



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**EFFECTO DE LOS CAMBIOS DE PRESIÓN SOBRE LA
POLARIZACIÓN Y DEPOSICIÓN DE PARTICULAS EN
UN SISTEMA DE ULTRAFILTRACIÓN.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A :

EDUARDO VEGA GONZÁLEZ

TUTOR:

DR. PEDRO MARTÍNEZ PEREDA

CIUDAD UNIVERSITARIA, 2008





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. ITURBE ARGÜELLES ROSARIO
Secretario: DR. CARMONA PAREDES RAFAEL BERNARDO
1er. Vocal: DR. MARTÍNEZ PEREDA PEDRO
1er. Suplente: DRA. FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ GEORGINA
2do. Suplente: DR. FUENTES MARILES OSCAR

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR PEDRO MARTÍNEZ PEREDA

Agradezco a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por haberme brindado la oportunidad del disfrute de una beca. Gracias a este apoyo, pude centrar mi atención al estudio y desarrollo de esta tesis.

Considero que es un honor el haber sido distinguido como becario del “Programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado” de nuestra Máxima Casa de Estudios

Le dedico esta tesis a:

Ana Elísa,

Mi amada compañera y cómplice en todos los actos de mi vida

Guillermo Roberto y Rosario de los Ángeles

*Porque su cariño y apoyo me han acompañado siempre.
Ustedes son mi fuente de inspiración, coraje y templanza.*

A la memoria del profesor José Luis Sánchez Bribiesca

Agradecido por sus atentas palabras y sabios consejos

Sinceramente agradezco a:

Dr. Pedro Martínez Pereda

Quien con paciencia y esmero siempre me ha inculcado amor por el estudio y la enseñanza

Dra. Rosario Iturbe Argüelles

Por su afectuosa orientación en la vida y su seguimiento y atención en la tesis.

Dra. Blanca Elena Jiménez Cisneros.

Quien me enseñó que, con trabajo y dedicación, siempre es posible ampliar horizontes.

Dr. José Luis Fernández Zayas

Quien me brindó desinteresadamente el estímulo y apoyo para perseguir mis sueños.

Dr. Enrique César y la Maestra Alba B. Vázquez

Quienes me motivaron a seguir adelante con el ejemplo y sus palabras de aliento.

A mis Padres

Ing. Roberto Vega y la Sra. Rosario González.

Gracias por su amor, sacrificios y ejemplo de tenacidad y perseverancia.

A mis Hermanos

Roberto, Vicky, Susana, Marcela y Rubén

A todos les manifiesto mi más profundo respeto y admiración, son el mejor ejemplo de Orgullo, Carácter y Tesón. Gracias por su comprensión y apoyo

A la Sra. Ángela Martínez Vda. de Silva

Mi gratitud eterna, porque de usted he recibido siempre amor, confianza y respeto.

Mi admiración, porque en todos sus actos, le distinguen el amor, la humildad y el servicio

INDICE

RESUMEN

1.	INTRODUCCIÓN	
1.1	Objetivos	5
	1.1.1 <i>Objetivo general</i>	5
	1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	5
1.2	Hipótesis	6
1.3	Alcances y limitaciones	6
1.4	Estructura del Trabajo	7
2.	PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA	8
2.1	Los procesos de membrana	10
2.2	Usos y aplicaciones de la Ultrafiltración	16
2.3	Teorías y Modelos de la Ultrafiltración	18
	2.3.1 <i>Modelo de flujo volumétrico de Kadeem-Katchalky</i>	18
	2.3.2 <i>Ley de Poiseuille</i>	21
	2.3.3 <i>El flujo osmótico y sus efectos en Ultrafiltración</i>	24

3.	MECANISMOS DE SATURACIÓN DE MEMBRANAS	29
3.1	Concentración de Polarización.	30
3.1.1	<i>Modelo “Gel de Polarización”</i>	31
3.1.2	<i>Modelo basado en factores de resistencia al flujo.</i>	35
3.2	Ensuciamiento de membranas por precipitación de compuestos iónicos	38
3.3	Ensuciamiento de membranas por adsorción de iones y coloides	41
3.4	Efecto de la carga de repulsión y selectividad de las membranas.	44
4.	PREVENCIÓN DEL ENSUCIAMIENTO Y LIMPIEZA DE MEMBRANAS	46
4.1	Operación en flujo cruzado	46
4.2	Optimización de las condiciones de operación	48
4.2.1.	<i>Acondicionamiento químico de las soluciones</i>	48
4.2.2	<i>Valores recomendados de los parámetros de control.</i>	50
4.3	Prevención del ensuciamiento mediante pretratamiento	51
4.3.1	<i>Remoción de sólidos suspendidos y sustancias coloidales</i>	51
4.3.2	<i>Remoción de iones</i>	54

4.4	Inducción de cambios en la superficie de las membranas.	56
4.4.1	<i>Uso de surfactantes y grupos químicos.</i>	57
4.4.2	<i>Recubrimiento de membranas</i>	58
4.4.3	<i>Inserción de monómeros y polímeros en membranas</i>	59
4.5	Diseños que promueven la generación de turbulencias	60
4.5.1	<i>Espaciadores en zigzag</i>	61
4.5.2	<i>Sistema de ultrafiltración de partículas fluidizadas</i>	62
4.5.3	<i>Generación de vórtices mediante flujo en espiral</i>	63
4.5.4	<i>Agitación promovida por la inyección de gas.</i>	63
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	66
5.1	Materiales y equipo	67
5.1.1	<i>Unