocido que para soluciones iónicas las interacciones soluto-soluto y soluto-membrana dependen de la concentración, la composición y el valor del pH en el influente.

Cuando se nanofiltran soluciones salinas mezcladas, la sal que es más retenida influye en la retención de la sal más permeable. El incremento en la permeabilidad queda explicado por el *fenómeno o efecto de Donnan*. Este fenómeno implica la interacción entre el rechazo de los co-iones y las cargas eléctricas fijas de la matriz de membrana.

En el efecto Donnan el rechazo depende del tipo de valencia del electrolito. Éste se incrementa cuando la carga de los co-iones (solutos tienen la misma carga que la membrana) aumenta, y disminuye al aumentar la carga de los contra-iones. Los contra-iones serán atraídos cuando la carga de la membrana está en contacto con la solución electrolítica. Los co-iones son rechazados por la superficie de la membrana.

Las fuerzas de Donnan tienen un efecto significativo en la separación de sales cuando las mezclas salinas en dilución son nanofiltradas.

El ejemplo más ampliamente conocido sobre el fenómeno de Donnan es el caso de una solución salina de $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$. Un aumento en la concentración del sulfato incrementa la permeabilidad del cloruro. De hecho, bajo condiciones adecuadas, la concentración del NaCl puede ser aún mayor en el efluente.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

La **caracterización** de las membranas es esencial al momento de seleccionar una membrana adecuada para determinado proceso y/o en los estudios de las mismas. Esto se debe a la amplia variedad de membranas que existen, lo que representa la necesidad de caracterizarlas para poder optimizar el proceso.

La caracterización de una membrana es el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas (Palacio Martínez, 1999).

Existen diversos métodos que sirven para caracterizar las membranas. Éstos nos permiten obtener información muy valiosa sobre varios parámetros y propiedades de las membranas, como por ejemplo estructura, composición, etc. De esta forma se puede conocer el comportamiento y desempeño de las mismas incluso antes de su operación con una exactitud aceptable. Es importante mencionar que la predicción en el comportamiento de una membrana no es del todo precisa debido a que los mecanismos que actúan a nivel microscópico no se conocen con precisión, además de que las variables que ocurren en el proceso no siempre es posible controlarlas o evaluarlas.

Dentro de las diferentes formas de caracterización, que pueden ser macroscópicas o microscópicas, podemos citar la determinación de parámetros como el rechazo (%R), el flux permeado (J_p), la constante de permeabilidad (A_w), etc.

De manera particular, a nivel macroscópico se distinguen propiedades como espesor de la membrana, espesor de la estructura porosa de soporte, etc. A nivel microscópico, la naturaleza química, la presencia de cargas eléctricas, el tamaño medio del poro, etc.

Otra manera de agrupar los parámetros de caracterización es haciendo una diferenciación estructural y funcional.

La caracterización estructural abarca la determinación experimental de (Palacio Martínez, 1999):

- ♦ Distribución estadística de los tamaños de poro (generalmente los poros no son de tamaño único).
- ♦ Morfología de los poros (factor de forma).
- ♦ Tamaño medio de los poros (radio de poro equivalente).
- ♦ Densidad superficial de los poros (número de poros por unidad de área).
- ♦ Porosidad en volumen (fracción del volumen total de la membrana que está ocupada por los poros).
- ♦ Rugosidad.

La caracterización funcional abarcan, entre otras:

- ♦ Permeabilidad.
- ♦ Coeficientes de retención.
- ♦ Factores de separación.
- ♦ Coeficientes de difusión efectiva.
- ♦ Características de adsorción.

Aún hoy en día continúa existiendo confusión acerca de cuándo llamar a una membrana de OI o de NF. Incluso las membranas de NF son consideradas comúnmente membranas de OI “sueltas” o incluso de UF estrechas. Definitivamente la última connotación es incorrecta, ya que las membranas de UF no retienen ninguna sal. A su vez las membranas de OI muestran retenciones de NaCl del orden del 99%, las membranas “sueltas” de OI de orden del 70 al 95% y las membranas de NF retienen en aguas con poca concentración el orden del 50% (Schäfer, Fane, & Waite, 2005).

De manera general, las membranas de NF pueden caracterizarse mediante tres parámetros básicos: radio efectivo de poro (r_p), densidad efectiva de carga (X_d) y permeabilidad (P_m). Las membranas de NF que se comercializan en el mercado muestran un amplio espectro de estas propiedades, lo que provoca que varíe el desempeño significativamente entre ellas.

2.4. PROCESO DE NANOFILTRACIÓN

En general, una planta de tratamiento con este tipo de membranas tiene 3 componentes principales:

- ♦ Las membranas
- ♦ Los módulos
- ♦ El sistema (arreglo de módulos, bombas, tuberías, tanques, controles, instalaciones de monitoreo, de pretratamiento, post-tratamiento y de limpieza)

Podemos describir al proceso de NF como un sistema de tratamiento que tiene varias etapas: pretratamiento (en donde se adicionan ácidos y/o químicos que inhiben la formación de incrustaciones, además de una etapa de filtración por cartuchos); tratamiento (filtración por membranas de NF); y post tratamiento (aeración, cloración y control de corrosión).

2.4.1. SISTEMAS DE ALIMENTACIÓN

Los sistemas de alimentación generalmente se basan en bombas centrífugas que además, de proporcionar el flujo de entrada a la planta se ocupan de mantener la presión de proceso en el circuito de recirculación.

2.4.2. PRETRATAMIENTO

En la mayoría de los casos es necesario un proceso de pretratamiento para poder tratar el agua mediante NF. El influente se hace pasar por uno o varios procesos previos a la filtración con nanomembranas. Esto tiene como propósito remover material particulado y otras sustancias, asegurando una provisión de agua de alta calidad para los sistemas. De este modo, se puede controlar y minimizar la obstrucción de las membranas y la reducción del flux.

En general, los objetivos del pretratamiento son:

- ♦ reducir sólidos suspendidos y partículas coloidales,
- ♦ reducir el potencial de obstrucción por microorganismos,
- ♦ agregar sustancias químicas (antiincrustantes, reguladores de pH, etc.)
- ♦ remover compuestos oxidantes para proteger las membranas.

De esta forma, se evita que las membranas se obstruyan con las altas concentraciones de sólidos. De hecho, podemos decir que el pretratamiento es necesario para mejorar el desempeño de la membrana y protegerla de los agentes que pudieran dañarla.

El tipo de pretratamiento depende de dos factores principales: la calidad del influente (características del agua cruda) y el tipo de membranas utilizadas en el proceso de NF.

Las membranas pueden obstruirse o pueden formarse incrustaciones de sales durante su operación. Las obstrucciones son ocasionadas por materiales particulados presentes en el agua cruda que se adhieren a la superficie de la membrana, y reducen la productividad de la membrana. Estos materiales pueden ser de carácter coloidal, microbiológico o químico orgánico. La formación de incrustaciones es causada por la precipitación de alguna sal soluble cuando la concentración del soluto excede a la solubilidad del agua. Los diferentes tipos de obstrucciones se ven con mayor detalle en el inciso 2.4 “Obstrucciones y Limpieza de las Membranas”.

2.4.2.1. Prevención de precipitaciones de sustancias inorgánicas

Uno de los procesos más comunes en el pretratamiento de sistemas de ósmosis inversa y nanofiltración a gran escala es la dosificación química para la prevención de formación de incrustaciones.

Las incrustaciones se pueden clasificar en alcalinas y no alcalinas. Esto sirve para poder establecer un mecanismo adecuado de prevención de las mismas. Las incrustaciones alcalinas se prevenían tradicionalmente agregando cierta cantidad de ácido. El CaCO_3 es un compuesto muy común en aguas de origen natural, y se acostumbraba agregar ácido sulfúrico para bajar el pH del influente y así evitar que precipitara, ya que con pH menores a 7.0 no lo hace. Sin embargo, la adición de ácidos como el ácido sulfúrico acarrea ciertos problemas, sobre todo de corrosión y de aumento de probabilidad de obstrucciones por materia orgánica y coloidal. Para evitar esto, últimamente se han desarrollado inhibidores químicos que han reemplazado la adición de ácidos.

Por otro lado, las incrustaciones de sustancias no-alcalinas se previenen controlando la temperatura y no el pH.

Otras formas de controlar las precipitaciones de sustancias inorgánicas es *suavizando* el influente o agregando algún antiincrustante.

Remoción de dureza del influente. Para remover la dureza del agua se pueden añadir algunos químicos (dependiendo de la composición del influente) o también mediante intercambio iónico, estos procesos se basan en reducir la presencia de Ca y Mg en el agua.

Adición de antiincrustantes. Los antiincrustantes son inhibidores químicos que mediante procesos específicos previenen la formación de incrustaciones. Como ejemplos de estos procesos podemos citar la interferencia en la formación normal de cristales resultando crecimientos irregulares y débiles o también la alteración en la carga atómica de los cristales, originando repulsiones entre ellos.

Algunos de los antiincrustantes mayormente utilizados son del grupo de fosfonatos² (véase Tabla 2.3), como el ácido amino trimetilén fosfónico (ATMP), el ácido dietilentriamino pentametilén fosfónico (DTPMP), el ácido hidroxietilén difosfónico, o el ácido fosfonobutano tricarbóxico (PBTC). También son utilizados varios polielectrolitos aniónicos como el ácido poliacrílico, la poliacrilamida, el ácido polimaléico y el ácido policarbóxico.

Tabla 2.3. Ejemplos de fosfonatos utilizados como antiincrustantes y algunas de sus propiedades. Basado en <http://www.newbury.com.ar/Paginas/Fosfonatos.htm>

| Nombre Químico | Identidad Química | Inhibición de la precipitación de CaCO ₃ | Inhibición de la precipitación de CaSO ₄ | Secuestrante de iones metálicos | Inhibición de la corrosión en aceros sin aleación |
|---|-------------------|---|---|---------------------------------|---|
| Ácido dietilentriamino pentametilén fosfónico | Sal disódica | Muy bueno | Muy bueno | Excelente | Muy bueno |
| Ácido amino trimetilén fosfónico | Ácido | Excelente | Bueno | Muy bueno | Excelente |
| Ácido fosfonobutano tricarbóxico | Ácido | Excelente | Muy bueno | Bueno | Bueno |
| Ácido hidroxietilén difosfónico | Ácido | Excelente | Satisfactorio | Muy bueno | Muy bueno |

² Son compuestos organofosforados (sustancias orgánicas derivadas de la estructura química del fósforo). Sus moléculas son muy resistentes a la hidrólisis, ya que presentan enlaces moleculares muy fuertes entre el carbono y el fósforo, son muy estables y presentan excelentes propiedades inhibitorias de incrustaciones, además de propiedades anticorrosivas y son secuestrantes de iones metálicos.

El primer antiincrustante en utilizarse ampliamente fue el hexametáfosfato de sodio, aunque su uso está tendiendo a desaparecer ya que se le ha sustituido poco a poco por sustancias más efectivas.

A pesar de que surgen nuevos compuestos con el paso del tiempo cada vez más efectivos, generalmente resulta necesario combinar dos o más de ellos para complementar su acción antiincrustante, ya que la acción de un antiincrustante no es tan efectiva en cierto tipo de compuestos específicos para los que sí es efectivo otro antiincrustante.

Resulta importante tener precaución en la adición de estas sustancias en aguas ricas en sólidos suspendidos, ya que muchas formas de materia particulada tienden a absorber las moléculas de los compuestos antiincrustantes, inhibiendo su efecto.

2.4.2.2. Remoción de sólidos y coloides

Es común encontrar una amplia variedad de coloides en el agua a tratar mediante algún sistema de membrana. De manera natural existen compuestos de aluminio, fierro, productos de la corrosión, limos, arcillas, etc., además de la gran cantidad de sustancias producto de la actividad humana que pudiera contener. Los coloides representan un gran problema para los sistemas de NF ya que la acumulación de los mismos en la superficie de los filtros los obstruye paulatinamente.

Para ayudar a reducir la presencia de estos, se pueden agregar sustancias coagulantes o floculantes al inicio del pretratamiento. El pretratamiento con coagulación reduce de manera efectiva la cantidad de materia orgánica y mejora la calidad del agua a ser tratada. Resulta importante ajustar la dosis del coagulante según la composición de la alimentación, incluso durante la operación de la planta para lograr un desempeño óptimo.

Después de agregar el coagulante se sedimentan los flóculos y se hace pasar el agua por algún prefiltro.

Cuando el influente contiene pocos sólidos en suspensión no es necesario hacerlo pasar por el proceso de coagulación-floculación-sedimentación, y puede pasar directamente al prefiltrado.

Se utilizan prefiltros de composición muy variada, con materiales como arena, antracita, carbón activado, tierra de diatomeas, etc.; incluso se utilizan en combinación 2 o más.

Combinar la filtración por membrana con tratamiento con carbón activado es muy efectivo en la remoción del color, olor, materia orgánica disuelta y micro-contaminantes (como los pesticidas).

2.4.2.3. Prevención de bio-obstrucciones

Uno de los objetivos más perseguidos en el pretratamiento es el prevenir la formación de biopelículas. Sin duda, uno de los métodos más utilizados es la cloración. Anteriormente era indispensable clorar el agua antes de la filtración, ya que las membranas sufrían grandes daños con el cloro, aunque hoy en día existen muchas membranas resistentes a él. Un excelente mecanismo de eliminación del cloro es haciendo pasar el agua por carbón activado.

Otra forma de eliminar la actividad biológica es inyectando ozono. En cantidades suficientes es más efectivo que el cloro, ya que sus propiedades oxidantes son mayores. Es necesario removerlo del agua antes de su contacto con las membranas. Una forma muy efectiva de hacerlo es mediante radiación ultravioleta.

La desventaja de utilizar estos dos desinfectantes y algunos otros compuestos oxidantes es que también reaccionan con la materia orgánica, destruyen los enlaces de carbono y los compuestos de estructura molecular grande que no pueden ser metabolizados por las bacterias, se desintegran formando moléculas fácilmente digeribles, contribuyendo indirectamente a la formación de biopelículas.

Es por esto que es útil realizar algún tratamiento (como el biológico, que se describe más adelante) después de utilizar algún método de desinfección por oxidación.

Existen alternativas para eliminar la actividad biológica como la radiación ultravioleta o la aplicación de biocidas de acción no-oxidante.

2.4.2.4. Pretratamiento biológico

Es utilizado para remover sólidos suspendidos, nitrógeno, fósforo y metales pesados. Para esto, se propician las condiciones adecuadas para el crecimiento de poblaciones de microorganismos que metabolizarán las diferentes sustancias. Posteriormente, son removidos mediante sedimentación y filtración.

Este tipo de pretratamiento aumenta el flux en la NF, previene las obstrucciones y mejora el procedimiento de limpieza.

Una desventaja del pretratamiento biológico comparado con algún método químico es que requiere mayor tiempo para llevarse a cabo. Por esta razón no es tan utilizado.

2.4.2.5. Pretratamiento mediante medios filtrantes

Es común que una planta de NF cuente con algún sistema de prefiltrado para eliminar las partículas mayores a 5 – 10 μm , para optimizar el funcionamiento de las membranas de NF o incluso como medida de protección de las mismas en caso de que el influente tuviera una carga abundante de sólidos. En algunos casos es factible utilizar filtros de arena, aunque es más común aplicar algún método de membrana como la MF o la UF.

Un excelente ejemplo de la prefiltración con arena es en la planta Méry-sur-Oise, la más grande del mundo en potabilización de agua mediante NF, que se analiza en el Capítulo 4 de este trabajo (como caso estudio).

En el caso de pretratamiento mediante MF o UF se busca reducir la turbiedad y la carga de sólidos suspendidos en el influente de manera importante, disminuyendo el potencial de obstrucción y de *polarización por concentración*.

2.4.3. PRETRATAMIENTO AVANZADO

Las operaciones unitarias que precedan al pretratamiento convencional serán denominadas de pretratamiento avanzado. Algunos procesos que se utilizan son la coagulación, oxidación seguida de filtración con arena tipo *greensand*³, MF tangencial en continuo, filtración con medios múltiples y filtración con carbón activado granular.

³ Arena compuesta de minerales mangánicos, fabricada a partir de arena verde de glauconita. Ésta tiene la facultad de retener los compuestos de manganeso y hierro y el sulfuro de hidrógeno mediante oxidación y filtración. La regeneración de estos filtros se lleva a cabo agregando una solución de permanganato de potasio.

Se ha extendido su uso al tratamiento de aguas superficiales, sin embargo, los sistemas más usados (en espiral) se obstruyen rápidamente al tratar este tipo de agua. Una de las soluciones posibles a este problema es el uso de un sistema de pretratamiento avanzado que precede al tratamiento por NF u OI. Este pretratamiento se lleva a cabo colocando membranas de MF/UF, aprovechando su capacidad de remover gran cantidad de material coloidal. Se le denomina al conjunto Sistema Integrado de Membranas (SIM -o IMS por sus siglas en inglés-), y se opera en serie. De esta forma, las membranas de MF/UF protegen a las de NF/OI, suministrándoles un caudal constante de alta calidad, lo que se traduce en grandes beneficios ya que frecuencia de las limpiezas disminuye y por consiguiente la vida útil de las membranas se alarga. Un sistema de membranas integrado se presenta en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Ejemplo de un Sistema Integrado de Membranas. Tomado de (Sanz, Guerrero, & Ortega, 2005)

2.4.4. PROCESO DE MEMBRANA

En seguida del pretratamiento, el agua pasa a las membranas de NF. En este proceso se logran remover la mayoría de los contaminantes disueltos.

Para tener una idea de los alcances de este proceso, podemos citar las capacidades de remoción de la NF (Schäfer, Fane, & Waite, 2005):

- ♦ Componentes minerales disueltos:
 - ⊕ Dureza y alcalinidad
 - ⊕ Sulfatos
 - ⊕ Nitratos
 - ⊕ Otros microcontaminantes y metales (As, Ni, Cr, Cd, Fe, Mn, etc.)
- ♦ Compuestos orgánicos disueltos:
 - ⊕ Materia orgánica natural, coloración orgánica, toxinas de algas
 - ⊕ Moléculas orgánicas biodegradables disueltas
 - ⊕ Carbón orgánico biodegradable disuelto (BDOC)
 - ⊕ Carbón orgánico asimilable (AOC)
- ♦ Moléculas orgánicas disueltas capaces de reaccionar con desinfectantes químicos:
 - ⊕ Demanda de cloro
 - ⊕ Potencial formación de subproductos de la desinfección
- ♦ Microcontaminantes orgánicos:
 - ⊕ Pesticidas
 - ⊕ Contaminantes farmacéuticos, disruptores endócrinos
- ♦ Sabores y olores

2.4.4.1. Módulos de membrana

Las membranas se agrupan en un sistema físico con cierta configuración determinada, a esta agrupación se le denomina *módulo*. Existen diferentes tipos de módulos, el uso de ellos depende de las características y finalidad del proceso de NF: de las características del influente, si será a gran escala o en el laboratorio, etc.

Los módulos tienen dos funciones medulares en el proceso: son el soporte físico de la membrana y proveen una administración efectiva del fluido. Los cuatro módulos más comunes tanto en la industria como en el laboratorio se describen a continuación. De manera particular, los módulos

de placas y tubulares necesitan ser colocados en algún soporte poroso que pueda resistir las presiones de operación.

Módulos de placas

Es el arreglo más simple, formados por un conjunto de membranas de hojas planas rectangulares o circulares, apoyadas sobre una base plana, que pueden ser mallas de drenaje o placas porosas, encargadas de proveer el soporte poroso para la salida del permeado. Estas membranas se mantienen separadas entre sí debido a que usualmente entre ellas se colocan espaciadores de 1 a 3 mm de ancho en forma de malla, formando canales de flujo. La Figura 2.4 presenta un módulo de placas.

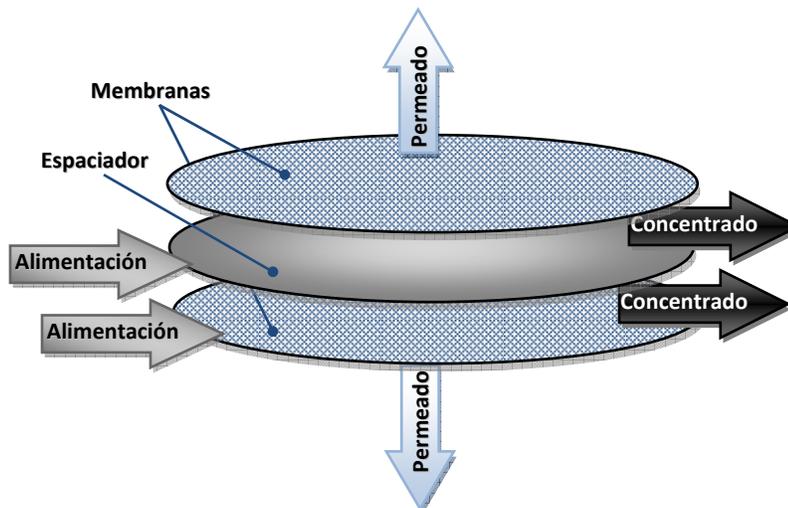


Figura 2.4. Esquema de un módulo de placas

El módulo está formado por paquetes formados por espaciador - membrana - placa porosa - membrana. Cada conjunto está comprimido para que soporte la presión de trabajo.

Los separadores o espaciadores tienen como función:

- ♦ Separar las capas activas de dos membranas consecutivas
- ♦ Lograr una distribución hidráulica adecuada para que el líquido fluya apropiadamente
- ♦ Recoger y evacuar de manera uniforme el rechazo o concentrado

Los soportes pueden ser circulares, elípticos o rectangulares. En el caso de ser circulares o elípticos, el flujo de alimentación puede circular radialmente hacia el interior o hacia el exterior, o incluso de un lado a otro del disco elíptico. En el caso de ser rectangulares, el agua fluye de una cara lateral hacia la opuesta. Las características de transferencia de masa de este módulo, en ausencia de espaciadores, son similares a las de un canal muy estrecho o capilar. La superficie rugosa del soporte origina ondulaciones en la superficie de la membrana, mejorando la transferencia de masa en la zona fronteriza de las membranas.

En realidad este tipo de módulos cuentan con una modesta superficie por volumen, además de que el reemplazo de membranas se realiza hoja por hoja, lo que es muy laborioso. Por estas limitantes, sólo se utilizan en aplicaciones muy específicas y a pequeña escala.

Módulos tubulares

Están formados por membranas tubulares que tienen como soporte tubos porosos. La capa activa de la membrana se encuentra en el interior de la membrana tubular, y el influente es bombeado a través de ese tubo. La Figura 2.5 muestra un módulo tubular.

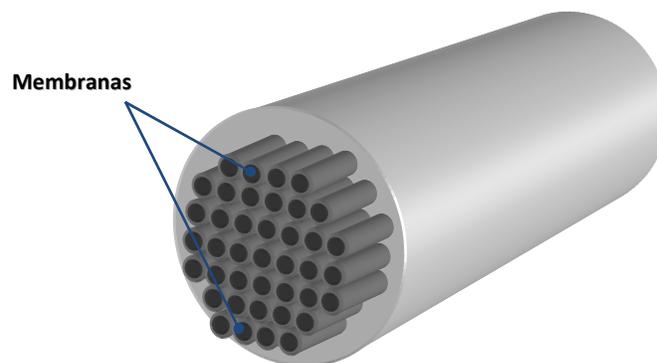


Figura 2.5. Esquema de un módulo tubular

Existen dos tipos de diseños: los tubos insertados en un soporte metálico tubular y tubos que se soportan a sí mismos. Usualmente el diámetro de los tubos es de unos 10 mm, variando de 5 a 25 mm (Schäfer, Fane, & Waite, 2005). Se operan generalmente bajo régimen turbulento ($Re = \rho U_b d_h / \mu > 3000$), lo que provee un buen control de la *polarización por concentración*, pero que tiene costos elevados.

Este tipo de módulos funcionan bien con flujos de alimentación algo sucios, ya que los tubos pueden ser limpiados con pelotas de espuma que se hacen pasar por el interior de los mismos. Es por esto que son utilizados con frecuencia para tratar líquidos con cargas importantes de solutos (por ejemplo aguas residuales), y pueden tener colocados dispositivos especiales que estimulan la turbulencia para evitar la deposición de materiales.

Módulos en espiral

Es el módulo más popular en la industria de las membranas de NF y OI. Los elementos de membrana de este tipo son construidos a partir de hojas planas enrolladas sobre un tubo central colector, dobladas y adheridas en tres de sus bordes, formando un sobre. El borde abierto de cada sobre es el que se adhiere al tubo central colector con perforaciones que permiten que el agua que está dentro del sobre pase al interior del tubo. Los paquetes de membrana tienen la capa activa en el exterior, y dentro de ellos se coloca una capa delgada de tejido espaciador que tiene canales para conducir el permeado hacia el tubo central colector y previene que se sellen cuando están expuestos a grandes presiones, manteniendo separadas las dos caras del sobre y asegurando una alta conductividad hidráulica.

El flujo de alimentación circula en dirección axial. El influente ingresa por la parte externa del elemento y se mueve a través de la superficie de los sobres enrollados de membrana. Entre cada sobre se coloca un espaciador formado a partir de filamentos plásticos (≤ 1 mm de diámetro) que se entrecruzan para formar una malla con canales para homogeneizar la llegada del flujo de alimentación en la superficie de la membrana, promover la turbulencia e incrementar la transferencia de masa. Así las sales pueden recombinarse con mayor facilidad con la solución cruda. Estos espaciadores definen la altura de los canales por donde ingresa el agua (usualmente 1 a 2 mm). Dentro del sobre la presión es similar a la atmosférica, mientras que en el exterior puede alcanzar los 40 bares o 580 psi. Esta diferencial de presión conduce al permeado dentro del sobre de membrana, que pasa a través del tejido dirigiéndolo radialmente en espiral y colectándose, como ya se había mencionado, en el tubo central, para salir por uno de sus extremos.

El conjunto de membranas enrolladas en el tubo está recubierto con resina epóxica reforzada con fibra de vidrio para proporcionar rigidez y resistencia mecánica. Este tipo de módulos se conectan en serie dentro de un tubo que soporta las presiones de operación, llamado *tubo de presión*. Cada

uno de estos tubos permite conectar hasta siete módulos. La Figura 2.6 muestra un módulo en espiral.

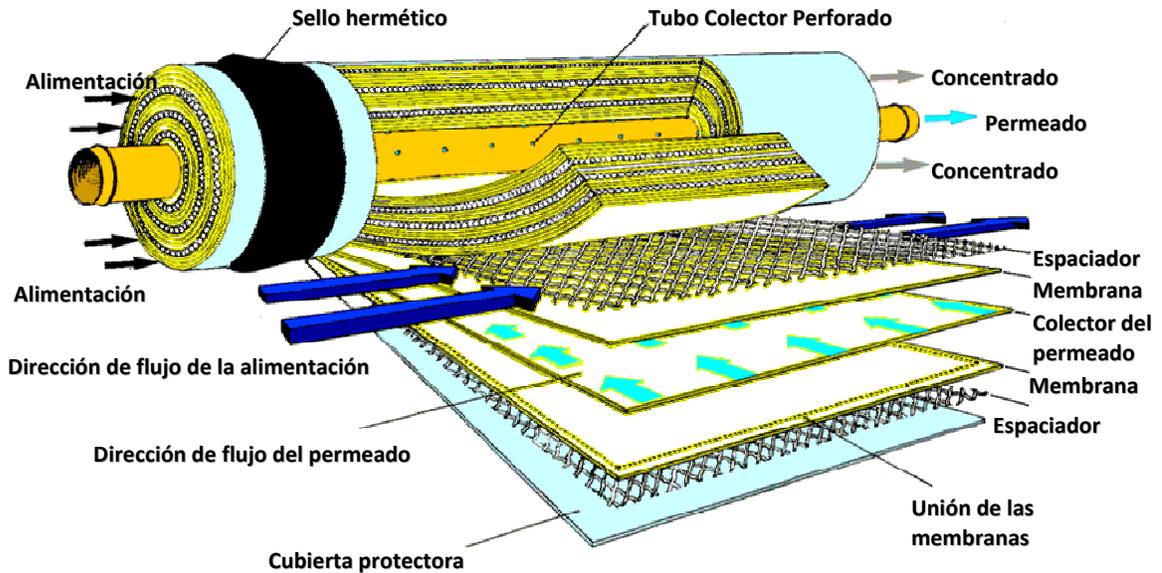


Figura 2.6. Esquema de un módulo en espiral, tomado de <http://www.homecents.com>

Se fabrican en diámetros estándar (2.5, 4 y 8 pulgadas, algunas veces llegan a ser de 10), y pueden colocarse en *tubos de presión* de medida estándar que pueden contener varios elementos conectados en serie con sellos o empaques herméticos de aro tórico (conocidos como “O-ring”) para evitar que el flujo de alimentación se mezcle directamente con el permeado. Según el tamaño del diámetro del módulo, contendrá diferente número de sobres. Por citar un ejemplo, el módulo de 8” suele contener entre 16 y 18 paquetes de membrana, y aproximadamente unos 28 metros cuadrados de superficie de filtración.

Módulos de fibra hueca

Son usados generalmente para desalinización de agua marina. Están formados por manojos de cientos de membranas de fibra hueca paralelas que rodean un tubo central, contenidas en un *tubo de presión*. Utilizan membranas con diámetros muy pequeños: el diámetro exterior generalmente mide entre 0.5 a 1 mm y el interior mide de <03 a 0.8 mm.

Las membranas generalmente son anisotrópicas con una capa densa en su diámetro exterior o interior, siendo porosas en el resto de su sección transversal (Figura 2.7). Las membranas se fabrican generalmente con capas activas de poliamida y soportes de poliétersulfona.

El diseño es similar al tubular, sin embargo, los módulos de fibra hueca pueden operarse filtrando el flujo de alimentación tanto en el diámetro exterior (la presión la reciben de manera externa y pueden soportar altas presiones, incluso de 10 MPa, utilizada en desalación de agua salina por OI) como en el interior, en donde el influente circula a través de las fibras, situación más común. Estas últimas se utilizan para aplicaciones tanto de NF como de OI a bajas presiones, hasta de 2.7 MPa.

Las terminaciones de las fibras están insertas y selladas con un bloque epóxico conectado con el exterior del *tubo de presión*, que además les provee estabilidad. Cuando se alimenta por el exterior de las fibras, el flujo de alimentación ingresa a presión por el tubo central y es repartido radial y uniformemente a través de todo

el haz de fibras, pasando a través del exterior de las mismas, en donde se encuentra su capa activa. El agua pura permea a través de las fibras y es colectada al final del elemento, en donde la masa de resina epóxica, llamada placa tubular, está cortada y tiene las terminaciones abiertas de las fibras. En seguida el líquido pasa por un bloque poroso que tiene la finalidad de proporcionar un correcto reparto hidráulico, y finalmente pasa hacia el exterior del módulo. El rechazo se mueve hacia el lado opuesto, y atraviesa el espacio anular existente entre la otra placa epóxica y la

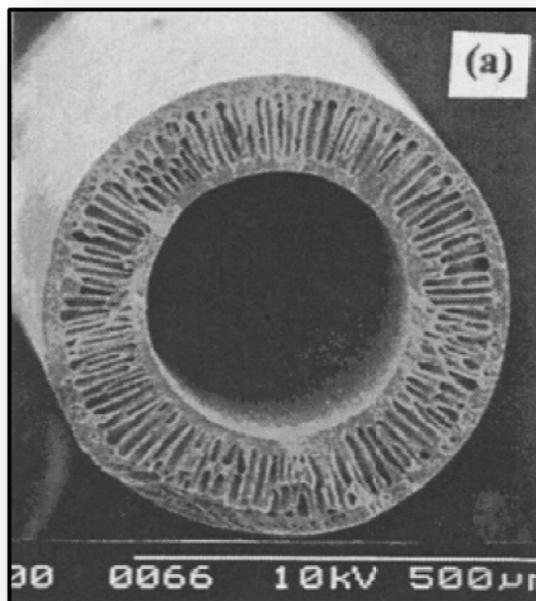


Figura 2.7. Imagen de MEB de la sección transversal de una membrana de fibra hueca. [Tomado de (Sagle & Freeman, 2004)]

carcasa exterior. Todo está instalado en un tubo fabricado a base de material epóxico y fibra de vidrio que soporta las presiones de trabajo. En el caso de que se alimente el interior de las fibras, el proceso es inverso, la capa activa está en el diámetro interior de cada fibra y el permeado “sale” del haz de fibras y es colectado en el tubo. En la Figura 2.8 se presenta un módulo de este tipo.

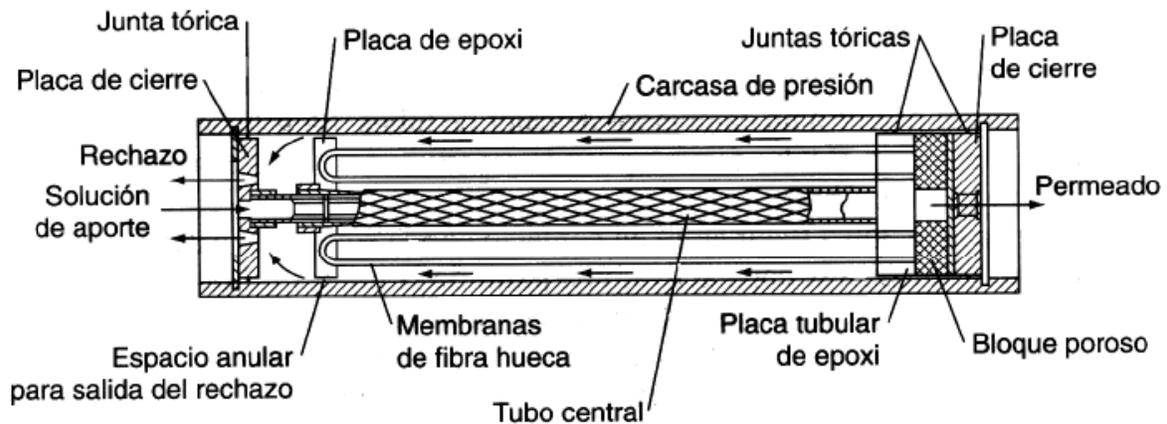


Figura 2.8. Esquema de un módulo de fibra hueca. [Tomado de Procesos de Membrana, http://www.fcca.es/documentos/procesos_membrana.pdf]

Una de las principales ventajas de las membranas de fibra hueca es que tiene mucha superficie por unidad de volumen, ya que cada elemento tiene cientos de fibras, lo que permite producir un flujo permeado abundante.

Existen otro tipo de módulos que pertenecen a esta categoría. Las fibras huecas más grandes se conocen como **capilares**, tienen diámetros internos del orden de 1.5 mm y han sido desarrolladas para aplicaciones de NF. También son fabricadas de poliamida y poliétersulfona y operan a presiones de 0.6 MPa. Los módulos con membranas capilares han demostrado menor demanda de energía y menor tendencia a obstrucciones que los módulos en espiral.

En la Tabla 2.4, se pueden ver algunas características de los diferentes tipos de módulos.

Tabla 2.4. Características de los principales tipos de módulos. Basado en (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)

| Característica | Módulo | | | | |
|---|-------------------------|---------------------------------------|---|--|--------------|
| | Placa | Tubular | Espiral | Fibra Hueca | |
| Densidad de empaquetado (m ² /m ³) | Moderada (200-500) | Baja-Moderada (70-400) | Alta (500-1000) | Alta (500-5000) | |
| Uso de energía | Bajo-Moderado (laminar) | Alto (turbulento) | Moderado (pérdidas en los espaciadores) | Bajo (laminar) | |
| Control de obstrucciones | Moderado | Bueno | Bueno (sin sólidos) Malo (con sólidos) | Moderado-Bueno | |
| Estandarización | No | No | Sí | No | |
| Reemplazo | Hoja (o cartucho) | Tubos (o elementos) | Elemento | Elemento | |
| Limpieza | Moderada | Buena (es posible la limpieza física) | Puede ser difícil (en presencia de sólidos) | Posible retrolavado | |
| Facilidad de manufactura | Sencilla | Sencilla | Compleja (automatizada) | Moderado | |
| Comportamiento frente a las limpiezas | Mecánica | Regular | Bueno | No aplicable | No aplicable |
| | Química | Bueno | Bueno | Bueno | Bueno |
| | Agua a presión | Excelente | Bueno | Bueno | Bueno |
| Limitaciones para la NF | Contenedor de presión | Ninguna | Ninguna | Rotura de las fibras con altas presiones | |

Las configuraciones más utilizadas son los módulos en espiral y los de fibra hueca.

Los módulos tubulares son ideales para tratar líquidos con gran carga de materia, pero tienen la desventaja de tener una baja superficie de membrana por módulo, por lo que se requieren muchos módulos y espacio, traduciéndose en una alta inversión inicial pero bajo mantenimiento.

Los módulos de fibra hueca presentan una alta superficie de membrana por unidad de volumen, ocupando poco espacio y reduciendo la inversión inicial. Sin embargo, la compacidad que presentan provoca que sean muy sensibles al ensuciamiento, lo que se traduce en altos costos de operación y mantenimiento, es por eso que se recomiendan para el tratamiento de influentes que tengan muy bajo contenido de materiales coloidales o en suspensión.

La selección del tipo de membrana y las condiciones de operación que se utilizarán en el tratamiento dependerán de las características tanto de la MON como las químicas, con el objetivo de minimizar la obstrucción de las membranas y obtener la más alta remoción posible de materia orgánica.

Agrupación de los módulos

Pueden agruparse o conectarse tanto en serie como en paralelo:

En paralelo: En este tipo de montaje, las alimentaciones y salidas de cada módulo se conectan con cada una de las correspondientes tuberías generales. Se utilizan con módulos de placas, tubulares y de fibra hueca. Con este montaje, se obtiene un caudal n veces superior al que entrega cada uno de los módulos, siendo n el número de elementos conectados en paralelo. La máxima conversión de trabajo de cada módulo determina la del montaje, que oscila entre el 40 y el 50 %, lo que equivale a que la solución de aporte se concentre entre 1.66 y 2 veces. En la Figura 2.8 se ejemplifica un montaje de este tipo.

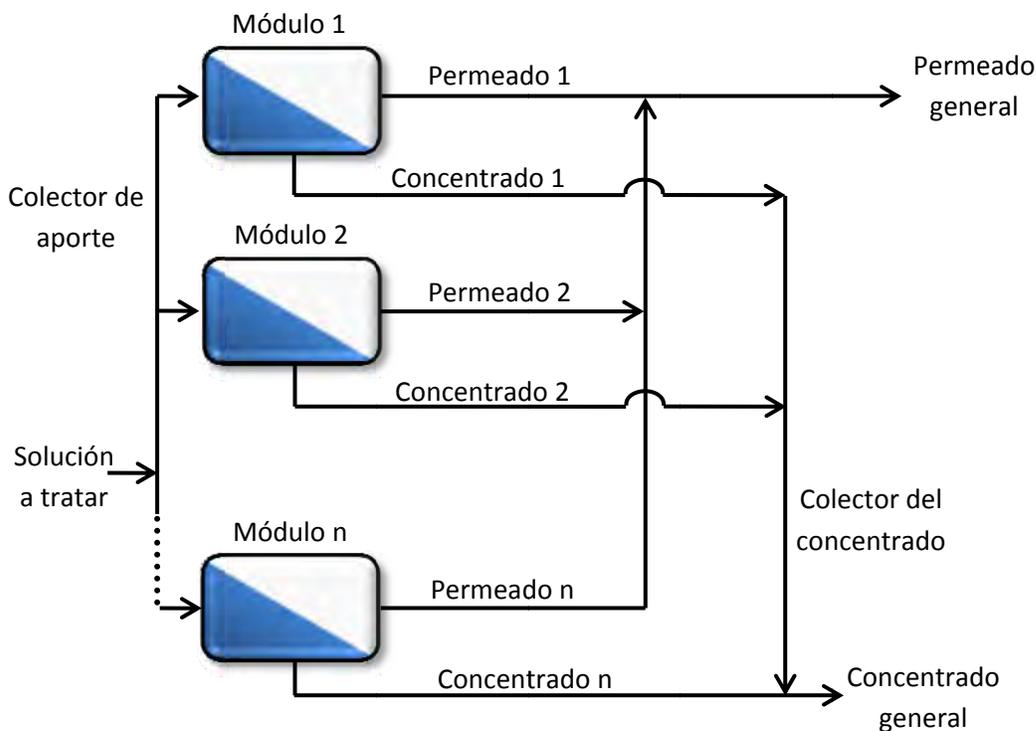


Figura 2.8. Esquema de sistema en paralelo. Basado en http://www.fcca.es/documentos/procesos_membrana.pdf

En serie: El caudal del concentrado de cada módulo pasa a ser el de aporte para el siguiente. El permeado se recauda en un colector común. Los módulos en espiral se conectan típicamente bajo este montaje. Cada módulo en espiral trabaja típicamente con conversiones del orden del 6 ó 7 %, la conversión de cada montaje tubular con 6 ó 7 módulos oscila entre el 40 y el 50 %.

Esta configuración se utiliza para reducir fenómenos de polarización cuando los flujos de permeado de las membranas son altos o cuando se trabaja con conversiones elevadas.

En la Figura 2.9 se ejemplifica un sistema conectado en serie.

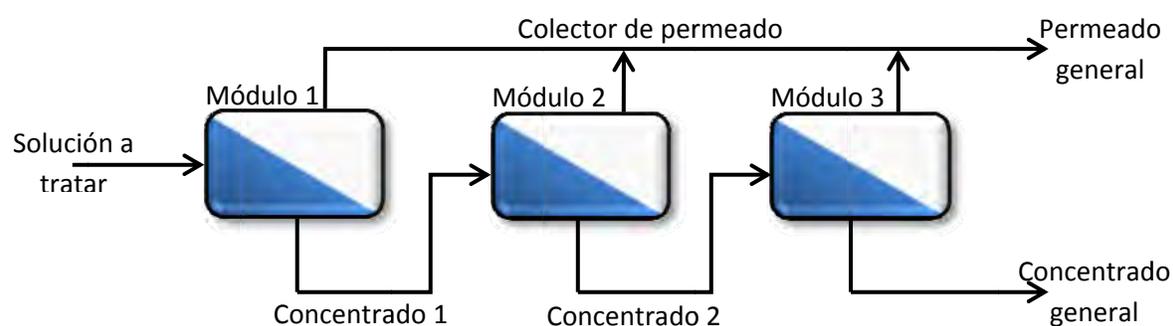


Figura 2.9. Esquema de sistema en serie. Basado en http://www.fcca.es/documentos/procesos_membrana.pdf

Etapas

Se llama *etapa* al conjunto de tubos de presión que trabajan en paralelo, a la misma presión y alimentados desde la misma línea. Esto implica que estén alimentados por una bomba de presión única.

Agrupación de etapas

Si se requiere obtener valores de recuperación mayores al 50 %, es necesario agrupar varias etapas, y existen dos maneras: conectando en serie los concentrados (Figura 2.10) o recirculando el concentrado (Figura 2.11).

Más de tres etapas en serie resulta antieconómico ya que la producción de etapas posteriores sería muy reducida.

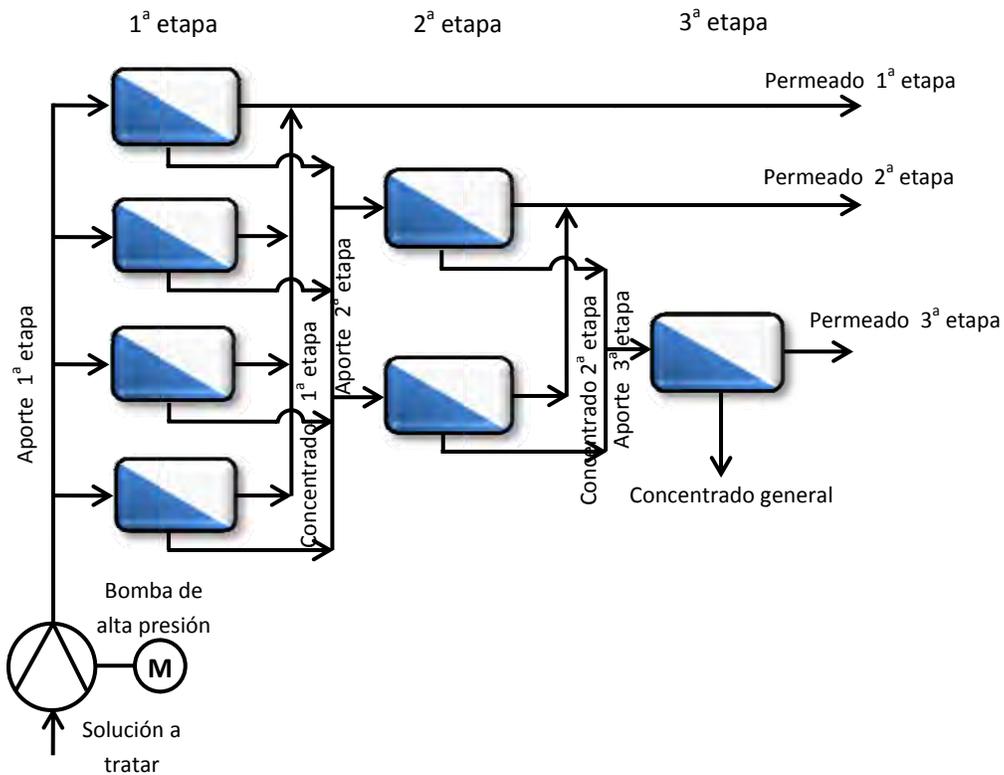


Figura 2.10. Agrupación de 3 etapas con concentrado en serie. Basado en http://www.fcca.es/documentos/procesos_membrana.pdf

Cuando se recircula el concentrado, se mezcla la totalidad o parte del mismo con la solución de aporte o alimentación, como se muestra en la Figura 2.11. Esta técnica consume mayor energía que conectar en serie los concentrados. Con este procedimiento puede alcanzarse conversiones de hasta el 75 % y, por tanto, concentraciones cuatro veces superiores a las de la solución de aporte.

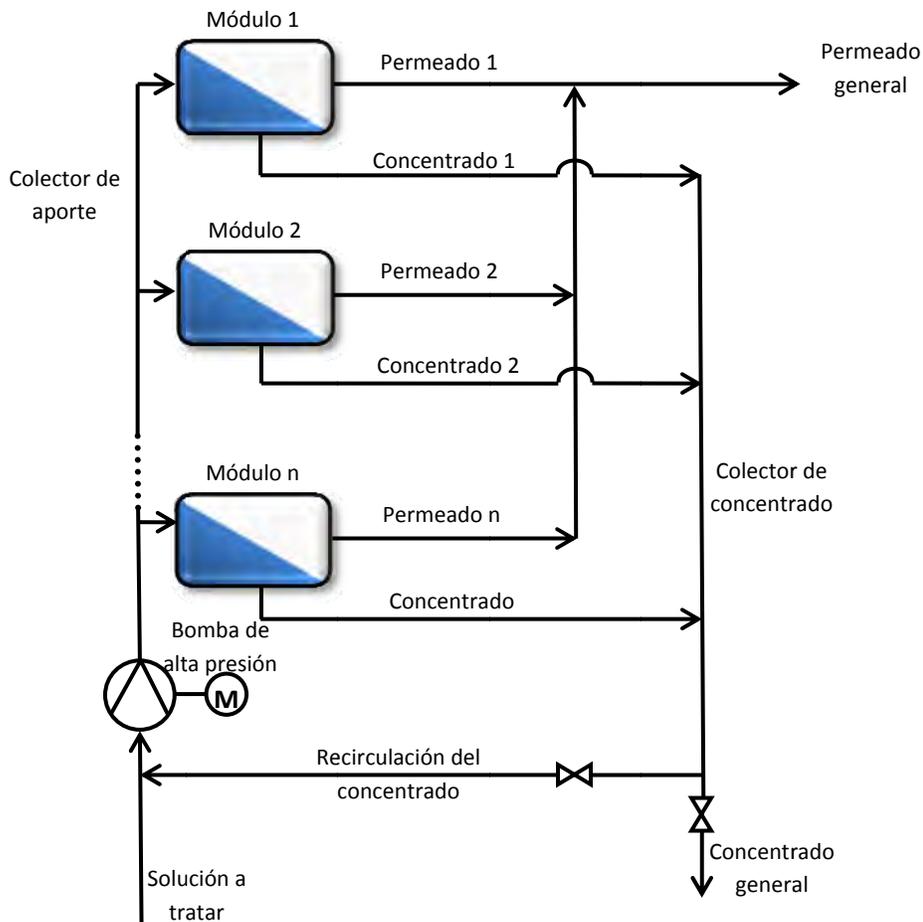


Figura 2.11. Esquema de recirculación del concentrado. Basado en http://www.fca.es/documentos/procesos_membrana.pdf

Se consiguen también velocidades sobre la superficie de las membranas muy elevadas, reduciéndose de forma considerable los fenómenos de polarización y los riesgos de ensuciamiento, todo ello a costa de un mayor consumo de energía eléctrica en los bombeos. Las bombas de recirculación tiene un caudal varias veces superior al de la bomba de alta y su presión diferencial debe ser superior a la pérdida de carga de etapa correspondiente.

Sistemas (pasos)

Se llama *sistema* al conjunto de etapas agrupadas con una única bomba de alta presión.

Agrupación de sistemas

Pueden agruparse en serie o en paralelo.

Al agruparse en paralelo, las bombas de alta presión trabajan en paralelo impulsando la misma solución de aporte, con esto se puede subdividir el caudal total de permeado en varias líneas o unidades de producción, llamándose unidades de producción de *un solo paso*.

Al agruparse en serie, las bombas de alta presión trabajan en serie. Se dice que estas agrupaciones están formadas por *pasos*, siendo cada paso un sistema. Existen dos maneras de conectar los sistemas, conectando el permeado en serie o el concentrado en serie.

Al conectar el permeado en serie, como se ve esquemáticamente en la Figura 2.12, la totalidad o una parte del permeado producido por un primer sistema es rebombado por una bomba de alta presión, impulsándolo hacia un segundo sistema. Se utiliza para reducir la concentración de sales del permeado final. Generalmente el concentrado del segundo paso se recircula hacia el primero.

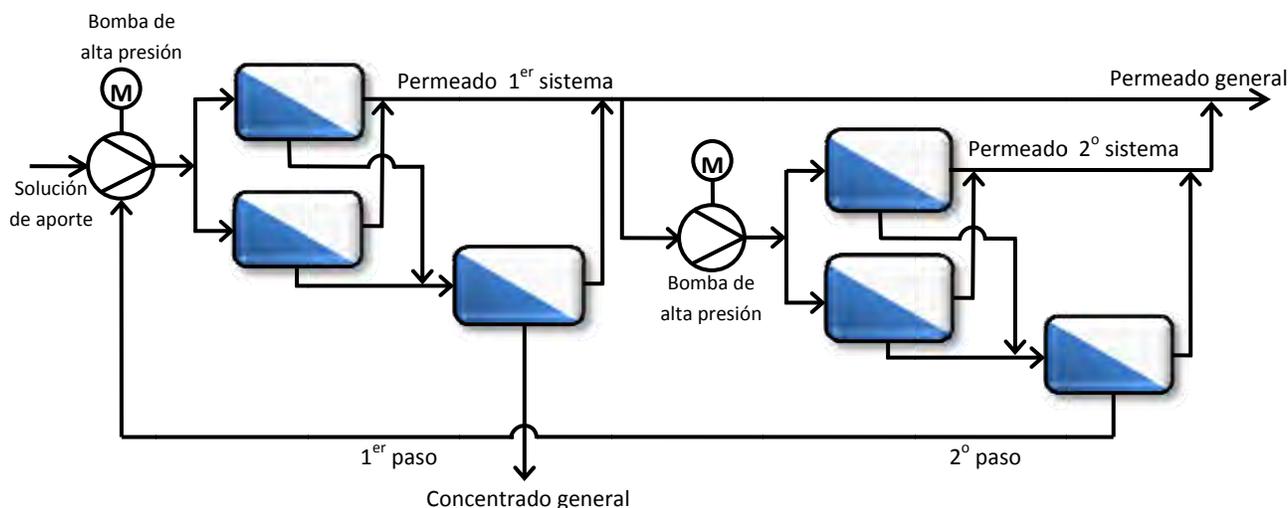


Figura 2.12. Esquema de unidad de producción con dos pasos, con el permeado en serie. Basado en http://www.fcca.es/documentos/procesos_membrana.pdf

Funcionamiento en continuo: La solución de aporte es bombeada directa y continuamente, sin requerir de algún depósito. Se puede recircular algún porcentaje del concentrado o su totalidad, para alcanzar cierto porcentaje de recuperación establecido.

2.4.5. POST TRATAMIENTO

Las operaciones unitarias típicas del postratamiento son la desinfección, aeración, estabilización y almacenado. La selección y secuencia de estas operaciones dependen de la calidad del permeado y de los criterios de diseño.

La aeración se utiliza si se requiere remover gases disueltos. La estabilización se requiere para producir un efluente no corrosivo, ya que el permeado puede serlo.

2.4.6. DISPOSICIÓN DEL CONCENTRADO

Una planta de NF tiene como residuos de su proceso el concentrado, las soluciones limpiadoras de los módulos y los desechos de sólidos suspendidos producto del pretratamiento.

El concentrado resultante del tratamiento debe ser tratado y/o desechado de manera adecuada. El método de desecho depende esencialmente de la calidad del agua del concentrado, de las regulaciones ambientales locales y de diversos factores del sitio en donde se encuentre la planta. Es por esto que resulta primordial considerar el destino del concentrado como parte integral en el diseño de una planta de este tipo, de manera que el impacto ambiental se reduzca al máximo.

Para calcular la concentración de alguna sustancia iónica disuelta en el concentrado del proceso que sea totalmente rechazada por las membranas de NF se puede utilizar el factor:

$$C = \frac{1}{1 - Y} \quad [2.1]$$

Donde C es el concentrado de alguna sustancia iónica y Y es el porcentaje de recuperación de la planta.

Por ejemplo, para una recuperación del 75%, una sustancia totalmente rechazada aumentará su concentración en un factor de 4.

En general, la disposición del concentrado puede llevarse a cabo por:

- ♦ Disposición al drenaje local
- ♦ Infiltración
- ♦ Reúso para riego
- ♦ Descarga al mar
- ♦ Descarga directa o indirecta a algún cuerpo de agua receptor

Cualquiera de los métodos anteriores representa un costo a considerar dentro de la planeación del proyecto, por lo que es muy importante realizar un análisis serio para determinar el más adecuado.

2.5. OBSTRUCCIONES Y LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Uno de los principales obstáculos para la aplicación eficiente del tratamiento por membrana es la **obstrucción**, que provoca un drástico decremento en el flux permeado. La exposición de la membrana a una solución que contiene sustancias obstructoras incrementa su resistencia al flujo del fluido, debido a la acumulación del material en suspensión sobre o en la superficie de la membrana. Este fenómeno incrementa los costos de operación y mantenimiento, ya que deteriora el rendimiento de la membrana, además de acortar la vida útil de la misma, y es uno de los principales factores que han limitado su uso totalmente exitoso, limitando la competitividad del proceso frente a otras técnicas. Es por esto que el rendimiento de la membrana en términos del flux está fuertemente correlacionado con la calidad del influente.

El fenómeno de obstrucción es el proceso que conlleva a una pérdida en el desempeño de la membrana debido a la deposición de sustancias suspendidas o disueltas en su superficie externa, las aberturas de los poros o en los poros propios de la membrana (Koros, Ma, & Shimizu, 1996). El desempeño se ve disminuido mediante tres indicadores claros: reducción en la producción, incremento de la caída de presión o en la modificación de la retención de una o varias sales. De esta forma, el flux disminuye de manera irreversible y la única manera de contrarrestar el fenómeno es mediante métodos específicos como la limpieza química.

Las posibles causas de la obstrucción son:

- ♦ Precipitación de sustancias que hayan excedido su solubilidad (scaling).
- ♦ Deposición de materia coloidal o fina dispersa.
- ♦ Reacción química de los solutos en la capa fronteriza de la membrana.
- ♦ Reacción química de los solutos con el polímero de la membrana.
- ♦ Adsorción de compuestos de baja masa molecular en el polímero de la membrana.
- ♦ Formación irreversible de gel de sustancias macromoleculares.
- ♦ Colonización bacteriana (interacciones hidrofóbicas).

El problema puede disminuirse realizando un pretratamiento del agua a tratar. Debido a que las obstrucciones que se puedan presentar en la membrana dependen directamente de la calidad del agua a tratar, resulta de suma importancia estudiar y conocer la composición del influente para evaluar adecuadamente los riesgos y medidas a tomar.

Existe una amplia variedad de componentes que puede contener el influente que contribuyen a la obstrucción de las membranas. Basándonos en la naturaleza de estos componentes, es posible realizar una clasificación de las obstrucciones. Las categorías principales en las que se clasifican son: obstrucciones orgánicas, inorgánicas, particuladas y biológicas. También existen obstrucciones por complejos metálicos y por sílice. En muchos casos, el problema se presenta con una combinación de dos o más tipos de obstrucción.

Las obstrucciones orgánicas se deben a la deposición o adsorción de material orgánico disuelto o coloidal. Puede darse por adsorción, formación de gel en la superficie de la membrana, deposición o formación de costras por coloides orgánicos o restricción y bloqueo de poros.

La MON juega un rol muy importante en este fenómeno, ya que es el principal obstructor orgánico. Cerca del 90% de la MON disuelta en el agua es una mezcla heterogénea de sustancias húmicas (Liikanen, Kiuru, Peuravuori, & Nyström, 2005). Podemos nombrar 4 categorías de MON como los principales obstructores: proteínas, aminoazúcares, polisacáridos y polihidroxiaromáticos.

La obstrucción debida a la MON, depende de las características de la última, de las propiedades, carga y morfología de la membrana, de las condiciones hidrodinámicas, presión de operación, tasa de circulación del flujo de alimentación y características químicas del mismo.

Además, los contaminantes orgánicos pueden actuar como fuente de alimentación para los microorganismos y así propiciar las bio-obstrucciones.

La obstrucción por deposición de sales o sílice se origina generalmente cuando la concentración de compuestos inorgánicos excede el límite de solubilidad. Esto ocurre generalmente en las últimas etapas. Los óxidos metálicos y coloides, por el contrario, se depositan en las primeras etapas, en donde las fuerzas de arrastre son altas. Las obstrucciones orgánicas pueden ocurrir tanto en las etapas primarias como en las últimas, incluso las bio-obstrucciones (deposición bacteriana) pueden presentarse en todas las etapas de la instalación.

Para reducir o eliminar las obstrucciones es indispensable identificar el tipo y origen de las mismas, para poder controlarlas. Es deseable que las cargas del soluto y de la membrana sean iguales para estimular la repulsión y reducir las probabilidades de deposición.

El flux permeado puede reducirse debido a tres procesos principalmente: *polarización por concentración*, formación de gel y las diferentes formas de obstrucción (bloqueo de los poros y adsorción específica).

Una forma de caracterizar la naturaleza y localización de las obstrucciones es hacer una *autopsia* a la membrana, la desventaja es que es un método destructivo, por lo que la membrana queda inutilizable.

Las estrategias para controlar las obstrucciones se pueden englobar en:

- ♦ Tipo de pretratamiento
- ♦ Selección de las membranas (materiales revestidos, carga superficial adecuada, resistencia al cloro, porosidad, hidrofiliidad, aspereza de la superficie)
- ♦ Diseño de los módulos
- ♦ Modos de operación y limpieza

La Tabla 2.5 resume las estrategias de control para varios tipos de agentes obstrutores.

Tabla 2.5. Los obstrutores y sus respectivas estrategias de control a seguir en los procesos de NF y OI. [Tomado de (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)]

| Obstructor | Estrategias de Control |
|-------------------------------------|---|
| Generales | Hidrodinámica adecuada aprovechando la fuerza cortante del flujo, operación por debajo del flux crítico, limpieza química |
| Inorgánicos (incrustaciones) | Operación por debajo del límite de solubilidad, pretratamiento, control del pH entre 4 y 6 (añadiendo ácidos), agregar aditivos antiincrustantes, porcentajes de recuperación bajos, oxidación de algunos metales con oxígeno |
| Orgánicos | Pretratamiento usando procesos biológicos, carbón activado, intercambio iónico, ozono, coagulación-floculación |
| Coloidales | Pretratamiento mediante coagulación-floculación y filtración, MF, UF |
| Biológicos | Pretratamiento mediante desinfección (cloración-decloración), filtración, coagulación, MF, UF |

2.5.1. MECANISMOS DE OBSTRUCCIÓN

El ensuciamiento de la membrana se debe a interacciones físicas, químicas y biológicas y afectan irreversiblemente la capacidad de permeado de la membrana. Las obstrucciones en la membrana pueden dividirse en dos categorías, en términos de obstrucciones reversibles e irreversibles. Las reversibles son controladas por medio de limpieza hidráulica ajustando la velocidad tangencial del flujo. Las irreversibles (por ejemplo, la adsorción de compuestos y/o interacciones químicas), son controladas con limpieza química por medio de agentes ácidos o alcalinos según sea el caso.

2.5.1.1. Polarización por concentración

Es el principal mecanismo de obstrucción reversible. La *Polarización por Concentración* es una de las teorías más aceptadas para explicar las causas y la dinámica del ensuciamiento de las membranas. Se puede definir como el proceso de acumulación de los solutos retenidos en la proximidad de la superficie de la membrana, creándose una concentración de los solutos más alta en esta zona que en el resto de la solución de alimentación (Schäfer, Fane, & Waite, 2005), (Del Castillo, 1997), (Nikolova & Islam, 1998). Es un fenómeno reversible, ya que al cerrar el paso de la alimentación se reduce el flux a cero y el mecanismo termina. La Figura 2.14 esquematiza la polarización por concentración.

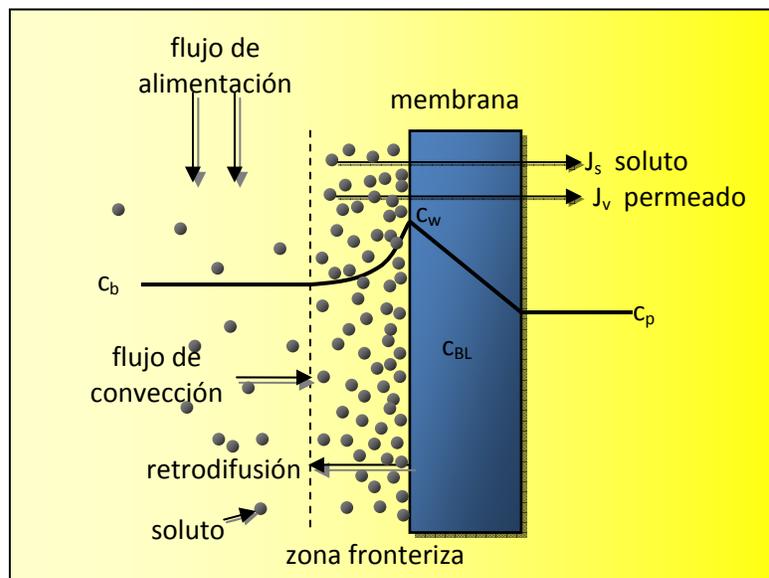


Figura 2.14. Representación esquemática de la polarización por concentración. Adaptado de (Sablani, Goosen, Al-Belushi, & Wilf, 2001)

La concentración de solutos en la capa fronteriza es determinante tanto para la retención como para la obstrucción de una membrana. Durante el proceso de NF se forma una capa laminar en la zona de contacto del fluido con la superficie de la membrana. Los solutos retenidos se concentran en esta zona por mecanismos de convección, mientras que algunos son removidos por retrodifusión del permeado. Esta retrodifusión es muy lenta y no es suficiente como para evitar la acumulación de los solutos. De hecho, este problema puede provocar que ciertos solutos pasen a través de la membrana cuando en condiciones normales no lo harían.

Es por eso que la *polarización por concentración* está representada por el gradiente de concentración adyacente a la membrana. Su magnitud está determinada por el balance entre la convección cerca de la membrana debido al flux del solvente y los mecanismos de retrodifusión debido al gradiente de concentración.

El fenómeno tiene efectos adversos en el rendimiento de la membrana, ya que promueve la reducción en el flux y un incremento en el grado de obstrucción de la membrana. Esta reducción es ocasionada debido al incremento de la presión osmótica de los iones retenidos y la formación de geles por las moléculas orgánicas retenidas. Los depósitos coloidales también pueden incrementar la *polarización por concentración*, ya que forman una capa que carece de turbulencia, lo que incrementa la concentración en la capa de contacto con la superficie de la membrana.

En un caso extremo se forma un gel llamado gel de polarización, acumulándose gran cantidad de macromoléculas en la superficie de la membrana.

La selectividad máxima posible de una membrana de NF sólo puede ser alcanzada bajo la condición de eliminar el impacto de la *polarización por concentración*, sobre todo de una membrana cargada eléctricamente.

La *polarización por concentración* puede minimizarse promoviendo la turbulencia en el lado de alimentación de la membrana, colocando espaciadores para estimularla o mediante flujo tangencial; o promoviendo un buen mezclado del grueso de la solución de alimentación con la solución que está en la proximidad de la superficie de la membrana. El mezclado puede mejorarse a través de un módulo de optimización o simplemente aumentando la velocidad axial para promover el flujo turbulento. También se controla por medio de radiaciones ultrasónicas,

pulsaciones en el permeado y generación de campos eléctricos (Sablani, Goosen, Al-Belushi, & Wilf, 2001).

Desde finales de los años 60, han sido desarrollados sistemas con filtración tangencial para combatir este fenómeno, así como las obstrucciones. Las fuerzas producidas por estos sistemas de alimentación agitan la solución cercana a la superficie de la membrana, provocando el barrido y la remoción de algunas partículas y solutos atrapados que se acumularían en la superficie de no existir este tipo de flujo. Es por ello que los filtros de flujo tangencial mantienen por más tiempo tasas altas de permeado que los filtros de flujo transversal.

A pesar de ser un fenómeno reversible, la polarización por concentración contribuye al desarrollo de los mecanismos de obstrucción irreversibles.

2.5.1.2. Obstrucciones Irreversibles

Al comenzar la operación de filtrado se presenta una rápida disminución del flux debido a la polarización por concentración, seguido de la operación a un flux promedio más o menos constante hasta que se realiza la primera limpieza. Cuando se reanuda el filtrado el valor inicial del flux no se recupera en su totalidad debido a las *obstrucciones irreversibles*.

Las *obstrucciones irreversibles* son aquellas causadas por interacciones fisicoquímicas de solutos tanto orgánicos como inorgánicos que llevan a la pérdida irreversible de permeabilidad de la membrana, limitando la operación y vida útil de la misma. Estas interacciones entre solutos son determinantes en los mecanismos de obstrucción. Los cationes o sales pueden formar puentes intermoleculares entre compuestos orgánicos obstructores y la superficie de la membrana. Además, los mismos cationes pueden formar complejos con moléculas orgánicas y coagular, precipitar o formar gel en la membrana. Todas las interacciones soluto-soluto son muy complejas y hasta el día de hoy no son bien entendidas.

Adsorción

Es la interacción entre la membrana y el soluto. Podríamos clasificarla en dos tipos: adsorción estática, que se da en ausencia del flux, y la dinámica, que se origina con el movimiento del agua

debido a la resistencia hidráulica y es mayor que la estática. Puede ocurrir en la superficie de la membrana y en sus poros, es decir, en cualquier punto de contacto entre el soluto y la membrana.

En el caso de compuestos orgánicos, la adsorción es la formación de una película que permite que se establezcan colonias de bacterias que al desarrollarse generarán bio-obstrucciones, así como también inducen al bloqueo de poros. Además, puede modificar las características de la superficie de la membrana (como hidrofiliidad o carga de la membrana), por lo que puede inducir a variaciones en el flux. Mientras más fuerte sea la adsorción del compuesto en la membrana, mayor será la disminución del flux.

Formación de gel

Ocurre cuando se excede la solubilidad de un soluto no cristalino. Usualmente ocurre esto cuando las moléculas orgánicas floculan en presencia de sales y condiciones de carga neutral, originándose su precipitación en la superficie de la membrana. Esto sucede cuando la concentración de soluto en la zona de frontera con la superficie debido a la polarización por concentración excede la solubilidad de los orgánicos.

La formación de gel no necesariamente provoca que la disminución del flux sea irreversible. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, si no se aplica flujo tangencial u otra técnica para disminuir la polarización por concentración el espesor de la capa de gel puede llegar a crecer a razón de 0.3 μ m diarios en sistemas de remoción de MON (Schäfer, Fane, & Waite, 2005).

Formación de costras y bloqueo de poros

Según la relación de tamaño que exista entre el diámetro del poro con el diámetro de cierto soluto, pueden darse tres condiciones transcurrido cierto tiempo de operación:

$d_{\text{solute}} < d_{\text{poro}}$: *Adsorción del poro*. Se forman depósitos en las paredes del poro; el diámetro del poro se ve disminuido, reduciéndose el flux.

$d_{\text{solute}} \approx d_{\text{poro}}$: *Taponamiento del poro*. Los poros son bloqueados por solutos de su mismo diámetro, reduciendo la porosidad de la membrana y ocasionando una severa disminución del flux.

$d_{\text{soluto}} > d_{\text{poro}}$: Formación de costras. Los solutos y coloides retenidos debido a efectos de tamizado se depositan en la superficie de la membrana formando una costra, con el tiempo puede compactarse.

Para solutos orgánicos como la MON, la deposición se da bajo ciertas condiciones de pH bajo en presencia de iones multivalentes.

La adsorción puede jugar un papel muy importante en el bloqueo de los poros, ya que los últimos quedan obstaculizados cuando ciertas moléculas se adsorben y penetran en los poros. El taponamiento puede ocurrir cuando es incompleta la retención de los solutos. El bloqueo parcial de poros ocurrirá por compuestos que sean suficientemente pequeños para penetrar en la estructura de la membrana pero suficientemente grandes para bloquear el interior de la estructura.

Formación de incrustaciones

También son conocidas como obstrucciones por precipitaciones, y ocurren en cualquier proceso de membrana en el que se dé un aumento en la concentración de una o más sales solubles más allá de su valor de equilibrio de solubilidad, precipitando en la superficie de la membrana.

En el proceso de NF, las sales disueltas en el influente se concentran en la cara de la membrana que hace contacto con el mismo. Cuando el influente es salobre, el fenómeno se va incrementando hasta que las sales exceden sus límites de saturación y se precipitan en la superficie de las membranas, incrustándose y reduciendo en consecuencia su productividad.

El término abarca a cualquier depósito duro de origen inorgánico que se adhiera a la membrana. Los depósitos de este tipo ocasionan daños físicos a la membrana, ya que es muy difícil removerlos y bloquean de manera irreversible los poros. Los compuestos inorgánicos más comunes sujetos a precipitar son sales de carbonato, sulfato y fosfato de iones divalentes, hidróxidos metálicos, sílice y sulfuros. Específicamente podemos citar al carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y al sílice como los principales (Schäfer, Fane, & Waite, 2005). Otras sales que comúnmente precipitan son el fluoruro de calcio (CaF_2), el sulfato de bario (BaSO_4), y el sulfato de estroncio (SrSO_4).

Los parámetros que afectan principalmente este fenómeno son la concentración de sales, la temperatura, la velocidad del fluido, el pH y el tiempo. Ocurre en dos etapas: primero comienzan a formarse pequeños núcleos, y luego se da el crecimiento de cristales. En la NF, el mayor riesgo de formación de incrustaciones es en la corriente del concentrado de la última sección del sistema de membranas.

Los químicos que se utilizan normalmente para el control de las incrustaciones son una combinación de ácido sulfúrico con antiincrustantes. El ácido sulfúrico reduce el pH, manteniendo la solubilidad del carbonato de calcio, el fosfato de calcio, el hierro y el manganeso. Los antiincrustantes se encargan del control del resto de los materiales incrustantes. Debido a la complejidad con la que actúan, es muy difícil establecer teóricamente el tipo de producto a utilizar y su dosificación óptima. Por esto, es necesario realizar modelos y estudios en el laboratorio, así como operar experimentos piloto para establecer la combinación más adecuada de antiincrustantes así como su dosificación.

La estructura química de muchos antiincrustantes representa, en ciertos casos, un obstáculo para su aplicación. Los que están basados en poliacrilatos y ácidos polimaléicos se desactivan con la presencia de hierro en poca concentración (basta con que exista 0.5 ppm del metal), que los inhibe y precipitan en forma de gel sobre la membrana. Presentan el mismo problema si tienen base en fosfino-carboxilatos.

Las incrustaciones en las membranas pueden tener muchos impactos negativos en una planta. El costo de la energía aumenta enormemente, ya que al obstruirse las membranas, es necesario incrementar la presión del agua en la alimentación para mantener la producción del permeado. Además se adicionan los costos de las horas hombre, los productos químicos y la pérdida de producción durante la limpieza de las membranas.

Los costos operacionales relacionados con el consumo de químicos para la inhibición de incrustaciones se han mantenido más o menos constantes en los últimos años debido a que no se le ha dado la debida importancia.

Un antiincrustante no debe ser evaluado basándose únicamente en su costo y dosificación, no debe ser evaluado individualmente sino como parte de un gasto conjunto. Un problema frecuente

es que se ignora el costo operacional asociado a la dosificación del ácido, ya que en apariencia el costo por unidad de ácido es sólo una fracción del costo por unidad del antiincrustante.

Obstrucción por coloides

Los coloides son partículas finas suspendidas en un rango de tamaño de pocos nanómetros a algunos micrómetros (Myers, 1999).

Este tipo de obstrucción resulta de la acumulación de material coloidal y particulado que contiene el influente y queda retenido en la superficie de la membrana. Esta acumulación eventualmente se aglutina, formándose una costra que reduce el flujo a través de la membrana. Así mismo, existe una pérdida en la retención de la misma, especialmente de sales. Las membranas de NF requieren de limpieza con químicos para remover esta costra. Un proceso de pretratamiento avanzado es adecuado para controlar este tipo de obstrucción de las membranas.

Algunos ejemplos de coloides susceptibles a obstruir las membranas son: sílice, arcillas, precipitados de sales, óxidos metálicos, agregados orgánicos naturales y sintéticos y materia biológica como bacterias, virus y otros microorganismos.

Obstrucción por microorganismos o bio-obstrucciones

Resulta por el crecimiento de microorganismos en la membrana, lo que disminuye la productividad de la membrana y ocasiona incrementos en la caída de presión a través de ella. A pesar de esto, el crecimiento de microorganismos no siempre produce un decremento en la productividad.

Definiremos las bio-obstrucciones como aquellas obstrucciones en las que estén involucrados organismos biológicamente activos, principalmente bacterias y en menor grado hongos. A diferencia de otros tipos de obstrucción en los que se da por la deposición paulatina y acumulativa de materiales orgánicos e inorgánicos en la superficie de la membrana, las bio-obstrucciones son un proceso dinámico de colonización y crecimiento de los microorganismos, que forman sobre la membrana una biopelícula.

La formación de la biopelícula comienza en el momento en que los primeros organismos se adhieren a la superficie de la membrana. Generalmente la colonización se da en superficies

modificadas por adsorción de algún componente que las haga propensas a la adhesión de los microorganismos. Una vez adheridos, comienzan a multiplicarse aprovechando los nutrientes que les proporciona el influente (y en algunos casos el permeado). Las colonias crecen y se esparcen, y se comienzan a incorporar a otras de diferentes tipos de bacterias, e incluso se incorporan otros microorganismos como algas, hongos y protozoarios.

Las bacterias logran inmovilizarse en la superficie por medio de la producción de una capa de material extracelular llamado glicocalix. Éste actúa además como esponja, absorbiendo los nutrientes que se encuentren en el medio líquido. De esta manera, el glicocalix asegura la posición de las bacterias por periodos prolongados de tiempo, lo que facilita la degradación de compuestos complejos, ya que cada miembro de la comunidad cataliza en diferentes etapas de la biodegradación. El glicocalix es una estructura porosa que permite el paso de moléculas sin carga como el oxígeno, nitratos y sulfatos a las células, y restringe el paso de moléculas mayores a sus poros. Está compuesto principalmente de exopolisacáridos y contiene entre el 50 y 90% del total de carbono orgánico de las biopelículas.

Las biopelículas establecidas en las membranas crecen más rápido que las establecidas en superficies de la instalación no porosas como las tuberías, ya que al estar sobre la superficie de las membranas el líquido a tratar fluye a través de la biopelícula abasteciéndola de nutrientes y acarreando los desperdicios metabólicos.

Generalmente, la población de organismos microscópicos está estratificada. Los organismos aerobios colonizan la superficie de las biopelículas y los canales que pudieran existir, quedando limitado su crecimiento a los primeros 100 a 200 μm en el espesor de la biopelícula. En capas más profundas se establecen los organismos anaerobios.

Resulta muy difícil controlar el crecimiento de las biopelículas, ya que se requiere desintegrar el glicocalix para permitir el acceso de los biocidas a las células que alberga. Es por esto que se agrega a los biocidas una mezcla de detergentes y agentes químicos para disgregarlo y eliminar las células. Sin embargo, las soluciones limpiadoras deben cambiarse periódicamente, ya que el uso repetitivo de un mismo agente propiciará el establecimiento de estructuras de glicocalix resistentes a él.

Los productos del metabolismo de los microorganismos pueden afectar la integridad de las membranas poliméricas.

Hasta el día de hoy, no existe un método confiable para predecir las bio-obstrucciones. Para detectar la presencia de biopelículas se puede realizar una autopsia a la membrana y analizarla por microscopía electrónica de barrido o microscopía de fluorescencia. Así mismo, si se desea realizar algún método no destructivo, se hace de una forma indirecta, pudiéndose comparar el conteo de células en el influente con el del efluente para detectar algún crecimiento. Las biopelículas que se forman en algún lugar del lado del permeado se originan a partir de bacterias introducidas durante la fabricación o microorganismos que lleguen a estos lugares a través de fisuras en las membranas o empaques del sistema.

Entre las consecuencias de la formación de biopelículas se derivan algunos problemas que se detallarán a continuación. Uno de los mayores de estos sistemas de membrana es que al trabajar a presiones considerables las biopelículas que se forman son muy densas y poco porosas, por lo que el flux disminuye de manera importante. Además, reducen la turbulencia en la superficie de la membrana de manera importante, por lo que la polarización por concentración se incrementa. En el caso de los módulos en espiral, existe otro problema: el incremento en las fuerzas de fricción en los canales de alimentación puede aumentar la presión diferencial en los módulos, provocando el levantamiento de las hojas de membrana y la falla de los módulos (falla telescópica).

La presencia de biopelícula en los canales o espaciadores del permeado es una fuente potencial de contaminación bacteriológica en el permeado.

Este tipo de obstrucciones, en un caso avanzado, pueden ocasionar un bloqueo total de las membranas. Algunos procesos de pretratamiento avanzado pueden ayudar en el control de este problema.

Obstrucción química

Resulta de la interacción de solutos orgánicos disueltos en el influente con la superficie de la membrana, lo que origina una reducción en la productividad de la membrana. Algunos procesos de pretratamiento avanzado pueden ayudar en el control de este problema.

2.5.2. ANÁLISIS DEL POTENCIAL DE OBSTRUCCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Es muy importante realizar un análisis a profundidad del influente a tratar con el fin de identificar las sustancias que puedan causar problemas de obstrucción en el proceso de membrana. A pesar de que un análisis químico nos permitiría conocer con detalle la composición de alimentación, los índices de obstrucción nos pueden indicar de manera general la posibilidad de obstrucción, lo que los hace muy prácticos en la industria y el análisis cualitativo.

2.5.2.1. Índices de obstrucción o ensuciamiento

Son medidas que ayudan a estimar el pretratamiento requerido para el proceso de membrana. Los índices son determinados a partir de realizar pruebas a membranas estandarizadas y son similares a los CTM de las membranas usadas para producir agua potable. Pueden ser rápidamente obtenidos a partir de pruebas de filtración simples, y se usan para estimar cualitativamente los requerimientos en el pretratamiento, así como para predecir posibles obstrucciones en las membranas. Los índices de obstrucción más comunes son el índice de densidad de sedimentos (SDI, por sus siglas en inglés, *Silt Density Index*) y el índice modificado de obstrucción (MFI, por sus siglas en inglés, *Modified Fouling Index*). la Tabla 2.6 presenta los ámbitos de los índices de corrosión.

Tabla 2.6. Aproximaciones de los índices de obstrucción

| Índice de obstrucción (siglas en inglés) | Ámbito |
|--|-----------------------|
| SDI | < 3 |
| MFI | < 10 s/L ² |

Índice de Densidad de Sedimentos (SDI):

El SDI es el índice más común utilizado para predecir el potencial del agua para obstruir una membrana con partículas coloidales menores a 0.45 micrones. También se le conoce como el índice de coloides o índice de obstrucción o ensuciamiento. Describe una relación lineal entre el contenido de partículas en la alimentación y la disminución del flux.

El SDI es una medición estática de resistencia que es determinada por muestras tomadas al inicio y al final de la prueba. Se determina mediante filtraciones repetitivas de un cierto volumen de

alimentación a través de un filtro, a presión constante. La prueba estándar se realiza haciendo pasar un flujo hidráulico a través de un filtro de membrana de 0.45 micrones y de 47mm de diámetro a una presión constante de 30 psi, y registrando el tiempo necesario para que 500 ml del flujo de alimentación pasen a través de ésta al inicio de la prueba, y a los 5, 10 y 15 minutos de iniciada la prueba. El tamaño de poro resulta ideal ya que es susceptible a ser obstruido por materia coloidal y no por partículas más grandes como arena.

Con los datos obtenidos el SDI se calcula con la fórmula (ASTM D-4189-82):

$$SDI = \left[\frac{1 - \frac{t_i}{t_f}}{t_T} \right] * 100\% \quad (2.2)$$

Donde:

t_i = tiempo inicial de colecta de 500ml de muestra.

t_f = tiempo de colecta de 500ml de muestra al tiempo $t = t_T$.

t_T = tiempo total de la prueba, es decir 5, 10 o 15 minutos.

Si el índice resultara menor a 3, el agua a tratar es adecuada para la NF.

Sólo es una guía para el pretratamiento, mas no indica el pretratamiento adecuado a seguir. Se puede utilizar para estimar el lapso de limpieza de las membranas. Sin embargo, no es posible determinar con exactitud la disminución del flux.

Índice Modificado de Obstrucción (MFI)

Indica la relación lineal entre la concentración y la disminución del flujo, pero tampoco puede ayudarnos a predecir de manera exacta esta disminución, debido a que el filtro con el que se realiza la prueba es de MF, y los coloides que no son retenidos obstruyen las membranas de NF y OI.

Es determinado con el mismo procedimiento y equipo que el SDI, excepto que los tiempos para que pasen los 500 ml se cronometran cada 30 segundos en un periodo total de 15 minutos (NSF

International/ EPA, 2004). Otra forma de realizarlo es medir el volumen filtrado durante 20 segundos cada 20 minutos, a una presión constante de 210 kPa.

Se puede calcular como:

$$MFI = \frac{\eta_{20^{\circ}C}}{\eta_T} \frac{\Delta P}{210} \tan\alpha \quad (2.3)$$

Donde:

η_T = viscosidad del agua a temperatura T

$\eta_{20^{\circ}C}$ = viscosidad del agua a 20°C

$\tan\alpha$ = determinada de la pendiente

Esta prueba es consistente con la ley de Darcy en el sentido de que el espesor de la costra formada en la superficie de la membrana se supone directamente proporcional al volumen filtrado. La resistencia total se calcula como la suma aritmética de la resistencia de la costra más la del filtro.

El MFI se define gráficamente como la pendiente del inverso del flujo contra la curva del volumen acumulado, como lo muestran las ecuaciones:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu} \frac{A}{(R_m + R_c)} \quad (2.4)$$

Integrando:

$$t = \frac{\eta V R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta V^2 I}{2 \Delta P A^2} \quad (2.5)$$

$$\frac{t}{V/A} = \frac{\eta R_m}{\Delta P} + \frac{\eta I}{2 \Delta P} \frac{V}{A} \quad (2.6)$$

Si

$$MFI = \frac{\eta I}{2 \Delta P} \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{Q} = a + MFI * V \quad (2.8)$$

Donde:

R_m = resistencia de la membrana

R_c = resistencia de la costra

ΔP = Presión Transmembranal

A = área de la membrana

I = medida o índice del potencial de obstrucción

η = viscosidad dinámica del agua

Q = gasto promedio [l/s]

a = constante

Usualmente la formación de la costra, la acumulación y la compactación o falla pueden verse en tres diferentes regiones de la gráfica del MFI. Las regiones correspondientes a la formación y acumulación nos indican la operación productiva, mientras que la región que muestra la compactación es el indicativo del fin del ciclo productivo.

Se ha demostrado que ambos métodos indican de manera pobre e insuficiente el potencial de obstrucción observado en la práctica. Se han propuesto otros métodos más adecuados, como el MFI-UF realizado con membranas de UF y publicado en 2002 (Boerlage, Kennedy, Dickson, El-Hodali, & Schippers, 2002). Aún no se ha establecido una prueba adecuada para la NF.

2.5.3. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Si la solución a tratar contiene sustancias que puedan depositarse sobre las membranas, aumenta la polarización en la superficie de las mismas debido a que los depósitos sobre ellas retardan la retrodifusión de las sales hacia la corriente principal, dando como resultado la disminución de productividad y aumento de paso de sales. Así mismo, se generan pérdidas de carga en puntos específicos, provocando un reparto irregular de flujos a través de las membranas, originando que trabajen con conversiones irregulares en diferentes regiones superficiales. Esto acelera la polarización por concentración y el ensuciamiento. Además, las obstrucciones pueden afectar la retención de la membrana. Está comprobado, por citar un ejemplo, que la retención de ácidos húmicos disminuye en presencia de $FeCl_3$. Así mismo, la retención de SDT disminuye cuando hay obstrucciones.

Al descender el rendimiento a determinado límite, es necesario realizar una limpieza de las membranas, pero esto no puede ser un procedimiento alternativo al pretratamiento, ya que una frecuencia elevada de limpieza aumenta el deterioro de las membranas. Para evitar las limpiezas frecuentes de las membranas es necesario efectuar un pretratamiento adecuado. La MF y UF eliminan prácticamente el material particulado, proveyendo un permeado con un muy bajo SDI (menor a 3), aunque los coloides más pequeños pueden escapar de estos filtros.

Las obstrucciones son un parámetro crítico en el diseño de procesos de NF, ya que:

- ♦ La limpieza constante de las membranas reduce la vida útil de las mismas.
- ♦ Las obstrucciones provocan en algunos casos la biodegradación y pérdida de integridad de las membranas.
- ♦ La limpieza también requiere químicos, o a veces incrementar la temperatura y las obstrucciones disminuyen la eficiencia del proceso por lo que obligan a incrementar la presión, aumentando el consumo de energía, lo que incrementa los costos de operación.

La compactación que sufre la membrana al aplicarle la presión de operación y las disminuciones reversibles e irreversibles del flux durante la operación son parámetros que tienen un impacto directo en el desempeño de la membrana. El objetivo de la limpieza es regresar lo mejor posible a las condiciones iniciales del flux. La Figura 2.15 ilustra las variaciones del flux a través del tiempo de un proceso típico de NF.

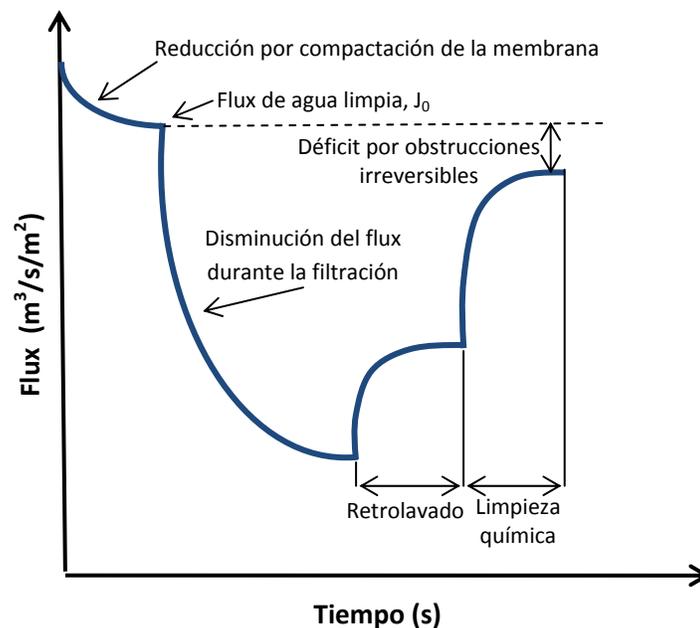


Figura 2.15. Comportamiento del flux con el paso del tiempo, bajo la acción de la limpieza de la membrana. Basado en (Kilduft, Mattaraj, Pieracci, & Belfort, 2000)

La polarización por concentración o acumulaciones “seltas” pueden eliminarse con un retrolavado, las obstrucciones reversibles pueden eliminarse mediante una limpieza química adecuada. Las obstrucciones irreversibles y la compactación inicial de la membrana no pueden evitarse, siendo las que determinan la vida útil de la misma. Como la adición de químicos supone desgaste de la membrana, muchos investigadores clasifican a toda obstrucción que no puede eliminarse con retrolavado como irreversible.

Otra forma para evitar obstrucciones es modificar la superficie de las membranas y de esta manera hacerla más hidrofílica, más resistente o más cargada. Esto se puede hacer revistiéndolas con una capa de polímero que previene la adhesión de sustancias obstructoras. Generalmente al modificar una membrana tiende a disminuir el flux en cierta medida, pero la tendencia a la obstrucción se reduce considerablemente.

Para combatir las bio-obstrucciones existen varios caminos. Uno de ellos es mediante algún pretratamiento de MF o UF que eliminará la presencia de bacterias en el flujo de alimentación. Sin embargo, esto no elimina las fuentes de carbono que metabolizan los microorganismos. Lo más adecuado es realizar un pretratamiento que combine la filtración con algún bio-reactor diseñado para remover el carbón orgánico; de esta forma, los niveles de concentración de orgánicos y el número de microorganismos se mantendrán al mínimo y limitarán el crecimiento de las biopelículas.

Otra técnica útil en muchos procesos de membrana es dosificar pequeñas cantidades de biocidas oxidantes como el cloro, aunque es importante aclarar que esta medida debe aplicarse desde el inicio de las operaciones de la planta, antes de que se forme cualquier biopelícula. También puede ser minimizada seleccionando adecuadamente los polímeros que constituyen la membrana.

Es importante mencionar que algunas sustancias antiincrustantes orgánicas son buenos substratos para el crecimiento microbiano, y empeorarán considerablemente los problemas asociados a las bio-obstrucciones.

Una vez formada la biopelícula, la única manera de controlar su crecimiento es la limpieza periódica con cocteles químicos que combinan detergentes y agentes químicos.

2.5.3.1. Frecuencia de lavado

La pérdida o decremento del coeficiente de transferencia de masa (CTM) del agua se utiliza para medir la productividad de la membrana sobre cierto tiempo de operación. La producción constante de una planta se consigue incrementando la presión. La limpieza se realiza cuando la presión se incrementa en un 10 a 15%. La frecuencia de lavado (FL) puede determinarse con el decremento del coeficiente de transferencia de masa, que también sería un indicador de productividad de la membrana.

$$FL = \frac{\Omega K_w}{\frac{dK_w}{dt}} \quad (2.9)$$

Donde:

FL = frecuencia de lavado [días]

Ω = tasa o factor aceptable de pérdida del CTM

dK_w/dt = tasa o factor de disminución del CTM [$l/h m^2$]

La limpieza mediante químicos para contrarrestar las obstrucciones se realiza de manera aproximada en intervalos desde 6 meses (NSF International/ EPA, 2002) en promedio cuando el agua cruda proviene del subsuelo y hasta 1 o 2 semanas cuando se trata agua superficial con SIMs. Estos valores solo nos dan una idea aproximada de los intervalos de limpieza química de las membranas.

2.5.3.2. Fuentes de ensuciamiento

La Tabla 2.7 incluye las posibles fuentes de ensuciamiento.

Tabla 2.7 Fuentes de ensuciamiento en membranas

| | | |
|---------------------------|---|--|
| Precipitaciones de | sales minerales | Se producen cuando se superan los productos de solubilidad de las sales presentes en la solución de aporte. Sales susceptibles a precipitar: Carbonato Cálcico, CaCO_3 ; Sulfato Cálcico, CaSO_4 ; Sulfato de bario, BaSO_4 ; Sulfato de estroncio, SrSO_4 ; Fluoruro Cálcico, CaF_2 ; Sílice, SiO_2 . |
| | óxidos metálicos | Hierro, puede existir en la solución de aporte o incorporarse por la corrosión de los metales. Al oxidar y formar hidróxido férrico Fe(OH)_3 , precipita. Manganeso, con química similar a la del hierro. Aluminio, si su contenido en la solución de aporte es alto, puede precipitar en forma de hidróxido. |
| Depósitos | Partículas grandes | Son filtradas por los sistemas de reparto y quedan atrapadas en la superficie de las membranas dentro de los módulos. |
| | Coloides | Son partículas muy pequeñas, que tienen generalmente carga negativa. Las cargas entre partículas y el lecho de agua tienden a alejarlas entre sí y a estabilizar la solución, pero al aumentar la concentración de sales, las partículas tienden a perder su carga eléctrica, proceso llamado coagulación. Entonces se aglomeran formando partículas de mayor tamaño, proceso llamado floculación. Cuando esto sucede en las proximidades de la superficie de las membranas, las ensucian. |
| | Desarrollos biológicos | Pueden producirse al contener la solución de aporte elementos nutritivos que favorezcan el crecimiento de colonias de microorganismos. Éstos afectan de tres maneras: destruyendo la capa activa de membranas de acetato de celulosa, ya que la pueden digerir; ensuciando las membranas, ya que forman una película sobre la superficie de la membrana y la obstruyen; y pueden aparecer bacterias en el permeado por fallas en las juntas tóricas de los módulos. |
| Otros | La solución de aporte debe estar libre de aceites y grasas ya que forman una película que disminuye notablemente el porcentaje de rechazo de sales. | |

2.5.3.3. Técnicas de limpieza

La eficiencia de la limpieza es afectada por varios factores: agentes, temperatura, presión transmembranal, concentración del agente limpiador, y la duración de la limpieza. Al aumentar la temperatura, la eficiencia de limpieza aumenta. Los agentes de limpieza a utilizar dependen también de las características del material a remover. Generalmente, el material orgánico es removido efectivamente por agentes alcalinos debido a la ionización y a la repulsión de cargas. Por su parte, los inorgánicos son removidos por agentes ácidos para solubilizarlos.

Las membranas deben ser limpiadas en cuanto sea detectado su ensuciamiento, ya que si continúan en funcionamiento se genera un atascamiento elevado creándose caminos preferenciales que impiden que la solución de limpieza llegue a la suciedad o a los precipitados.

Para determinar si se está presentando algún ensuciamiento o precipitación debe observarse la evolución con el tiempo de los parámetros característicos (pérdida de carga, producción y porcentaje de rechazo de sales) normalizados en condiciones estacionarias.

Limpieza física

La limpieza física utiliza generalmente fuerzas mecánicas para remover las obstrucciones. Entre los diferentes métodos podemos citar el retrolavado o flujo inverso, las vibraciones, inyecciones de aire, limpieza mediante ultrasonido, inyecciones de CO₂ y el uso de esferas de espuma en módulos tubulares.

En los módulos de placa, se pasa un cepillo o esponja para desprender mecánicamente la suciedad. Sólo es aplicable a este tipo de módulos. En módulos tubulares se hacen circular por el interior de las membranas pequeñas bolas de esponja, como se ve en la Figura 2.16.

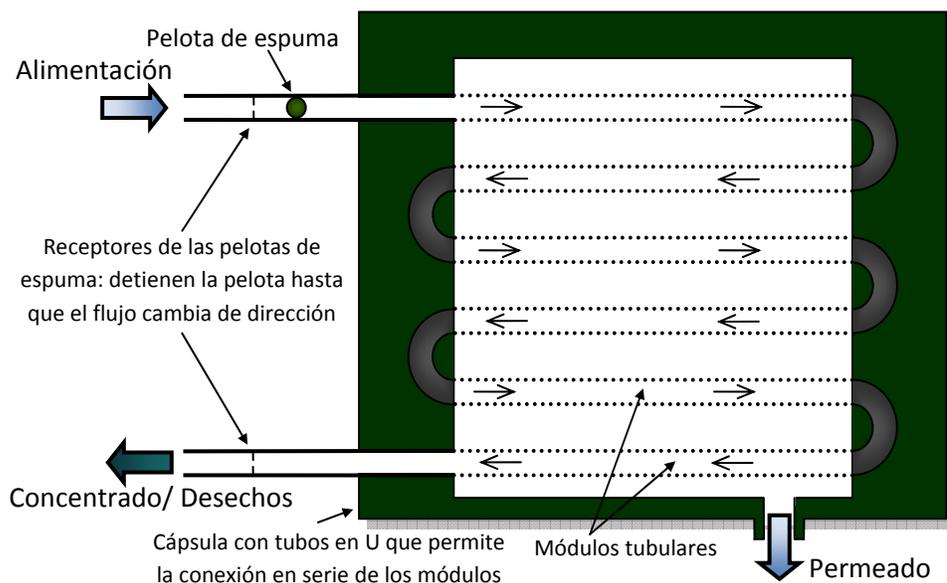


Figura 2.16. Principio operativo de la limpieza mecánica mediante bolas de esponja. [Tomado de (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)]

La limpieza mediante ultrasonido es un método relativamente nuevo. Es especialmente útil para remover las costras de depósitos, aunque no es eficiente removiendo los bloqueos en los poros.

Limpieza con permeado a presión: Se hace llegar a las membranas, con la misma ruta de la solución a tratar, permeado libre de sustancias en suspensión y disueltas. Se utiliza durante las paradas del sistema para reducir el retorno de solvente y desplazar fuera del sistema la solución a tratar que esté dentro de él para evitar la corrosión y precipitación de sales. Los equipos que realizan esta limpieza consisten en una o dos bombas que aspiran el permeado del depósito de almacenamiento y lo introducen en la aspiración de las bombas de alta presión.

Retrolavado: Con el uso, se crea un ensuciamiento superficial de la membrana que puede ser eliminado por un retrolavado periódico, el cual disminuirá su efectividad a medida que transcurre el proceso y un mayor número de partículas obture los poros de la membrana y se requiera un lavado químico. A pesar de que constituye un riesgo considerable aplicar retrolavados a las membranas de compuesto de película delgada, algunos investigadores la aplican e incluso la recomiendan para desintegrar la capa obstructora que posteriormente puede removerse mediante el flujo transversal.

Limpieza química

Consiste en recircular en circuito cerrado soluciones químicas preparadas para eliminar el ensuciamiento en los módulos, una vez conocido su origen y tipo. Después de cierto tiempo de funcionamiento, las membranas llegan a un grado de colmatación elevado y el caudal permeado disminuye a valores inferiores a la producción mínima aceptable. Entonces se vacía el circuito y se carga con una solución de reactivo en recirculación por cierto tiempo (suele ser 1 hora). El tipo de reactivo a utilizar depende de las características del agua a tratar.

Este tipo de limpieza busca romper las cadenas y fuerzas de cohesión entre las membranas y las sustancias obstructoras mediante reacciones químicas, entre las cuales están la hidrólisis, saponificación, solubilización, dispersión, quelatación, etc.

El protocolo de limpieza depende tanto del tipo de membrana como de la naturaleza de las sustancias obstructoras.

Limpieza alcalina: Este tipo de limpieza remueve los obstrutores orgánicos tanto de la superficie de la membrana como de sus poros. Es la más importante ya que muchos materiales obstrutores son de naturaleza orgánica en aguas residuales o naturales, incluso los coloides inorgánicos muchas veces están cubiertos con materia orgánica. La solución limpiadora usualmente se prepara mezclando hidróxido de sodio y carbonato de sodio con algún tensoactivo. Éste emulsifica las partículas que contengan grasa y previene que los obstrutores se adhieran de nuevo en la superficie de la membrana. También pueden agregarse agentes secuestrantes.

Limpieza ácida: Tiene como objetivo remover las sales precipitadas de la superficie y poros de la membrana. El ácido comúnmente usado es el ácido nítrico a un pH de 1 a 2. También se utilizan fórmulas basadas en ácido cítrico, fosfórico o fosfónico, pero el uso del ácido nítrico es más extendido por su capacidad de oxidación. Las soluciones ácidas se pueden mezclar con detergentes, así como agentes secuestrantes.

Limpieza enzimática: Es utilizada cuando se espera que existan bio-obstrucciones (el glycolix, sustento de las bacterias, está compuesto de polisacáridos) o cuando los obstrutores son polisacáridos. En estos casos el pH es cercano al neutro. Las enzimas son seleccionadas específicamente para el tipo de obstrutores a eliminar, ya que su acción enzimática es muy específica. Hay que realizar este tipo de limpieza con precaución para evitar que las enzimas ataquen a la membrana.

Limpieza con biocidas: Se utilizan para controlar las bio-obstrucciones y el crecimiento de microorganismos. Existen tres niveles en el control de las bio-obstrucciones: la sanitización (reducción en el conteo microbiano de 1000 veces o 3 log⁴); la desinfección (los microorganismos son destruidos, inactivados o removidos en el orden de 1x10⁶ veces o 6 log en el conteo); y la esterilización (el sistema queda libre de toda célula viva, espora viable y virus). El biocida de uso más común es el cloro, aunque hay que recordar que muchas membranas de NF no son resistentes a él.

⁴ La reducción o remoción logarítmica es comúnmente utilizada en el conteo de microorganismos, se define como:

$$\text{remoción log} = \log_{10} \left[\frac{C_{\text{inicial}}}{C_{\text{final}}} \right]$$

donde C_{inicial} es la concentración inicial y C_{final} es la concentración final del conteo o del proceso de remoción. Resulta sencillo poner estos valores en términos de porcentaje de remoción o reducción en el conteo, 1 log equivale a 90% de remoción, 2 log a 99%, 3 log a 99.9% y así sucesivamente.

En muchos casos los fabricantes de membranas de NF colaboran con algún fabricante de agentes de limpieza para establecer el proceso más adecuado para su tipo de membrana.

2.5.3.4. Selección del método de limpieza

Generalmente la selección de un método adecuado de limpieza para cierto sistema se determina mediante ensayo y error, seleccionando protocolos de limpieza que por experiencia se sepa que son efectivos contra los obstrutores que se presenten en el sistema. Si no están identificados, será necesario realizar suposiciones basándose en el análisis de las características del influente. Se sabe que aproximadamente el 50% de los materiales obstrutores son de origen orgánico (Schäfer, Fane, & Waite, 2005).

El proceso de limpieza dependerá del tipo de mecanismo obstructor, de las regulaciones que se puedan aplicar a los agentes de limpieza y de la tolerancia de la membrana que presente hacia el agente en cuestión.

Para determinar la frecuencia de limpiado se acostumbra establecer un límite de pérdida de flux, una vez alcanzado el proceso de limpieza se aplica. Generalmente este decremento del flux se encuentra entre el 10 y el 30%.

Otra manera es limpiar con un intervalo fijo de tiempo, definido previamente con base en las características del agua a tratar.

Para establecer qué tan efectivo es un método de limpieza existen diferentes caminos. El más usual es determinar la recuperación del flux después de la operación de limpieza, mediante la ecuación:

$$RF = \frac{J_c}{J_0} \quad (2.10)$$

Donde RF es la recuperación del flux, J_c es el flux después del limpiado y J_0 es el flux de la membrana virgen.

2.6. ESTRATEGIAS PARA AUMENTAR EL FLUX

En el diseño de los módulos se suelen buscar estrategias para aumentar el flux, teniendo como objetivo aminorar o limitar los efectos de la polarización por concentración y/o la deposición de partículas. La Tabla 2.8 presenta algunas de ellas.

Tabla 2.8. Estrategias para aumentar el flux. [Basado en (Schäfer, Fane, & Waite, 2005)]

| Estrategia | Descripción |
|---|--|
| Espaciadores de los canales de alimentación | Se utiliza en módulos de espiral y en algunos planos. Incrementa la fuerza cortante y genera remolinos. |
| Vibración de la membrana | Genera grandes fuerzas cortantes en la superficie de la membrana. Conocido como VSEP, patentado por New Logic, Inc. Se hace vibrar lateralmente una membrana de hoja plana a 70 Hz, generando fuerzas cortantes muy elevadas. Sistema diseñado para soportar la vibración constante, trata líquidos a pequeña escala, con influentes altamente cargados. |
| Rotación de la membrana | Genera fuerzas cortantes muy elevadas y vórtices de Taylor. |
| Rotor encima de la membrana | Genera fuerzas cortantes muy elevadas en la superficie de la membrana. Se coloca un sistema de estatores en forma de disco separados por un rotor en forma de disco. Es independiente del flujo de alimentación. Se usa a escala limitada (<10m ²) debido a la limitante del diámetro del disco. |
| Vórtices de Dean | Inducidos por flujo en canales curvos. |
| Pulsaciones en la alimentación | El flujo inestable genera remolinos. |
| Burbujeo con aire | Las burbujas generan remolinos y fuerzas cortantes intermitentes. El flujo con burbujeo puede ayudar a reducir la polarización por concentración. Se introduce el gas a los módulos, y el movimiento genera patrones intermitentes de fuerzas cortantes en la zona cercana a la superficie de la membrana, y bajo ciertas condiciones puede incrementar el flux. |

2.7. MODELOS DE LA NANOFILTRACIÓN

El modelaje de los procesos que ocurren en una membrana de NF resulta muy útil en la predicción del comportamiento de los mismos, además de ser de gran ayuda en la optimización y en evaluaciones económicas de las membranas y la planta de tratamiento en desarrollo.

Se han propuesto bastantes modelos matemáticos que pretenden describir y predecir el proceso de rechazo. En este apartado se pretende mencionar de manera muy general los modelos más utilizados para representar el proceso, con el objetivo de dar una perspectiva de los modelos matemáticos utilizados. Se evita profundizar en el desarrollo de los mismos, ya que esto quedaría fuera del alcance de esta tesis.

Un modelo adecuado de filtración por membrana debe cumplir con 3 requerimientos mínimos (Straatsma, Bargeman, van der Horst, & Wesselingh, 2002):

Para ciertas propiedades de la membrana dadas (tamaño de poro promedio, porosidad, grueso, carga) y para cierta composición del influente el modelo debe ser capaz de predecir el flux permeado y las concentraciones de todos los componentes en el permeado y el concentrado como función de la presión aplicada en el proceso.

El modelo debe ser capaz de determinar qué propiedades debe tener la membrana para lograr la retención deseada de los componentes específicos del influente.

Las propiedades de la membrana deben obtenerse con un número limitado de experimentos con modelos líquidos.

El estudio de los mecanismos de rechazo y transporte que ocurren en la NF nos sirve de gran ayuda y arroja información esencial para modelar el comportamiento de los solutos en el proceso, y da las bases para el desarrollo de modelos más complejos. Uno de los mecanismos más estudiados es la difusión. Usualmente se utilizan 2 modelos con sus variantes para representarla: el modelo lineal de difusión y el *modelo de la teoría de las películas* (Chen, Taylor, Mulford, & Norris, 2004).

El modelo lineal considera la concentración del lado de alimentación como la concentración *bruta*, transportándose la solución por difusión del lado de alimentación al lado del permeado a través de la membrana. Se expresa de la siguiente manera:

$$C_p = \frac{K_s C_f}{F_w \left(\frac{2 - 2R}{2 - R} \right) + K_s} \quad (2.11)$$

Donde:

C_p = concentración del soluto en el permeado (M/L³)

K_s = Coeficiente de transferencia de masa del soluto (L/t)

C_f = concentración del soluto en la alimentación (M/L³)

F_w = flux (L³/L²t)

R = tasa de recuperación

Si tomamos en cuenta la recirculación para el sistema, podemos utilizar la ecuación:

$$C_p = \frac{K_s C_f}{F_w \left[\frac{(1+r)(2-2R)}{2+2r-R} \right] + K_s} \quad (2.12)$$

En donde r es la tasa de recirculación.

Por otro lado, el *modelo de la teoría de las películas* toma en cuenta el modelo lineal de difusión y lo combina con los efectos de la *polarización por concentración*. Se expresa con la ecuación:

$$C_p = \frac{K_s C_f e^{(F_w/k)}}{F_w \left(\frac{2 - 2R}{2 - R} \right) + K_s e^{(F_w/k)}} \quad (2.13)$$

En donde k es coeficiente de difusión de la superficie de la membrana a la solución de alimentación.

De la misma manera, para un modelo con recirculación:

$$C_p = \frac{K_s C_f e^{(F_w/k)}}{F_w \left[\frac{(1+r)(2-2R)}{2+2r-R} \right] + K_s e^{(F_w/k)}} \quad (2.14)$$

Los modelos más complejos utilizados para estudiar la NF están basados usualmente en dos puntos de vista: en la termodinámica irreversible y en la mecánica estructural de la membrana.

Los modelos basados en la termodinámica irreversible tratan a la membrana como una caja negra, ignorando la estructura de la membrana o cualquier mecanismo de transporte. Éstos son utilizados para predecir comportamientos cuando existe gran rechazo a los solutos, ya que fallan cuando el rechazo es menor.

Los modelos mecánicos toman en cuenta la estructura de la membrana y las ecuaciones del modelo consideran tanto las características físicas y químicas de la membrana como las de la solución. La mayoría de estos modelos pertenecen a dos categorías: los basados en el modelo SC (Space-Charge) y los basados en el modelo de Teorrell-Meyer-Sievers (TMS). El modelo SC es complicado matemáticamente y muy caro de procesar en computadora al compararlo con el modelo de TMS. El DSPM (Donnan Steric Partitioning Pore Model) es una extensión del TMS con algunas modificaciones.

El DSPM es un modelo que describe el transporte de iones en términos del grosor efectivo de la membrana, la proporción o razón de porosidad y la densidad de carga efectiva de la membrana. Este modelo ha experimentado bastantes modificaciones al tomar en cuenta el efecto hídrico de los iones a través de los poros de las membranas, la polarización por concentración y la constante dieléctrica. El DSPM es conocido por su capacidad de predicción en el rechazo de iones monovalentes. Sin embargo, la predicción del modelo depende de la complejidad de la caracterización de la membrana. Además, la selección del tamaño del ión presenta dificultades adicionales. De hecho, el radio del ión determina la totalidad de la fabricación del modelo (distribución del poro, propiedades de difusión, electromigración, etc.), lo que pudiera poner al modelo bajo mucha incertidumbre.

Straatsma et al. desarrollaron un modelo para las membranas de NF basado en las ecuaciones de transporte de Maxwell-Stefan. Éste puede predecir el flux del efluente y el rechazo de los componentes múltiples de líquidos como función de las propiedades de la membrana (tamaño de poro, porosidad, grosor y características de la carga en la superficie) y la presión del influente (Straatsma, Bargeman, van der Horst, & Wesselingh, 2002).

Los dos modelos anteriores fueron desarrollados a partir de observaciones y entendimiento físico del proceso de NF. Son complejos matemáticamente, requieren de muchos recursos computacionales y de un conocimiento muy detallado del proceso de filtración así como de la caracterización de las membranas.

El modelo de Spiegler-Kedem y las Redes Neuronales Artificiales (ANN, por sus siglas en inglés) son capaces de modelar sistemas no lineales de gran complejidad de membranas de NF.

El modelo de Spiegler-Kedem es usado por muchos investigadores. Éste trata las membranas de NF como cajas negras y las caracteriza en términos de dos parámetros: la permeabilidad salina, P_s , y el coeficiente de reflexión, σ . Estos parámetros son obtenidos experimentalmente a partir de datos de rechazo vs. flux permeado por algún método que se ajuste.

Por otro lado, las ANNs ofrecen una alternativa más atractiva que los modelos de caja negra convencionales para tratar con fenómenos complejos. Es un modelo basado en el análisis de los datos experimentales.

2.8. COSTOS

Para obtener los costos de operación, se puede recurrir a estudios basados en datos de plantas en operación, a cálculos empíricos o a datos de modelos a escala.

El costo del tratamiento por nanofiltración depende directamente del flux en la membrana: un flux más grande que otro correspondería a mayor presión y consumo de energía, así como menor área de membrana y menos módulos y equipo asociado.

La inversión inicial necesaria para una planta depende de diversos aspectos:

Pretratamiento. Es un costo bastante variable ya que depende de las características del agua a ser tratada. Incluye los equipos de dosificación de reactivos, equipos de filtración, y si es necesario, de bombeo.

Tratamiento. Incluye el sistema de bombeo de alta presión, tuberías y los módulos de membrana. También puede incluir el equipo necesario para la limpieza de las membranas, como las bombas del retrolavado. El costo de los módulos de membrana es proporcional a la capacidad de diseño y del flux de la planta. Se ha observado que en plantas relativamente pequeñas (con capacidades de 4,000 a 8,000 m³/d) el costo de inversión de las membranas es del 20 al 30 % del total, mientras que en plantas más grandes, el costo comienza a elevarse, llegando al 50% del costo total en plantas de producción a gran escala (con capacidades de 53,000 a 125,000 m³/d) (Liikanen, Yli-Kuivila, Tenhunen, & Laukkanen, 2006).

Postratamiento. Incluye los sistemas de desinfección y acondicionamiento del agua, como pudieran ser los dosificadores de cloro u otro tipo de químicos.

Los costos de operación y mantenimiento de una planta de tratamiento por nanofiltración pueden ser clasificados en costos fijos y variables. Los fijos son los relativos a labores de mantenimiento general que no dependen de la operación de la planta, mientras que los variables dependen de la producción de la planta e incluyen energía, reemplazo de prefiltros, químicos y tratamiento del concentrado.

El reemplazo de las membranas puede clasificarse en costo fijo si se reemplazan bajo cierto calendario fijo o variable si se hace según la necesidad de la planta.

Además de los costos mencionados con anterioridad, es importante tomar en cuenta los derivados de la mano de obra (tanto en la construcción como en la operación),

En algunos casos el costo del tratamiento por nanofiltración puede ser reducido mezclando el efluente de este proceso con agua de menor calidad tratada con otro tipo de proceso, para obtener agua de una calidad promedio entre las dos. La cantidad de agua de menor calidad que se puede agregar queda determinada por el grado de tratamiento de la misma y por la calidad final requerida de la mezcla.

Hay muchos estudios que indican que el costo del tratamiento por nanofiltración puede ser competitivo frente a otros tipos de tratamiento, sobre todo en plantas pequeñas (Liikanen, Yli-Kuivila, Tenhunen, & Laukkanen, 2006).

Los costos estimados en algunos estudios sugieren que la NF es más barata que el tratamiento convencional por ozonificación y carbón activado, al no requerir agregar desinfectantes, al menos para plantas con capacidades inferiores a 80,000 m³/d (Liikanen, Yli-Kuivila, Tenhunen, & Laukkanen, 2006).

Existe un estudio que analiza el impacto ambiental del tratamiento por nanofiltración, además de comparar las ventajas y desventajas de la NF con tratamientos convencionales (Sombekke, Voorhoeve, & Hiemstra, 1997). Haciendo un balance general, se encontraron ventajas del proceso de NF frente al convencional, a pesar de la energía consumida en el bombeo hacia las membranas y la disposición del concentrado. Por otro lado, se determinó que no existe una diferencia significativa desde el punto de vista de impacto ambiental al tratar por NF en comparación con *pellet softening* y carbón activado. Sin embargo, el estudio menciona que al optimizar la energía utilizada en los procesos de NF se notará seguramente una clara ventaja en este aspecto respecto a varios tratamientos convencionales.

Resulta muy importante el papel de una planta piloto o modelo a escala en la etapa de evaluación de un proyecto de NF, particularmente en la estimación de costos y el diseño del proceso de tratamiento. Así, con un modelo es posible realizar estudios para maximizar el caudal, la recuperación y optimizar un pretratamiento adecuado, todo esto para estimar con un alto grado de certeza los costos del proyecto.

2.9. NANOFILTRACIÓN CAPILAR (NFC) DIRECTA

La Nanofiltración Capilar (NFC) Directa es una nueva técnica usada para tratar agua superficial y residual en un paso y sin pretratamiento. Las membranas capilares son generalmente utilizadas en la MF o la UF. Son bastante resistentes a las obstrucciones y pueden ser limpiadas con relativa facilidad.

El módulo de membrana de NFC combina las propiedades de limpieza favorables de las membranas de UF capilar con las propiedades de separación favorables de las membranas de NF en términos de la remoción del carbón orgánico disuelto, del color, bacterias, virus y pesticidas (ofrece una retención de materia orgánica con peso molecular mayor o igual a 300 Daltons).

Bajo condiciones estables, la NFC muestra una alta retención en la remoción de parámetros como COD, BOD, hierro, fosfatos y conteos totales de bacterias; una retención más baja en la remoción de Manganeseo, así como una baja retención en la remoción de amoniaco.

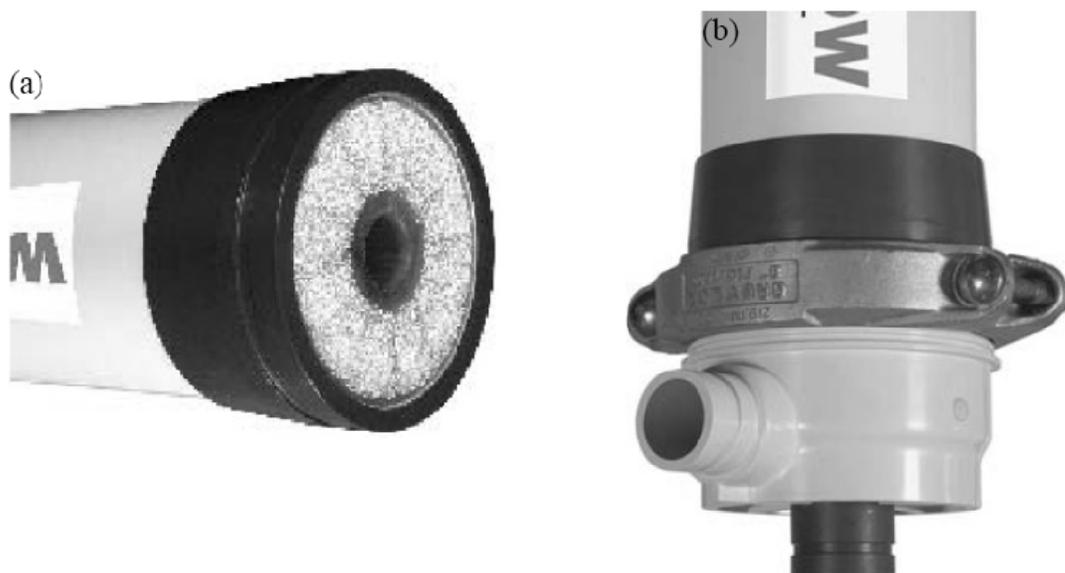


Figura 2.17. Módulo de NFC Directa. a) Vista frontal; b) Montado en una terminal. [Tomado de (Sayed, Tarek, Dijkstra, & Moerman, 2007)]

El módulo de NFC tiene usualmente 8 pulgadas de largo, medida comúnmente encontrada en varios módulos comerciales. La Figura 2.17 presenta un módulo de NFC directa.

Éste módulo se opera de la misma manera que uno de UF con filtración *semitransversal* (semi dead-end), Durante la producción, la válvula del concentrado está cerrada y la totalidad del influente es permeado, ya que se utiliza la recirculación. Cuando el flujo disminuye de manera considerable, se comienza con la etapa de limpieza, abriendo la válvula de concentrado y el sistema es enjuagado inyectando aire al influente a presión (airflush®). Incluso se puede agregar un flujo en sentido contrario. La Figura 2.18 muestra la operación de un módulo de NFC.

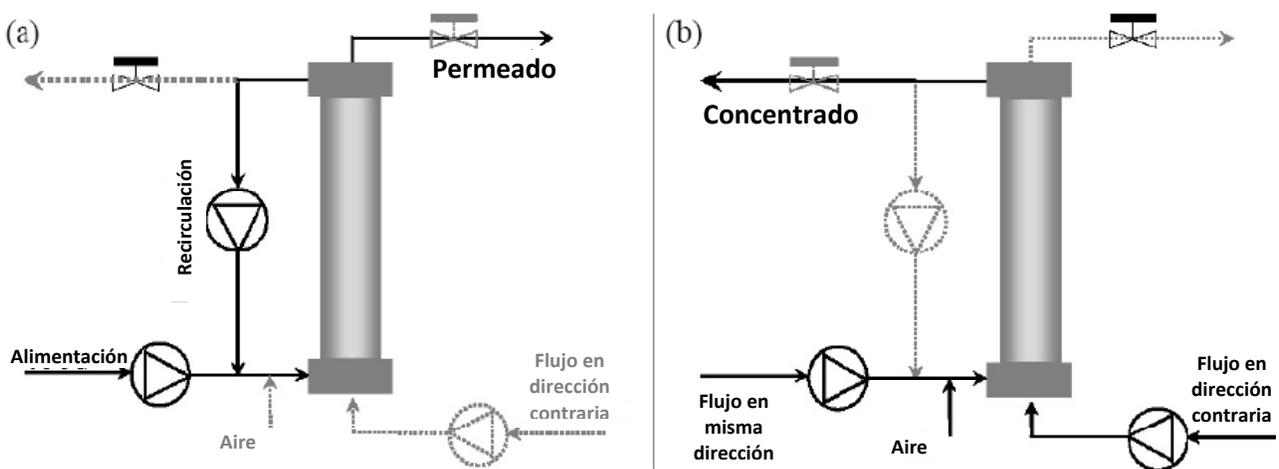


Figura 2.18. Operación de la NFC: (a) Producción; (b) Limpieza. [Tomado de (Sayed, Tarek, Dijkstra, & Moerman, 2007)]

La NFC Directa se aplicó en el tratamiento de las aguas del canal Twente, en la estación de bombeo de Elsbeekweg, Holanda, para producir agua de alta calidad en un solo paso.

3. Aplicaciones de la Nanofiltración

Aplicaciones comunes de las membranas de NF:

- ♦ Concentración y desalación de productos alimenticios
- ♦ Separación de orgánicos y iones multivalentes del agua
- ♦ Remoción de aceites comestibles de solventes de extracción orgánica
- ♦ Separación de aminoácidos, péptidos y proteínas de bioprocesos
- ♦ Recuperación de solventes orgánicos en la producción de farmacéuticos

Además de la industria de desalinización, la tecnología de NF se aplica en la remoción de virus, de arsénico, y en la recuperación de catalizadores organometálicos de gran valor de las mezclas donde reaccionan, permitiendo que sean reutilizados. Las aplicaciones farmacéuticas incluyen el aislamiento del ácido N-acetil-D-neuramínico, un precursor de antivirales muy importante en la industria, de la clindamicina (a partir de la fermentación de las aguas residuales), entre otras.

Así mismo, la NF es una tecnología prometedora para remover metales pesados de las aguas residuales. Los metales pesados son contaminantes muy peligrosos tanto para humanos como para plantas y animales porque son altamente tóxicos.

3.1. POTABILIZACIÓN

Una de las aplicaciones más importantes de la NF es la potabilización de agua. Se aprovechan las propiedades de separación de este proceso para eliminar contaminantes que mediante otro camino resulta difícil y costoso remover. Desafortunadamente los casos de fuentes de agua potable contaminadas irán aumentando alrededor del mundo, por lo que el tratamiento mediante membranas será cada vez más común.

La producción de agua potable mediante NF generalmente se realiza haciendo pasar una sola vez el flujo de alimentación por las membranas. Debido a esto, se acostumbra colocar los módulos en serie para alcanzar porcentajes de recuperación del sistema del orden del 85%, ya que un solo módulo en promedio tiene porcentajes del 15%.

3.1.1. REMOCIÓN DE PESTICIDAS

Los cuerpos de agua superficiales (ríos, lagos, océanos) son las fuentes más abundantes para el agua potable en el mundo. Sin embargo, son cada vez mucho más susceptibles a la contaminación por pesticidas debido al incremento en su uso en la agricultura.

Los pesticidas son sustancias que presentan un alto riesgo potencial para la salud humana. El uso indiscriminado de éstos en la agricultura ha ocasionado que los cuerpos de agua presenten este tipo de sustancias, llegando a identificarse como uno de los contaminantes emergentes más importantes de las fuentes de agua (Chen, Taylor, Mulford, & Norris, 2004).

Diversos estudios han mostrado que el tratamiento de agua convencional no remueve algunos pesticidas. Además, la variedad de pesticidas usados en los últimos años en la agricultura hacen muy difícil poder adoptar un método particular para removerlos del agua. Es por eso que los procesos de membrana a presión cobran tanta importancia, ya que pueden eliminar una amplia variedad de contaminantes. La NF es un proceso muy efectivo en la remoción de estos contaminantes.

Los mecanismos que actúan en la remoción por NF de pesticidas son principalmente el tamaño y peso molecular de estas sustancias, ya que la mayoría tienen un tamaño grande comparado con el tamaño de poro de las membranas. Además, se agregan los efectos de difusión que tienen un papel muy importante en este proceso. Si la molécula del pesticida es muy grande para pasar a través de los poros, el mecanismo de tamizado o exclusión por tamaño dominará. Si el tamaño de la molécula se encuentra en un rango en donde la carga y otras fuerzas moleculares puedan afectar la interacción entre la superficie de la membrana y la molécula, entonces pudiera dominar el mecanismo de difusión.

3.1.2. ELIMINACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN

El tratamiento convencional para tratar agua superficial con fines de potabilización involucra la adición de químicos en las diferentes etapas de tratamiento, lo que puede generar residuos en el efluente. La desinfección es el proceso usado en los sistemas de tratamiento de agua en donde se añade una sustancia química para inactivar los patógenos presentes.

El uso tradicional de cloro u otras sustancias como desinfectantes puede resultar en la formación de sustancias carcinógenas, mutagénicas, teratogénicas y/o tóxicas al reaccionar los mismos con la materia orgánica presente. La MON está compuesta principalmente por sustancias húmicas, provenientes de los componentes orgánicos en descomposición del suelo. Ésta resulta reactiva en presencia de algunas sustancias desinfectantes, formando trihalometanos y otros tóxicos. Además, la misma materia orgánica junto con materiales suspendidos y coloidales, obstaculizan la desinfección dirigida al crecimiento de bacterias en el sistema de distribución.

A las sustancias formadas se les llama subproductos de la desinfección, e incluyen:

- ♦ Trihalometanos (THMs, como el cloroformo, el clorodibromometano y el bromoformo)
- ♦ Ácidos Haloacéticos (AHAs, como el ácido dicloroacético, tricloroacético, dibromoacético)
- ♦ Tricloronitrometano o nitrocloroformo o cloropicrina
- ♦ Dicloroacetoniitrilo
- ♦ Bromato: Se forman con la reacción del ozono usado para desinfectar con los bromuros.
- ♦ Cloritos: Se forma al utilizar dióxido de cloro como desinfectante.

La velocidad de reacción del ácido hipocloroso (HOCl), un desinfectante muy común, con los precursores es generalmente lenta, tarda varias horas. Por esto, la concentración de los THMs aumenta con el tiempo, llegando peligrosamente en el agua distribuida a las tomas de las viviendas.

La nanofiltración prácticamente elimina la presencia de la MON, además de bacterias y virus, por lo que la adición de cloro se reduce al indispensable para su presencia residual en el sistema de distribución que exige la norma. Esto convierte al efluente en un agua segura y libre de sustancias potencialmente dañinas al ser humano.

3.2. REUTILIZACIÓN

En México se reusan 150 m³/s. Una gran parte se utiliza en la agricultura y sólo un pequeño porcentaje en la industria, recarga de acuíferos, servicios municipales y usos secundarios. La demanda de este recurso aumentará en la medida que decrezca la disponibilidad de agua.

El tratamiento a nivel secundario del agua residual municipal es una fuente de agua valiosa para su reutilización en diferentes propósitos. Sin embargo, se requiere un tratamiento avanzado con el fin de minimizar riesgos a la salud y ambientales.

La NF es una tecnología eficiente y ecológica para descontaminar y reciclar el agua residual tanto doméstica como industrial. Al utilizarla, se reduce la carga orgánica y se desaliniza parcialmente, haciendo posible su reutilización.

3.3. PRETRATAMIENTO DE LA OI

Al utilizar el proceso de NF como antecesor del tratamiento por OI es posible combinar las propiedades de los dos para maximizar su desempeño en la separación.

Debido a que la NF retiene las sales multivalentes, es posible aprovecharla como pretratamiento de la OI con el fin de disminuir de manera considerable la formación de incrustaciones en las membranas de OI y de hacer el proceso más eficiente, disminuyendo la energía requerida para completarlo entre un 25 y 30% (Schäfer, Fane, & Waite, 2005). Además, al eliminar compuestos como los sulfatos se reduce de manera drástica la adición de químicos antiincrustantes necesarios, disminuyendo el impacto ambiental del proceso. Así mismo, se disminuye la posibilidad de obstrucciones al ser rechazada la mayoría de la materia suspendida y coloidal por las membranas de NF.

3.4. DESALINIZACIÓN

Durante las últimas décadas, el agua marina se ha convertido en una fuente importante de agua dulce, debido a los patrones de clima cambiantes, el incremento en la industrialización y la tendencia en los años recientes de la población mundial creciente de asentarse en áreas donde el suplemento local de agua dulce de calidad es poco adecuado.

Para potabilizar el agua marina, se trata mediante OI o procesos de destilación de fases múltiples.

El agua marina se caracteriza por tener un alto grado de dureza, contenido de microorganismos y alta cantidad de sólidos disueltos.

Las formaciones de sulfatos representan un problema característico de todos los procesos de desalinización ya que puede llevar a su precipitación en el equipo de desalinización (tubos, membranas, etc.). Esto incrementaría los costos de producción y el consumo eléctrico de los procesos de desalinización. Para superar este problema y para minimizar sus efectos en la productividad y en los costos en las plantas convencionales, las membranas de UF y NF han sido evaluadas y empleadas como pretratamiento tanto para la OI o el tratamiento térmico.

La combinación de procesos NF-OI hace posible producir un efluente de alta pureza a partir de una sola etapa, sin la necesidad de establecer una segunda etapa de desalinización. Este proceso mejora significativamente la calidad del efluente comparado con la del producido sólo por OI.

La implementación exitosa de las membranas de NF como pretratamiento para el agua marina ha ganado mucha importancia en esta década. Usualmente la recuperación del permeado en la OI de agua marina es del 28% y la presión de operación es de 65 bar. Cuando se utiliza la NF como pretratamiento para la OI, la recuperación del permeado se incrementa al 36.4% con una reducción de la presión de operación a 54 bar, lo que representa un enorme ahorro de energía (Hussain, Abashar, & Al-Mutaz, 2007). La Figura 3.1 muestra el efecto del pretratamiento mediante NF en la remoción de dureza del agua de mar.

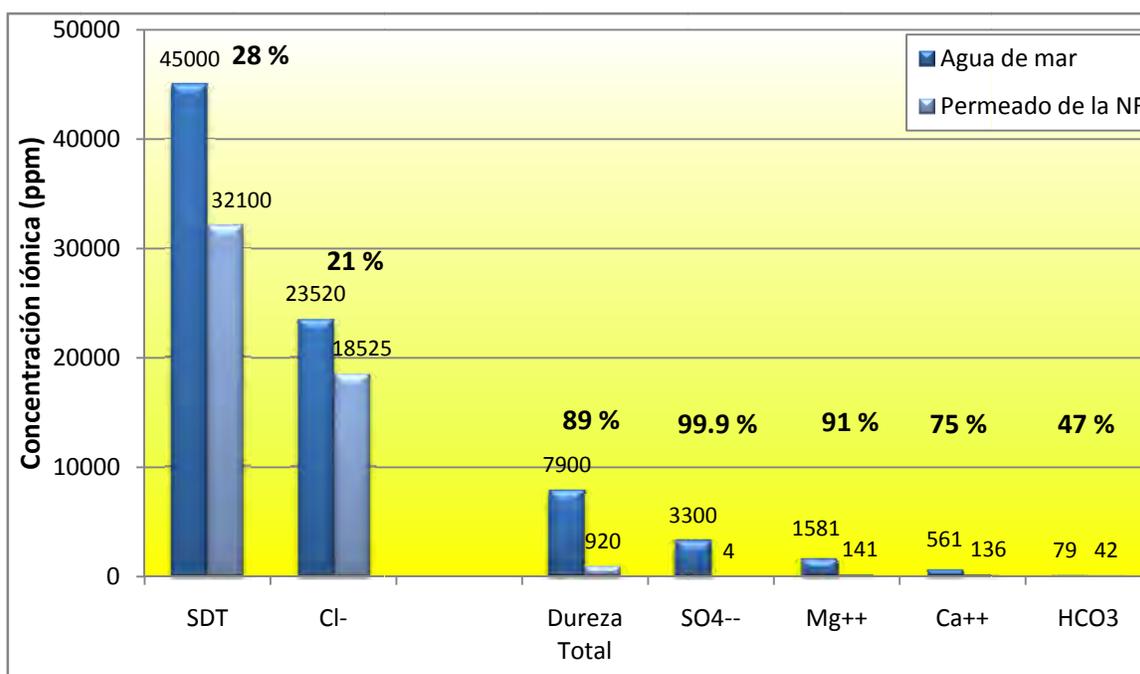


Figura 3.1. Efecto del pretratamiento mediante NF en la remoción de la dureza del agua marina. Tomado de (Hassan, y otros, 2006)

Por otra parte, la combinación de la NF con procesos térmicos, como la destilación MSF (del inglés Multi-Stage Flash, podría traducirse como destilación súbita de etapas múltiples, también conocido como destilación por evaporación en etapas múltiples), hace posible operar con altas temperaturas de destilación (120-160 °C) con alta recuperación del destilado, sin agregar productos químicos. Mientras la temperatura de destilación sea mayor, la eficiencia del proceso

térmico aumenta drásticamente, pero también se incrementa el riesgo de formación de incrustaciones y de corrosión de las superficies metálicas de la planta. Con un pretratamiento mediante NF, la dureza del influente disminuye considerablemente, lo que permite incrementar la temperatura en el proceso.

3.5. REMOCIÓN DE ASBESTO

La presencia de asbesto en el agua es peligrosa para la salud, sobre todo cuando excede el valor de 7 millones de fibras por litro de fibras más largas que 10 micrones. Para la remoción de este tipo de partículas la NF es muy efectiva. Sin embargo, los nanofiltros presentan problemas con las fibras de asbesto ya que se acumulan en la superficie de la membrana.

3.6. REMOCIÓN DE ARSÉNICO

De todas las tecnologías utilizadas en la remoción del arsénico en el agua potable, el tratamiento por membrana es técnicamente superior para obtener el nivel más bajo de concentración de arsénico en el agua tratada.

La OI es el mejor tratamiento para removerlo, sin embargo, estudios económicos demuestran que también es lo más caro.

Debido a que membranas de NF cargadas rechazan el As por repulsión electrostática, puede tratarse el agua mediante este método para remover As con una mayor producción en comparación con la OI, además de que requieren menos energía.

La NF puede eliminar tanto el As(III) como el As(V), pudiendo remover más efectivamente el último. Sin embargo, debido al pequeño tamaño de poro, las membranas de NF son más propensas a obstruirse que las de UF o MF.

3.7. REMOCIÓN DE ISÓTOPOS RADIOACTIVOS

Es importante mencionar que la NF y la OI son procesos altamente efectivos en la remoción de isótopos radioactivos como el uranio y el radio. Pueden remover en condiciones adecuadas más del 87 y 98% de estos isótopos respectivamente.

3.8. REMOCIÓN DE SULFATOS

Otra aplicación de la NF es en la remoción de iones de sulfato en diferentes procesos, como pueden ser el proceso de producción de cloro y procesos de explotación de hidrocarburos (Figura 3.2). Se sabe que la operación de un sistema de NF es preferible tanto en el aspecto ambiental como en el aspecto económico, comparado con otros procesos de remoción de sulfatos.

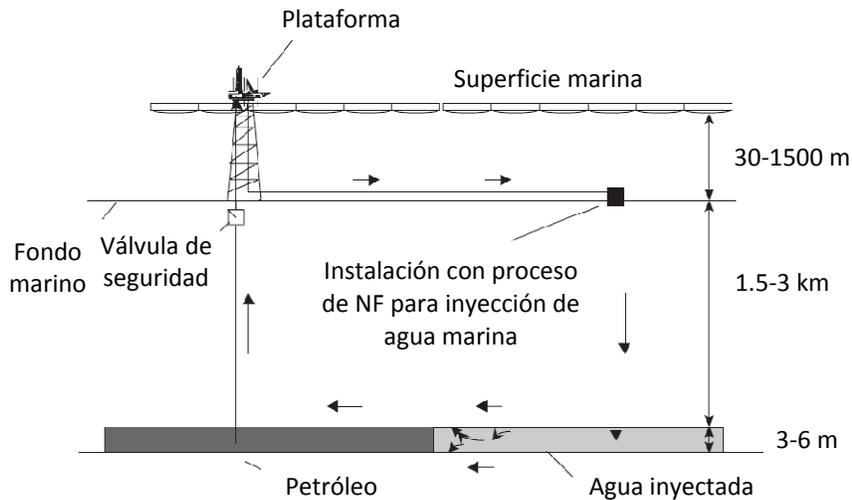


Figura 3.2. Las membranas de NF remueven los iones de sulfato que podrían precipitar del agua inyectada en las reservas petroleras costa afuera (Norling, Wood-Black, & Masciagioli, 2004)

3.9. INDUSTRIA TEXTIL

En la industria textil, el agua con tinte es producida en cantidades inmensas. De hecho, las aguas residuales de la industria de coloración textil están catalogadas como las más contaminadas de todos los sectores industriales cuando se consideran los volúmenes que arrojan y la composición de las mismas. Los efluentes generados tienen una carga muy importante de colorantes y altas concentraciones de sales. Además, estos tintes son precursores de los trihalometanos.

La legislación actual vuelve inaceptable descargar estos efluentes sin un tratamiento adecuado. Al tratar estos efluentes se evita la contaminación y también pueden recuperarse los tintes, que tienen costos elevados.

Las estructuras de los complejos aromáticos de la mayoría de los colorantes o tintes hacen que los tratamientos convencionales como carbón activado, ozonización, cloración y técnicas electroquímicas no sean adecuados en una buena remoción del color. Sin embargo, se han obtenido excelentes resultados a través de tratamientos con membrana.

La OI y la NF son muy efectivas para realizar esta tarea, mientras que la UF y la MF no lo son tanto. Mediante la UF se logra remover del 31-76% del color, y con la MF se logran resultados muy pobres, pero puede ser usada como pretratamiento para la OI y la NF. La OI es la técnica de separación más efectiva para este caso, en donde todos los componentes disueltos y suspendidos son rechazados produciendo agua de alta pureza. Sin embargo, cuando existen altas concentraciones de sal la presión osmótica se incrementa llevando a una mayor demanda de energía para realizar la separación. Además, la OI está sujeta a un decremento significativo del flux como resultado de obstrucciones en el filtro. Los colorantes utilizados en esta industria son grandes iones monovalentes que la NF elimina sin dificultad, por lo que puede utilizarse para eliminar el color de las aguas residuales sin aplicar las altas presiones necesarias en la OI, haciendo de esto una de las aplicaciones más importantes de este tipo de tecnología.

3.10. INDUSTRIA AZUCARERA

Las membranas de NF y UF son usadas en forma rutinaria para concentrar azúcar y clarificar efluentes de azúcar en esta industria. La NF se usa en donde los procesos de concentración por calor son indeseables o ineficientes. Las membranas de NF separan consistentemente los azúcares de un peso molecular específico y remueven 60% del agua, concentrando el azúcar alimentada en un jugo de 12 a 30 Brix, que es una escala que mide el peso del agua en solución.

3.11. INDUSTRIA LÁCTEA

La aplicación más extendida de separación mediante procesos de membrana en la tecnología de alimentos es en la industria láctea, en especial en la concentración del suero de la leche, proteína que es producto secundario de la producción de queso. Los procesos de membrana se utilizan como pretratamiento a la evaporación, disminuyendo considerablemente los requerimientos de energía en forma de calor. Además, el producto resulta tener mayor riqueza proteica, ya que la desnaturalización de las proteínas se reduce como consecuencia de la disminución del calor. Su uso data de 1975 aproximadamente, y a partir de 1984 se introdujeron las membranas de NF aprovechando sus propiedades para concentrar y desalar productos.

Aunque el suero es una proteína de alta calidad y con alto contenido de lactosa, su concentración de lactosa es tan alta y su contenido en sólidos es tan bajo que lo hacen indeseable en su estado líquido. En las fábricas modernas de queso, la UF, la NF y la OI convierten el suero líquido del queso en proteína en polvo, concentrado de lactosa y agua de reúso.

El suero en polvo es producido tanto para consumo humano como para animal. Con él se fabrican productos de repostería, chocolate, helados y postres congelados. Es importante mencionar que se busca eliminar los iones monovalentes del suero, ya que el sabor salado es desagradable tanto para humanos como para animales, en cambio, el suero con sabor dulce es bien aceptado.

En un proceso típico de membranas, el suero se trata primero con UF para rechazar y concentrar la fracción proteica de donde se produce el polvo. El permeado de la UF que contiene la lactosa y sales es nanofiltrada para concentrar la lactosa y pasar la mayoría de las sales. Finalmente el permeado de la nanofiltración (agua salada) se desala por OI para reúso en la operación de concentrado de la lactosa.

Por medio de la NF es posible separar, concentrar y desmineralizar el suero salado, ácido y dulce. La disposición del suero salado es complicada, además de que es un producto altamente contaminante. A pesar de que solo el 5% del total del suero producido es salado, los grandes volúmenes de producción de suero originan grandes cantidades de ese producto. Al tratar el suero salado mediante NF es posible eliminar entre el 90 y el 95% del cloruro de sodio (Schäfer, Fane, & Waite, 2005).

4. Casos estudio

Analizar los casos en los que se ha aplicado cierta técnica o proceso de interés es una de las herramientas más útiles con las que cuenta la ingeniería. Así, se pueden evaluar similitudes, aciertos y errores, estimar costos con mayor facilidad y prever contratiempos, es decir, tener una perspectiva más amplia del proyecto o la técnica. Con esta base, incluso se pueden proponer aplicaciones y hacer adecuaciones con mayor certidumbre. Es por todo lo anterior que en este trabajo se incluyen dos casos estudio, para reforzar la viabilidad de esta técnica, darle un fundamento práctico y exponer ciertas aplicaciones reales que probablemente en el futuro sean mucho más comunes.

4.1. NACIONAL

4.1.1. REÚSO EN EL VALLE DEL MEZQUITAL

Las aguas residuales generadas en la Ciudad de México son una mezcla de aguas residuales municipales, industriales y pluviales. En época de lluvias se generan en promedio $80 \text{ m}^3/\text{s}$, y en estiaje, poco más de $40 \text{ m}^3/\text{s}$ (Academia Mexicana de Ciencias, 2004). La mayoría de las aguas residuales generadas se conducen hacia el Valle del Mezquital a través del Emisor Central, del Tajo de Nochistongo (emisor poniente) y del Gran Canal. Éstas se destinan al riego de unas 90,000 ha (Jiménez & Landa, 1998).

Localizado al norte del Valle de México en la parte suroccidental del estado de Hidalgo, el valle del Mezquital (Figura 4.2) cuenta con una superficie aproximada de $2,365 \text{ km}^2$, la cual queda comprendida entre los paralelos $19^\circ 53' 15''$ y $20^\circ 27' 12''$ de latitud norte y entre los meridianos $98^\circ 52' 20''$ y $99^\circ 27' 54''$ de longitud oeste. El valle presenta un clima semiseco a



Figura 4.1. Vista aérea del vertedor de la presa Endhó. Tomado de Google Earth 2009.

templado, y queda comprendido en dos distritos de riego: el 03-Tula y el 100-Alfayajucan. Existen tres presas que controlan los ríos Tepeji, el Salto y el Salado: Endhó (Figura 4.1), Requena y Tlamaco.

Las actividades principales en la región son la agricultura, la ganadería y la industria. Los principales cultivos son el maíz, la alfalfa, el trigo, la avena, el frijol, el chile, el jitomate y el betabel. Los suelos en esta región son naturalmente pobres en nutrientes para la agricultura, por lo que la irrigación con las aguas residuales de la Ciudad de México ha resultado beneficiosa en el desarrollo de los cultivos. De hecho, la producción de los mismos se ha visto incrementada drásticamente a raíz del riego con las aguas de desecho: el maíz en 150%, la cebada en 100%, el jitomate en 94%, la avena para forraje en 83% y la alfalfa en 71% (Jiménez & Landa, 1998).

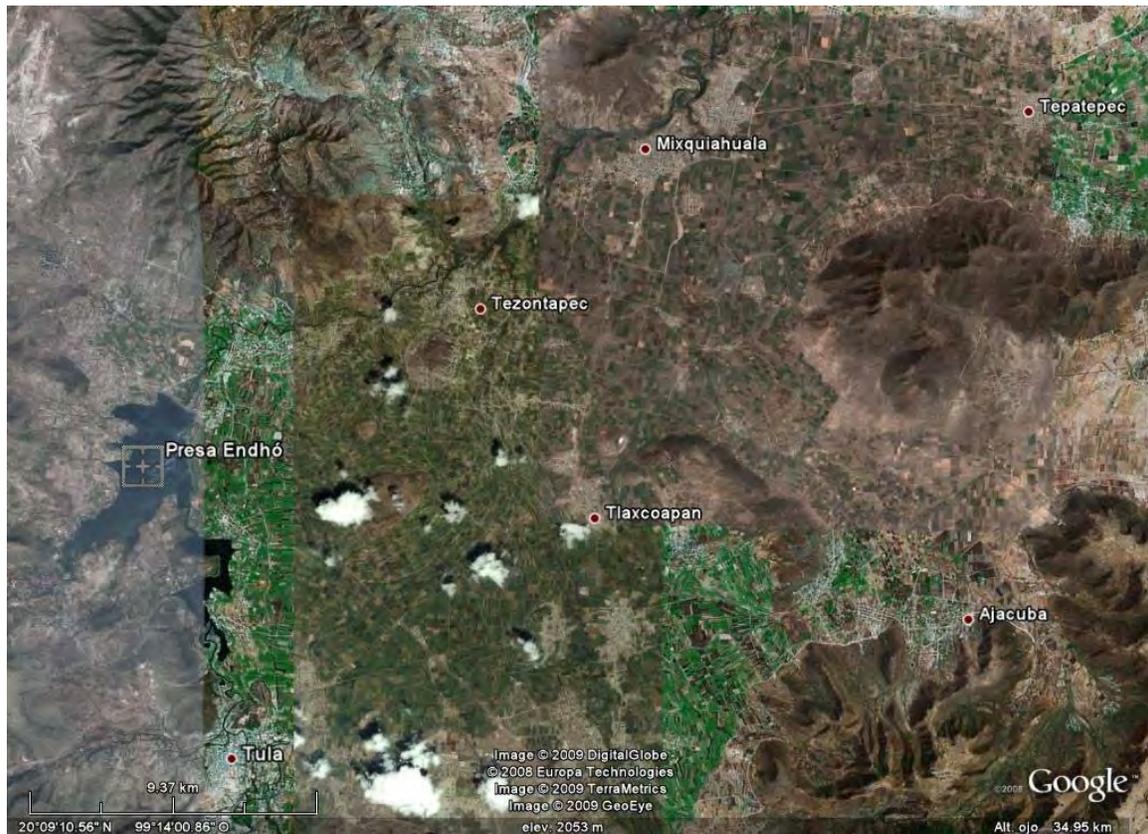


Figura 4.2. Vista aérea de la región central del Valle del Mezquital.

Sin embargo, su descarga directa conlleva grandes riesgos ambientales y para la salud de los agricultores, la población del lugar y los consumidores de los productos cosechados, ya que el agua residual cruda está contaminada con organismos patógenos y sustancias químicas tóxicas. Desde hace más de una década se conocen estos riesgos, podríamos citar algunas cifras

alarmantes: la incidencia de enfermedades en niños que habitan en el área es 13 veces mayor que la de niños que habitan en regiones donde se trate el agua para el riego (Jiménez & Landa, 1998).

A raíz de la infiltración del agua de riego los acuíferos se han sobrecargado, originando manantiales de reciente aparición que son utilizados para satisfacer las necesidades cotidianas de la población sin ningún tratamiento que garantice las características adecuadas del agua para el consumo humano.

Se sabe mediante diversos estudios que el agua extraída de los manantiales jóvenes de la región no cumple con las normas nacionales, sobre todo en presencia de coliformes fecales y sólidos disueltos totales (Sotomayor, López, & Jiménez, 1996). Además, desde hace más de una década se sabe que existe un riesgo importante de acumulación de metales pesados en el suelo como el Pb, el Cr, el Cd y el Co debido a las descargas de aguas residuales (Hernández & Flores, 1994).

La presencia de contaminantes y patógenos en el agua nos indica que es muy importante realizar un tratamiento que logre mejorar las características de la misma. Una posible alternativa de tratamiento es la NF, una opción ideal dadas las características del agua, ya que eliminaría los posibles residuos de metales pesados y otros contaminantes peligrosos, bacterias, virus y sólidos disueltos totales.

A pesar de que no existe actualmente una planta de NF en la zona, se han realizado diversos estudios para aprovechar estas aguas de manera segura. De hecho, existen estudios que plantean aprovechar de 6 hasta 10 m³/s de estas aguas para abastecer a los habitantes de la Ciudad de México (Pérez, Jiménez, Jiménez, & Chávez, 2000).

Para determinar la viabilidad del proyecto, entre 1993 y 1999 se operó una planta piloto para 6,000 habitantes en Auvers-sur-Oise, pueblo localizado en el lado norte, en la margen derecha del río Oise. Después de realizar encuestas, se determinó que los pobladores estaban realmente satisfechos con la calidad y el sabor del agua.



Figura 4.4. Vista aérea de la planta. Tomado de GoogleEarth, 2008

4.2.1.2. La planta

Méry-sur-Oise en realidad es una planta híbrida, con 2 procesos independientes de tratamiento: por NF, con la capacidad de producción de 140,000 m³/d y por medios biológicos, con una capacidad de producción de 200,000 m³/d. En total, es capaz de producir un máximo de 340,000 m³/d de agua, aunque en promedio, la planta produce 180,000 m³/d: le corresponden a la parte que opera por nanofiltración 130,000 m³/d y a la parte por procesos biológicos 50,000 m³/d. Los dos procesos operan en paralelo.

Abastece de agua potable a 800,000 habitantes de la región norte de París. Es una de las tres principales plantas de producción de agua potable propiedad del SEDIF (Syndicat des Eaux d'Ile de France), y es operada por la Compagnie Générale des Eaux.

Es importante mencionar que en el diseño de la planta se tuvieron que considerar las grandes variaciones de las características del agua del río Oise, como la temperatura, que varía de 1 a 25 °C.

La problemática que motivó la construcción de la planta de NF radica en que el agua del río Oise comenzó a presentar índices cada vez mayores de contaminación, mostrando una alta carga de materia orgánica que no era posible tratar adecuadamente con los métodos tradicionales biológicos utilizados en las instalaciones originales de tratamiento, lo que ocasionaba que después del proceso permaneciera carga orgánica en el agua que rebasaba los límites permitidos. La principal preocupación es que se formaran THMs en el sistema de distribución debido a los altos valores de COT que se encontraban en el efluente. Además, la alta carga de orgánicos alimentaba a las bacterias en el sistema de distribución y la hacía peligrosa para el consumo humano. Se decidió parar sus operaciones durante un tiempo, hasta encontrar una solución adecuada.

La Compagnie Générale des Eaux determinó mediante estudios a finales de los años 80 que la opción de tratamiento por nanofiltración sería la más efectiva. Además de la materia orgánica, los **pesticidas** disueltos podrían ser eliminados del agua. Como otro aspecto importante, el sabor del agua es mucho más suave al eliminarse el sabor del cloro. De una concentración de 1 µg/l que contiene el río, ésta se puede reducir a valores menores a 0.1 µg/l. Este sistema de membranas puede eliminar las sustancias coloidales sin importar las variaciones que presente el río.

El diseño de la planta es sumamente eficiente en cuanto a consumo de energía eléctrica. Las membranas están especialmente diseñadas para, entre otras cosas, minimizar la presión necesaria para operar, entregando un flux elevado.

El proceso de filtración por membrana está diseñado para operarse de manera ininterrumpida. De esta forma, se pueden minimizar los riesgos de obstrucciones biológicas, además de evitar el

uso de agua que se utilizaría para enjuagar las membranas al inicio de cada reanudación de operaciones. La Figura 4.5 presenta el tren de procesos de la planta Méry-sur-Oise.

Los primeros años de operaciones de la planta Méry-sur-Oise fueron un éxito. La calidad del agua fue mejorada considerablemente mientras que los costos de adicionales resultaron más bajos de lo previsto.

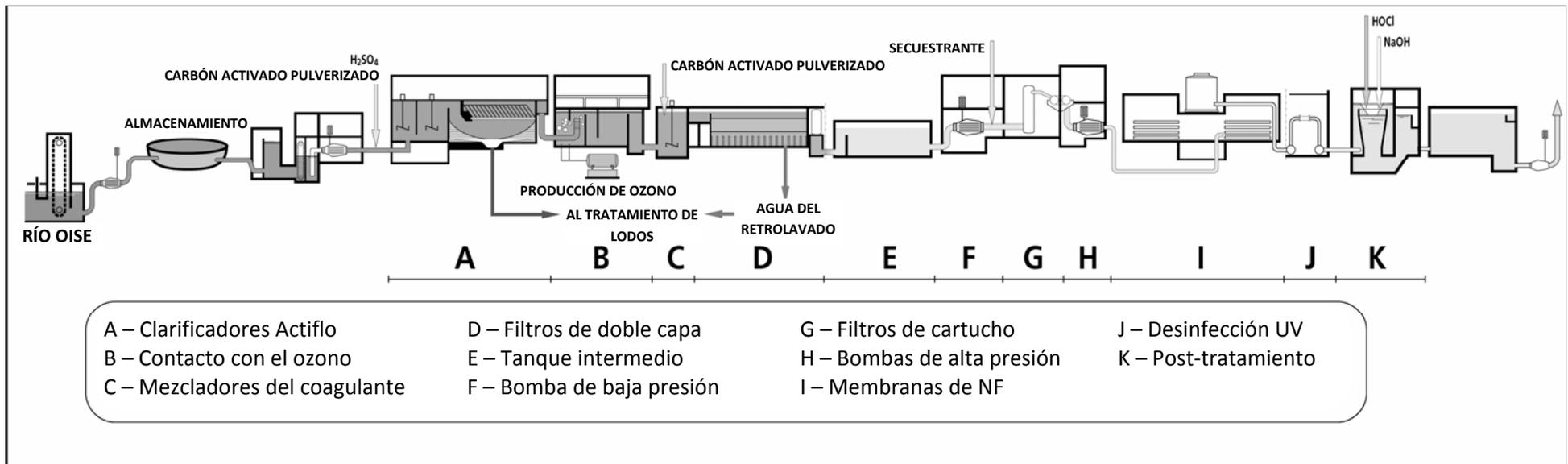


Figura 4.5. Ruta de tratamiento del proceso de Nanofiltración (Cyna, Chagneau, Bablon, & Tanghe, 2002)

4.2.1.3. Tratamiento por Nanofiltración

El tratamiento por nanofiltración (ilustración 30) tiene 4 etapas principales: pretratamiento, acondicionamiento y prefiltración, nanofiltración y postratamiento. Las primeras dos etapas tienen como objetivo optimizar las características del agua para someterla al proceso de NF, minimizando los posibles problemas de obstrucciones y estabilizando las variaciones que presentan las aguas del río para prolongar la vida útil de las membranas. En la última etapa se busca acondicionar el agua para su posterior distribución.

Pretratamiento

En el inicio del pretratamiento se adiciona ácido sulfúrico (H_2SO_4) para mantener un pH alrededor de 6.9, con el objetivo de reducir los niveles de aluminio disuelto lo más bajo posible para prevenir incrustaciones en las membranas.

El pretratamiento incluye procesos de coagulación, floculación y sedimentación en un proceso ACTIFLO¹; ozonización; y filtración a través de una cama de 2 capas de arena y antracita, precedida por una segunda inyección de coagulante. La coagulación se lleva a cabo mediante la adición de cloruro de aluminio y un polielectrolito aniónico, que durante los periodos de mayor carga orgánica en el influente permite reducir considerablemente los niveles de inyección de carbón activado. La ozonización se aplica en dosis de 0.5 a 1 mgO_3/L , y la segunda dosificación de coagulante (cloruro de polialuminio) se inyecta a razón de 5 g/m^3 (Ventresque, Gisclon, Bablon, & Chagneau, 2000).

Cabe aclarar que esta combinación de procesos en el pretratamiento fue determinada, después de varios años de pruebas en plantas piloto, como la mejor para el agua del río Oise. En general, el pretratamiento minimiza la velocidad con que se tapan los filtros y el número de partículas mayores a 1.5 μm .

¹ El proceso ACTIFLO es muy similar a los procesos tradicionales de coagulación- floculación pero adiciona micro-partículas arenosas como semillas para el desarrollo de flóculos de alta densidad, estas partículas funcionan como lastres, aumentando la densidad de los flóculos, que son fácilmente removidos por deposición (Keller, 2005).

El objetivo del pretratamiento en esta planta es asegurar que el SDI se mantenga inferior a 3, el conteo de partículas mayores a $1.5 \mu\text{m}$ esté en el orden de 100 partículas por ml, y el contenido bacteriológico se mantenga en los niveles más bajos posibles.

Acondicionamiento y Prefiltración

El agua del río Oise es medianamente dura, presentando una concentración promedio de 350 mg/l de CaCO_3 (Plottu-Pecheux, Houssais, Democrate, Gatel, Parron, & Cavard, Comparison of three antiscalants, as applied to the treatment of water from the River Oise, 2002), por lo que es necesario adicionar un antiincrustante para prevenir precipitaciones sobre las membranas.

Para acondicionar el agua que pasará por el proceso de NF (ilustración 31) se adiciona el antiincrustante *Hypersperse AF 200* a una concentración de 2 mg/L . Esta dosificación es constante a través de todo el año. Una vez acondicionada el agua, se hace pasar por prefiltros, bombeándola a una presión de 2 bares. En total son 8 prefiltros que funcionan en paralelo, cada uno con 410 cartuchos de $6 \mu\text{m}$ que tratan un gasto de $870 \text{ m}^3/\text{h}$ por prefiltro (en total, hay 3,280 cartuchos de 60 pulgadas). Son limpiados automáticamente con un retrolavado de agua logrado mediante inyección de aire a alta presión (5 bares), en intervalos de 24 a 36 horas, dependiendo de la cantidad de partículas (mayores a $1.5 \mu\text{m}$) medidas en el influente. Para asegurar un retrolavado adecuado, existe un tanque de 3 m^3 que almacena agua previamente filtrada situado en la parte superior de cada prefiltro, y ésta es la utilizada para hacerla pasar por los filtros en el retrolavado.

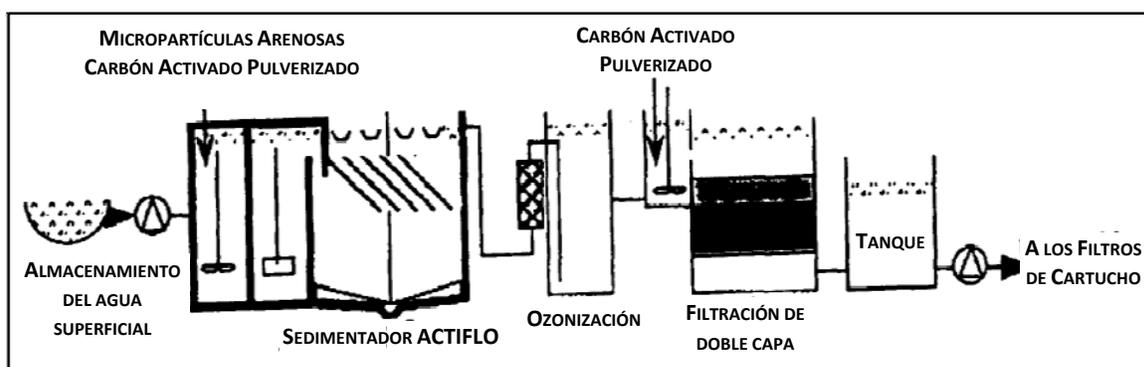


Figura 4.6. Proceso de pretratamiento y prefiltración de la planta Méry-sur-Oise (Ventresque & Bablon, The integrated nanofiltration system of the Méry-sur-Oise surface water treatment plant (37 mgd), 1997)

A pesar de este retrolavado constante, poco a poco se pueden acumular materiales que originen incrustaciones difíciles de remover. Para evitarlas, se adicionan químicos en intervalos de 10 a 20

días, tan pronto como la pérdida de presión en el prefiltro alcance los 650 m·bar. Gracias a estos procedimientos, la expectativa de vida útil de los filtros es de un mínimo de 5 años.

El objetivo de la prefiltración es atrapar las partículas que puedan tapar o incluso dañar las membranas. Los prefiltros actúan como “fusibles” de seguridad en caso de que el influente contuviera demasiados sólidos suspendidos. La Figura 4.6 muestra el tren de procesos de pretratamiento y filtración.

Nanofiltración

Una vez acondicionada el agua para su tratamiento por NF, se divide en 8 unidades que funcionan en paralelo. Cada unidad es alimentada por una bomba de alta presión que inyecta el líquido aproximadamente a 10 bares, pasa por la línea de membranas y finalmente por una torre de degasificación que se verá más adelante. Las bombas, que pueden funcionar en un rango de 5 a 15 bares, aseguran un flujo constante de 860 m³/h independientemente de la temperatura del agua o de las obstrucciones presentes en las membranas. Cada una de las líneas tiene tres etapas de 648, 324 y 168 elementos respectivamente, cada etapa filtra por lo menos la mitad del flujo de la anterior. Es decir, el concentrado de una etapa alimenta a la siguiente. Al dejar la tercera etapa, el 15% del flujo inicial es descargado a los drenes regulando este valor constante mediante una válvula, resultando un factor de conversión del 85%.



Figura 4.7. Pasillo de la planta en donde se pueden ver claramente los tubos de presión que contienen a las membranas de nanofiltración. Tomada de <http://www.veoliawater.com>

Cada etapa tiene 190 *tubos de presión* (Figura 4.7), y produce 17,500 m³/d. Cada *tubo de presión* tiene seis membranas en espiral alineadas, lo que resulta para cada una de las 8 unidades un total de 1,140 elementos de membrana. Los 190 *tubos de presión* están dispuestos en cuatro bloques: dos con 54 en la primera etapa, uno con 54 en la segunda y el último con 28 en la tercera etapa. En total, la planta de NF tiene 9,120 elementos membrana del tipo NF 200 B-400 de la marca Filmtec, especialmente diseñados para tratar el agua del río Oise removiendo la materia orgánica mientras permiten el paso de algo del calcio disuelto. Esto permite eliminar sustancias dañinas mientras se respeta cierta cantidad de minerales benéficos en el agua potable. Los permeados de las tres etapas se mezclan y pasan a la torre de degasificación.

Postratamiento

Consiste en remover el exceso de CO₂ usando torres de degasificación. Estas torres, como se había mencionado antes, se encuentran al final de cada una de las unidades, y están localizadas en el techo de las instalaciones para que el agua fluya por gravedad después de ser degasificada.

Posteriormente el flujo se hace pasar por 5 reactores de rayos UV para su desinfección (se somete a una radiación de 25 mJ/cm²). Finalmente el agua nanofiltrada se mezcla con el efluente obtenido del tratamiento biológico, en una proporción de 70-30%. El ajuste del pH y una reducida cloración se aplican antes de mandar el agua al sistema de distribución.

4.2.1.4. Monitoreo de la planta, envejecimiento de las membranas y control de obstrucciones

El monitoreo y control de los procesos de la planta son muy innovadores y tienen la más alta tecnología. La planta está automatizada en la mayoría de los procesos, contando con más de 450 sensores en línea y conectores de fibra óptica, y más de 1,000 paneles computarizados.

El nivel de control superior (nivel 2) es una calculadora central que supervisa la instalación completa, y recibe información del nivel inferior (nivel 1). Todo es operado por el piloto de la planta.

Un sistema de piloto automatizado también fue desarrollado e instalado a principios del año 2002, denominado nivel 3. Éste pronostica el volumen que será producido por la planta y planea los comandos de las siguientes 24 horas de operación, tomando en cuenta una gran variedad de parámetros externos (hidráulicos, de calidad del agua, volúmenes, falta de disponibilidad de alguna instalación, interrupciones eléctricas, etc.). Envía los comandos al nivel 2, revisa su correcta ejecución y alerta en caso de fallas. Continuamente examina los procesos con el fin de anticipar fallas en el funcionamiento.

Además, este sistema funciona como la memoria de la planta, almacenando todos los eventos que ocurren en ella. Entre otras ventajas, esta herramienta incrementó la confiabilidad de la planta y optimizó la producción del agua.

El monitoreo permanente de las membranas garantiza un control sobre las obstrucciones, y constantemente se realizan ajustes en los procedimientos de limpieza para optimizar el funcionamiento de las membranas.

Control y monitoreo del pretratamiento

La función del pretratamiento es asegurar una calidad estable del agua a pesar de las variaciones en la turbiedad del río Oise (varía entre 15 y 100 NTU). Los diferentes parámetros que pueden ser controlados son (Cyna, Chagneau, Bablon, & Tanghe, 2002):

- ♦ Dosificación de coagulante y polielectrolitos para la coagulación.
- ♦ Cantidad de ozono
- ♦ Cantidad de coagulante previo a la filtración en dos capas.



Figura 4.8. Trabajos de inspección en la planta.
Tomado de <http://www.veoliawater.com>

Los objetivos del pretratamiento son:

- ♦ Minimizar el número de partículas: menos de 200 partículas ($>1.5 \mu\text{m}$)/ml
- ♦ Mantener el índice de obstrucción por debajo de 3 unidades
- ♦ Mantener el aluminio disuelto por debajo de los $20 \mu\text{g/l}$

Estos valores son monitoreados constantemente (Figura 4.8). Durante los años 2000 y 2001 se realizaron pruebas que mostraron que los valores óptimos de los parámetros son:

- ♦ Cantidad de polielectrolito = 0.2 g/m^3
- ♦ Ozono = 1.2 g/m^3
- ♦ Cantidad de coagulante para la filtración = 5 g/m^3

La cantidad de coagulante inyectada después del depositante ACTIFLO es ajustada automáticamente para mantener la turbiedad del agua por debajo de 1.2 NTU. La Tabla 4.1 muestra algunos parámetros antes y después del pretratamiento, lo que demuestra la eficiencia del proceso. La Figura 4.9 muestra algunos valores de MFI y turbiedad en distintas etapas del proceso.

Tabla 4.1. Promedios de los valores tomados en el periodo de octubre de 1999 a mayo de 2000 (Ventresque, Gisclon, Bablon, & Chagneau, 2000)

| | Parámetro | Río Oise | Tanque de almacenamiento | Efluente del proceso Actiflo | Después de la filtración con 2 capas | Después de la prefiltración |
|---|---------------------------------|----------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Parámetros relacionados con las partículas | SS, mg/L | 34.6 | 18.9 | 2.26 | SM | SM |
| | Turbiedad, NTU | SM | 20.9 | 1.1 | <0.05 | SM |
| | Conteo de partículas > 1.5µm/ml | SM | SM | 4,000 aprox. | 22 | 2.3 |
| | Conteo de partículas >0.5µm/ml | SM | SM | SM | SM | 7,258 ^{a)} |
| | MFI, s/l ² | SM | SM | SM | SM | 3.35 ^{b)} |
| | SDI | SM | SM | SM | SM | 2.8 |
| Parámetros bacteriológicos | ECSR ^{c)} , c/100ml | 172 | 124 | 12.4 | Negativo | Negativo |
| | Coliformes totales, c/100 ml | 10,084 | 5,083 | 684 | 0.4 | 0.4 |
| Orgánicos | DOC, mg/l | 4.65 | 4.18 | SM | 2.1 | 2.1 |
| | Absorción UV | 107 | 105 | SM | SM | 35.6 |

a) El conteo de partículas mayores 0.5 µm varió entre 5,000 a 12,000 por ml; b) El MFI varió entre 0.2 y 8 s/l²; c) Esporas de Clostridium sulfito-reductores; SM = sin medición

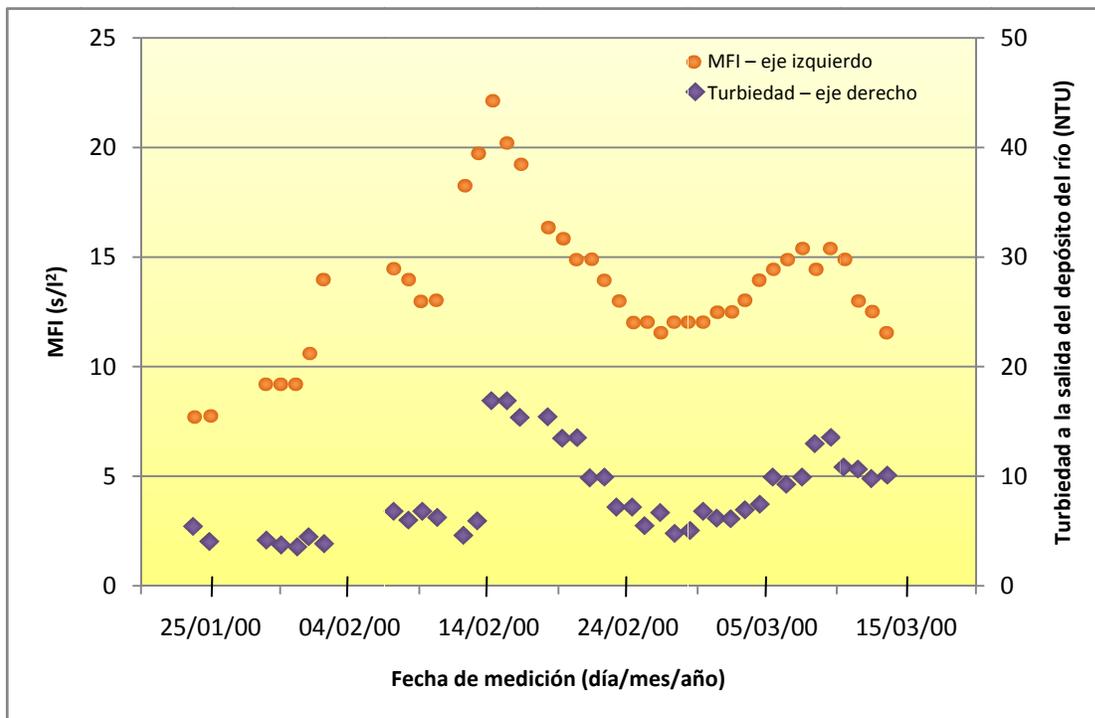


Figura 4.9. MFI en el efluente de la unidad de prefiltración y turbiedad en el efluente del depósito del Río Oise, valores diarios promedio (Ventresque, Gisclon, Bablon, & Chagneau, 2000)

Control y monitoreo de la nanofiltración

Cada bloque de membranas es monitoreado en tiempo real por una red de PLCs que administran todas las mediciones de los sensores. Cada bloque cuenta con sensores de flujo, presión y conductividad que miden constantemente la cantidad de agua y permeabilidad del agua y las sales y los factores de pérdida de carga longitudinal.

Además, cada línea de membranas tiene un sistema de control que administra y realiza cálculos de las medidas de los sensores correspondientes a esa línea. Los 8 sistemas de las 8 líneas son supervisados por un sistema central a prueba de fallas que controla cada una de las líneas en relación a las otras y en relación al flujo total que se va a producir.

Los valores de permeabilidad del agua son estandarizadas a 25°C. Las pérdidas de carga longitudinales son estandarizadas en relación a la temperatura y el flujo del lado del concentrado. Los porcentajes de pérdida de permeabilidad o de aumento en el factor de pérdida de carga, se calculan con base en la condición inicial de estos parámetros. Cuando llega cualquiera de estos a un 25%, se activa el proceso de autolimpieza en la línea de membranas involucrada.

Con estas características, se puede determinar el momento en que sea necesario aplicar algún proceso de limpieza.

Para asegurar un monitoreo correcto, es muy importante que sean confiables las medidas arrojadas por los sensores. Es por eso que se realizan cálculos que comparan los sensores entre ellos para detectar si existen fallas. Se computan flujos de entrada y salida, presiones, pérdidas de carga longitudinales y valores de conductividad. Cuando los porcentajes de error son muy grandes (mayores a 5 % para valores de flujos y presiones, y mayores a 20% para las mediciones de conductividad), se activa una alarma para indicar que se requieren realizar trabajos de mantenimiento. La mayoría del tiempo, el error es menor al 1 % en flujos y presiones, lo que muestra la confiabilidad del sistema.

Las operaciones de limpieza química son completamente automáticas, y son llevadas a cabo usando químicos almacenados en el lugar: dos productos básicos (un detergente y carbonato de sodio), ácido cítrico y un desinfectante ácido. Hay varios modos de limpieza que pueden ser programados. En el modo estándar se usa el detergente básico (*P3 Ultrasil 110* al 0.35%) a 30°C y ácido cítrico al 0.6%. Al usarse estos productos las líneas de membranas son enjuagadas con agua.

La Figura 4.10 muestra la evolución de la permeabilidad de una de las líneas de membrana, de agosto de 1999 a diciembre de 2001. A pesar de que no se observaron obstrucciones en los primeros ciclos (después de la caída inicial que es normal), las primeras operaciones de limpieza parecen haber afectado la permeabilidad de las membranas. Es posible que durante estas operaciones, el enjuagado intermedio que se realiza entre el uso del detergente y el ácido cítrico (se llevaba a cabo con agua fría) no haya removido completamente los residuos de detergente, que entonces precipitarían al contacto con el ácido. La temperatura del agua del río desciende a 1°C durante el invierno, lo que disminuyó la eficiencia de las operaciones de enjuagado.

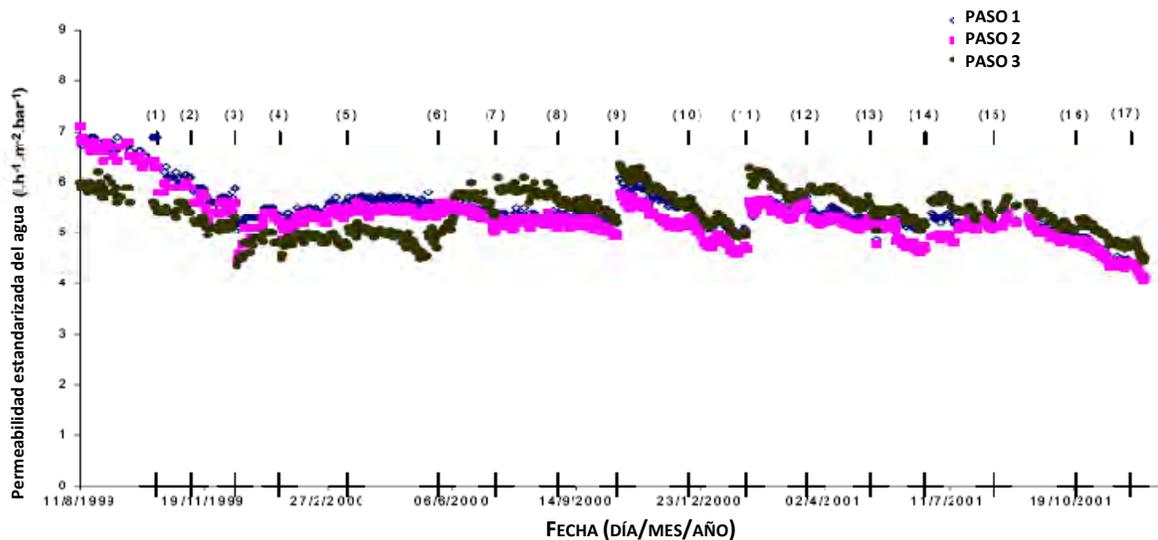


Figura 4.10. Monitoreo de la permeabilidad en los tres pasos de la línea 1 de membranas. Se indican en la parte superior las operaciones de limpieza. Tomado de (Cyna, Chagneau, Bablon, & Tanghe, 2002)

Es por esto que el procedimiento de limpieza fue optimizado en febrero de 2000, calentando a 35°C el agua para los enjuagues. La energía requerida para limpiar las membranas varía dependiendo de la temperatura del agua y puede alcanzar los 25 MWh.

4.2.1.5. Características del agua distribuida desde la introducción del proceso de nanofiltración

La nanofiltración ha probado ser una forma efectiva de reducir la materia orgánica (Figura 4.11). El promedio anual de TOC en el efluente disminuyó de 1.8 a 0.67 mg/l. Como resultado, el nivel de cloro en el efluente se redujo de 0.4 a 0,2 mg/l. Así mismo, la reducción de la materia orgánica en el agua tratada ha propiciado una estabilidad significativa en el nivel de cloro en la red de abastecimiento, además de disminuir la cantidad necesaria del químico que se inyecta en las estaciones de recloración. Igualmente, debido al proceso de nanofiltración, la operación de la planta ya no es determinada por los niveles de materia orgánica en el río.

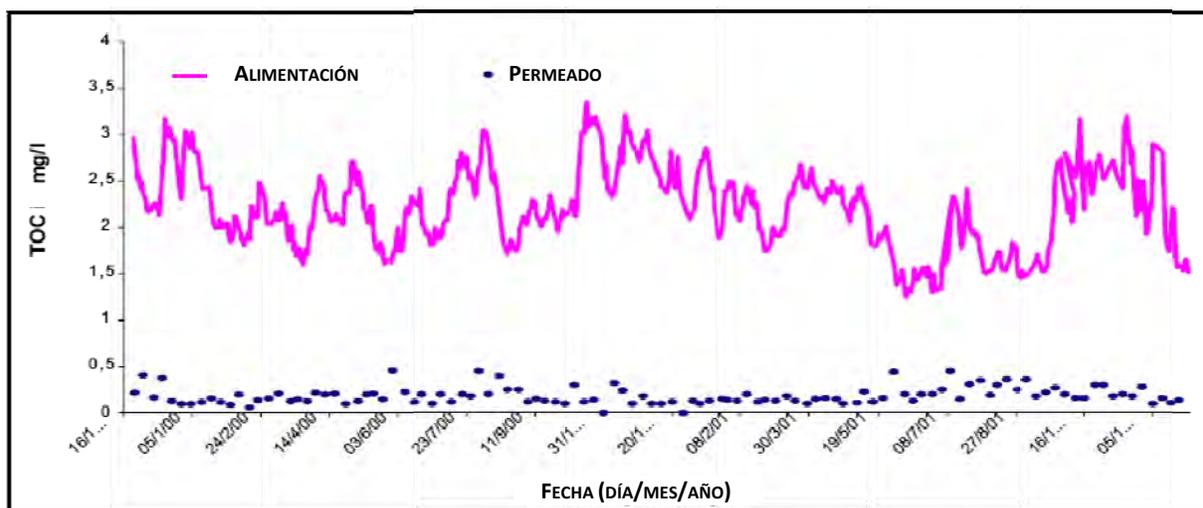


Figura 4.11. Contenido de TOC en el flujo de alimentación y en el filtrado. (Cyna, Chagneau, Bablon, & Tanghe, 2002)

En el sistema de distribución, se observaron muchos cambios durante mediciones realizadas en el año 2000 y el 2001 (Cyna, Chagneau, Bablon, & Tanghe, 2002), entre los cuales:

- ♦ Reducción del TOC y el BDOC entre un 66% y un 80%.
- ♦ Reducción de los THM en un 50 %.
- ♦ Reducción de la población viable de bacterias a una décima parte.
- ♦ Reducción de la demanda de cloro a una tercera parte.

El agua distribuida dejó de tener sabor a cloro. De acuerdo a diversas encuestas de opinión, el sabor y el hecho de que el agua es menos dura son las dos mejorías más apreciadas por los consumidores. Así mismo, la nanofiltración reduce los niveles de pesticida, logrando que en el

efluente de la planta no se haya detectado la presencia de los mismos, manteniéndolos por debajo del umbral de detección (50 ng/l).

4.2.1.6. Costo del proyecto, evaluación de la operación y costos de mantenimiento

El costo del proyecto, incluyendo la nueva planta y varias adaptaciones necesarias a la planta existente fue de aproximadamente 130 millones de euros (150 millones de dólares) (Chatila, 2003), excluyendo impuestos.

El costo de los químicos se mantuvo dentro de lo pronosticado. Los costos de electricidad fueron mucho menores que los previstos en los primeros años de operación, principalmente por 2 razones: inviernos relativamente templados en los años 2000 y 2001, y el uso de nuevas membranas. Estas condiciones dieron como resultado menor presión que la esperada en la zona de alimentación de las membranas.

La energía necesaria para bombear el agua a través de las membranas es muy variable dependiendo de la temperatura del agua: la bomba de alta presión de nanofiltración en la alimentación consume un promedio de 0.35 kWh/m³ y varía entre 0.27 en verano y 0.50 kWh/m³ en invierno.

Los costos adicionales por tratar el agua mediante NF se estimaron de manera muy general y excluyendo impuestos (Ventresque, Gisclon, Bablon, & Chagneau, 2000) en:

$$\text{Electricidad} + \text{Químicos} + \text{Mantenimiento} = 0.12 \text{ €/m}^3$$

Este costo adicional se compensa mediante el ahorro en otras áreas, por lo que no se incrementó el precio del agua a los consumidores.

5. Conclusiones y recomendaciones

Actualmente nos estamos enfrentando a una crisis mundial en la obtención de fuentes de agua potable suficientes para una demanda creciente sobre todo en las grandes ciudades. Resulta indispensable, además de cuidar el agua, estudiar y aplicar nuevas tecnologías en la obtención y tratamiento del recurso.

En países en desarrollo, la mayoría de los casos resulta imposible aplicar la OI para tratar el agua debido a su alto consumo de energía. Es por eso que la NF es una alternativa adecuada y eficiente para un amplio espectro de casos. Un aspecto que podría parecer negativo en la implementación de esta tecnología es el alto costo de inversión inicial, pero si se realiza un análisis a largo plazo, los costos de operación se reducen prácticamente a la energía utilizada en el bombeo, y el mantenimiento requerido es relativamente escaso, lo que hace, para muchos casos, un proceso muy competitivo.

El proceso de NF es relativamente nuevo y su funcionamiento y mecanismos de separación no se han comprendido en su totalidad. Existe una clara necesidad de profundizar en las investigaciones sobre este tema, con el objetivo de entender mejor los procesos fisicoquímicos, optimizar el proceso, encontrar diferentes tipos de pretratamiento cada vez más adecuados y ahorrar energía, entre otras cosas. Las publicaciones que han arrojado las investigaciones sobre el tema cada vez son más abundantes, y el incremento en aplicaciones indica que es una tecnología útil, viable y con un amplio campo de desarrollo.

La variada selectividad que ofrecen los procesos de membrana los sitúan en un lugar privilegiado en los procesos de tratamiento y potabilización del agua. La NF ofrece una ventaja importante: bajo condiciones adecuadas es posible eliminar las sustancias dañinas respetando cierta cantidad de minerales importantes para el consumo humano.

La obstrucción de las membranas es un problema clave cuya solución o soluciones deben ser investigadas de manera prioritaria. Como se menciona en el desarrollo de esta tesis, este problema es uno de los principales obstáculos para la expansión de la tecnología en cuestión, por lo que su control y disminución deben de ser una finalidad en las investigaciones.

A pesar de que la Nanofiltración es un tratamiento efectivo para eliminar tanto materia orgánica como inorgánica de las aguas, el proceso debe ser económicamente viable y ambientalmente sustentable. Es necesario buscar que el proyecto en el que se aplicará el tratamiento por NF tenga viabilidad técnica y económica.

Poco a poco han surgido membranas que operan a presiones muy bajas filtrando grandes volúmenes de agua, demostrando que con un diseño adecuado es posible minimizar el costo energético, que es uno de los principales obstáculos para la expansión de esta tecnología. Además, el incremento constante en el uso de los procesos de membrana ha originado un desarrollo enorme de esta tecnología, y con el aumento en la demanda, los precios cada vez son más accesibles.

Al ser un proceso relativamente nuevo, existen carencias importantes de datos sobre plantas de tratamiento que utilicen este proceso. Sin embargo, los casos estudio arrojan información muy valiosa sobre las diversas experiencias en el diseño, construcción y operación de las mismas, y año con año se acumulan más datos y plantas de este tipo.

La gran cantidad de proyectos híbridos de NF que se han materializado los últimos años muestra la afinidad, compatibilidad y versatilidad de esta tecnología con otras ya establecidas en el campo del tratamiento y potabilización de agua. La combinación de la tecnología de NF con las demás existentes promete mucho.

Desde un punto de vista personal, una de las mayores ventajas que ofrece un proceso de membrana de NF es la reducción o práctica eliminación de precursores de THMs en el efluente tratado. Estos compuestos tan dañinos para la salud continúan estudiándose a profundidad debido a que aún no se conocen con certidumbre todos los efectos nocivos en el organismo.

Bibliografía

Academia Mexicana de Ciencias. (2004). *El agua en México vista desde la Academia*. (B. Jiménez, & L. Marín, Edits.) México.

Aguilar, A. (2006). *Determinación del tipo de membrana óptimo para potabilizar el agua del acuífero de Tula*. México, D.F.: UNAM.

Al-Aseeri, M., Bu-Ali, Q., Haji, S., & Al-Bastaki, N. (2007). Removal of Acid Red and sodium chloride mixtures from aqueous solutions using nanofiltration. *Desalination* (206), 407-413.

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

Artuğ, G., & Hapke, J. (2006). Characterization of nanofiltration membranes by their morphology, charge and filtration performance parameters. *Desalination* (200), 178-180.

Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications* (2a ed.). John Wiley & Sons.

Bannoud, A. H., & Darwich, Y. (2007). Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination* (206), 449-456.

Boerlage, S., Kennedy, M., Dickson, M., El-Hodali, D., & Schippers, J. (2002). The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*, 197, 1-21.

Cartwright, P. (2003). Nanofiltration: When it works for the whole house. *Water Conditioning & Purification*, 45 (11), 1-3.

Chaabane, T., Taha, S., Taleb Ahmed, M., Maachi, R., & Dorange, G. (2007). Coupled model of film theory and the Nernst-Planck equation in nanofiltration. *Desalination* (206), 424-432.

Chaabane, T., Taha, S., Taleb Ahmed, M., Maachi, R., & Dorange, G. (2007). Retention modelling of the bivalent cations in crossflow nanofiltration investigation in the porous models. *Desalination* (204), 359-367.

Chapagain, A., & Hoekstra, A. (2004). *Water Footprints of Nations* (Vol. I). Delft: UNESCO-IHE.

Chatila, F. (2003). Nanofilters Convert Rising River Water into Drinking Water: French City Finds a New Source for its Citizens. *Water Conditioning & Purification*, 45 (7), 74-76.

Chen, S.-S., Taylor, J., Mulford, L., & Norris, C. (2004). Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes. *Desalination* (160), 103-111.

- CONAGUA. (2007). *Estadísticas del Agua en México*. Talleres Gráficos de México.
- Costa, A. R., & de Pinho, M. N. (2006). Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration in surface water treatment. *Desalination* (199), 73-75.
- Cuartas, B., Vincent, M. C., Álvarez, S., Alcaina, M. I., & Soriano, E. (2006). Prediction of solute rejection in nanofiltration processes using different mathematical models. *Desalination* (200), 144-145.
- Cyna, B., Chagneau, G., Bablon, G., & Tanghe, N. (2002). Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France. *Desalination* (147), 69-75.
- Del Castillo, L. F. (1997). *El Fenómeno Mágico de la Ósmosis* (2a. ed.). D.F., México: Fondo de Cultura Económica.
- García, C. (2002). *Aplicación de la Ósmosis Inversa y Nanofiltración en el Acondicionamiento de Aguas para Calderas, Tesis Doctoral*. Oviedo: Universidad de Oviedo.
- Gloukhovski, R., Oren, Y., Linder, C., & Freger, V. (2006). Preparation of novel composite NF membranes by electropolymerization on a conducting nanocomposite UF support. *Desalination* (200), 4-6.
- Gupta, V., Hwang, S.-T., Krantz, W., & Greenberg, A. (2007). Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics. *Desalination* (208), 1-18.
- Gutiérrez, S., Silva, R., & Braulio, F. (1998). Aplicación de un modelo hidrogeoquímico en el Valle del Mezquital, Hidalgo. *Gestión ambiental en el siglo XXI*, 1-10.
- Hassan, A. R., Ali, N., Abdull, N., & Ismail, A. F. (2007). A theoretical approach on membrane characterization: the deduction of fine structural details of asymmetric nanofiltration membranes. *Desalination* (206), 107-126.
- Hassan, A., Maghrabi, A. G., Al-Mobayed, A., Farooque, A., Jamaluddin, A., Green, T., y otros. (2006). Optimal high recovery energy efficient, dual nanofiltration (NF) seawater RO process. *World Water Council. World Water Forum: Local Actions for a Global Challenge*. México, D.F.
- Hernández, G., & Flores, L. (1994). Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres de los suelos del DR03. *Rev. Instituto de Geología*, 11 (1), 53-61.
- Hussain, A. A., Abashar, M. E., & Al-Mutaz, I. S. (2007). Influence of ion size on the prediction of nanofiltration membrane systems. *Desalination* (214), 150-166.
- Jimenez, B., & Chávez, A. (2004). Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: "El Mezquital Valley" case. *Water Science and Technology*, 50 (2), 269-276.

- Jiménez, B., & Landa, H. (1998). Physico-chemical and Bacteriological characterization of Wastewater from Mexico City. *Water Science Technology*, 37 (1), 1-8.
- Kavitskaya, A., Kononova, A., & Kucheruk, D. (2007). Feasibility study of selectivity forecast of nanofiltration membranes. *Desalination* (204), 380-384.
- Keller, J. (2005). *ACTIFLO®: A YEAR'S WORTH OF OPERATING EXPERIENCE FROM THE LARGEST SSO SYSTEM IN THE US*. Recuperado el 16 de marzo de 2008, de Black & Veatch Corporation, E.U.A.: <http://www.krugerus.com/lib/kruger/1/CCE0eKMU8n3LFBYAW99ftTo1.pdf>
- Khirani, S., Aim, R. B., & Manero, M.-H. (2006). Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF–MFI). *Desalination*, 191, 1-7.
- Kilduft, J., Mattaraj, S., Pieracci, J., & Belfort, G. (2000). Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter. *Desalination* (132), 133-142.
- Koros, W. J., Ma, Y. H., & Shimizu, T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes. IUPAC recommendations 1996. *Journal of Membrane Science* (120), 149-159.
- Lee, H. S., Im, S. J., Kim, J. H., Kim, H. J., Kim, J. P., & Min, B. R. (2008). Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles. *Desalination* (219), 48-56.
- Liikanen, R., Kiuru, H., Peuravuori, J., & Nyström, M. (2005). Nanofiltration flux, fouling and retention in filtering dilute model waters. *Desalination* (175), 97-109.
- Liikanen, R., Yli-Kuivila, J., Tenhunen, J., & Laukkanen, R. (2006). Cost and environmental impact of nanofiltration in treating chemically pre-treated surface water. *Desalination* (201), 58-70.
- Mackenzie, E. (2001). *Nanofiltración: la revolución del agua potable*. Recuperado el 22 de mayo de 2008, de Red de Desarrollo Sostenible de Colombia: www.rds.org.co/2002/doing-business/5.pdf
- Mänttari, M., & Nyström, M. (2000). Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, 170 (2), 257–273.
- Mänttari, M., & Nyström, M. (2006). Negative retention of organic compounds in nanofiltration. *Desalination* (199), 41-42.
- Mikulášek, P., Kopecký, V., & Kušnierik, O. (2006). Salt removal from process solutions in liquid dye production by nanofiltration. *Desalination* (200), 409-410.
- Mohammad, A. W., Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., & Ali, N. (2007). Modelling the effects of nanofiltration membrane properties on system cost assessment for desalination applications. *Desalination* (206), 215-225.
- Montgomery Watson Harza. (2005). *Water Treatment: Principles and Design* (2a. ed.). (J. Crittenden, Ed.) New Jersey: John Wiley & Sons.

- Moons, K., & Van der Bruggen, B. (2006). Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration. *Desalination* (199), 245-247.
- Muthukrishnan, M., & Guha, B. K. (2006). Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane. *Desalination* (200), 351-353.
- Myers, D. (1999). *Surfaces, Interfaces and Colloids* (2a. ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Nalco Chemical Company. (1988). *Nalco Water Handbook* (2a ed.). (F. N. Kemmer, Ed.) New York, USA: McGraw-Hill.
- Newbury, S.A. (s.f.). *Fosfonatos*. Recuperado el 30 de septiembre de 2008, de sitio Web de Newbury, S.A.: <http://www.newbury.com.ar/Paginas/Fosfonatos.htm>
- Nikolova, J., & Islam, M. (1998). Contribution of Absorbed layer Resistance to de Flux-Decline in an Ultrafiltration Process. *Journal Membrane Science* , 146, 105-111.
- Norling, P., Wood-Black, F., & Masciangioli, T. (Edits.). (2004). *Water and Sustainable Development: Opportunities for the Chemical Sciences*. Washington: Chemical Sciences Roundtable.
- NSF International/ EPA. (abril de 2002). Protocol for Equipment Verification Testing for Removal of Radioactive Chemical Contaminants. *Environmental Technology Verification Protocol* . Ann Arbor, Michigan, USA.
- NSF International/ EPA. (enero de 2004). Protocol for Equipment Verification Testing Forremoval of Synthetic Organicchemical Contaminants. *Environmental Technology Verification Protocol* . Ann Arbor, Michigan, USA.
- Orecki, A., Tomaszewska, M., Karakulski, K., & Morawski, A. (2006). Separation of ethylene glycol from model wastewater by nanofiltration. *Desalination* (200), 358-360.
- Oron, G., Gillerman, L., Buriakovsky, N., Bick, A., Gargir, M., Dolan, Y., y otros. (2008). Membrane technology for advanced wastewater reclamation for sustainable agriculture production. *Desalination* (218), 170-180.
- Pacault, S., Vallières, C., Harscoat-Schiavo, C., Favre, E., & Roizard, D. (2006). Concentration of solutes by nanofiltration in organic solvents. *Desalination* (200), 393-394.
- Palacio Martínez, L. (1999). *Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*, Tesis doctoral. Valladolid, España: Univ. de Valladolid.
- Park, N., Lee, S., Yoon, S. R., Kim, Y. H., & Cho, J. (2006). Foulants analyses for NF membranes with different feed waters: coagulation/sedimentation and sand filtration treated waters. *Desalination* (202), 231-238.

Pérez, R., Jiménez, R., Jiménez, B., & Chávez, A. (2000). ¿El agua del valle del Mezquital, fuente de abastecimiento para el Valle de México? *Ciencia y conciencia compromiso nacional con el medio ambiente: memorias técnicas*, 1-9.

Plottu-Pecheux, A., Houssais, B., Democrate, C., Gatel, D., Parron, C., & Cavard, J. (2003). Autopsies of membranes fouled on Mery-sur-Oise pilot units: many lessons for the behaviour of the water treatment plant. *Desalination* (157), 367.

Plottu-Pecheux, A., Houssais, B., Democrate, C., Gatel, D., Parron, C., & Cavard, J. (2002). Comparison of three antiscalants, as applied to the treatment of water from the River Oise. *Desalination* (145), 273–280.

Pontié, M., Thekkedath, A., Kecili, K., Habarou, H., Suty, H., & Croué, J. P. (2007). Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF, and NF processes. *Desalination* (204), 155-159.

Ramírez, W. (2006). *Consideraciones básicas y viabilidad de procesos de membranas de Ósmosis Inversa y Nanofiltración como alternativa para el tratamiento de agua en Colombia*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.

Raventós Santamaria, M. (2005). *Industria Alimentaria: Tecnologías Emergentes*. Barcelona, España: UPC.

Reiss, C. R., & Taylor, J. S. (1999). Surface water treatment using nanofiltration: pilot testing results and design considerations. *Desalination* (125), 97-112.

Richter Chemie-Technik GmbH. (08 de Marzo de 2007). *Des nanofiltres convertissent l'eau de la rivière en eau potable*. Recuperado el 23 de Abril de 2007, de Richter Downloads: <http://www.richter-ct.com>

Romero, H. (1997). Valle del Mezquital, México: estudio de caso. *PNUMA*.

Sablani, S., Goosen, M., Al-Belushi, R., & Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* (141), 269-289.

Sagle, A., & Freeman, B. (2004). Fundamentals of Membranes for Water Treatment. *The Future of Desalination in Texas, II* (363), 137-154.

Santafé, A., Gozávez, J. M., & Lora, J. (2007). Nitrate removal for ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane. *Desalination* (204), 63-71.

Sanz, J., Guerrero, L., & Ortega, J. (2005). *Reutilización de aguas residuales: Un recurso alternativo. Tratamientos de regeneración*. VEOLIA Water Systems Ibérica, Dirección Técnica.

- Sarkar, B., Venkateswralu, N., Nageswara Rao, R., Bhattacharjee, C., & Kale, V. (2007). Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation–adsorption–nanofiltration approach. *Desalination* (212), 129-140.
- Sayed, S., Tarek, S., Dijkstra, I., & Moerman, C. (2007). Optimum operation conditions of direct capillary nanofiltration for wastewater treatment. *Desalination* (214), 215-226.
- Schäfer, A., Fane, A., & Waite, T. (2005). *Nanofiltration: Principles and Applications*. Oxford, UK: Elsevier Ltd.
- Silva, A. E., Vega, E., & Martínez, P. (2004). Criterios De Selección De Procesos De Separación Por Membranas. *Memorias del XIV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental "Participación de la Sociedad en los Retos Ambientales"*. Mazatlán, Sinaloa.
- Sombekke, H., Voorhoeve, D., & Hiemstra, P. (1997). Environmental impact assessment of groundwater treatment with nanofiltration. *Desalination*, 113, 293-296.
- Sotomayor, C., López, N., & Jiménez, B. (1996). Suministro confiable de agua para consumo humano en el distrito de riego 03. *AIDIS*, 1-8.
- Straatsma, J., Bargeman, G., van der Horst, H., & Wesselingh, J. (2002). Can nanofiltration be fully predicted by a model? *Journal of Membrane Science*, 198, 273-284.
- Tanninen, J., Mänttari, M., & Nyström, M. (2006). Acid separation with nanofiltration – effect of electrolyte strength and Donnan forces. *Desalination* (199), 253-255.
- Vegas, R., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J., Álvarez, J., & Luque, S. (2006). Purification of oligosaccharides from rice husk autohydrolysis liquors by ultra- and nano-filtration. *Desalination* (199), 541-543.
- Velázquez, A. (2007). *Manejo y Tratamiento de Agua Cruda, Potabilización y Distribución*. D.F.: UNAM.
- Velázquez, A. (2007). *Manejo y Tratamiento de Agua Cruda, Potabilización y Distribución*. México, D.F.: UNAM.
- Ventresque, C., & Bablon, G. (1997). The integrated nanofiltration system of the Méry-sur-Oise surface water treatment plant (37 mgd). *Desalination* (113), 263-266.
- Ventresque, C., Gisclon, V., Bablon, G., & Chagneau, G. (2000). An outstanding feat of modern technology: the Méry-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340,000 m³/d). *Desalination* (131), 1-16.
- Villagra Di Carlo, B., Romero, A., Castro, E., & Habert, A. (2006). Síntesis y Caracterización de Membranas Poliméricas. *XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química*.

Vite, D. (2001). *Ingeniería de los Sistemas de Membrana aplicados a la desalación del agua*. México, D.F.: UNAM.

Walha, K., Amar, R. B., Quemeneur, F., & Jaouen, P. (2008). Treatment by nanofiltration and reverse osmosis of high salinity drilling water for seafood washing and processing. *Desalination* (219), 231-239.

Xia, S., Dong, B., Zhang, Q., Xu, B., Gao, N., & Causseranda, C. (2007). Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination* (204), 374-379.

Yáñez Fernández, J., Salazar Montoya, J., & Chaires, L. (2002). Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Avance y perspectiva*, 21, 313-319.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S., Wert, E., & Yoon, J. (2006). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* (202), 16-23.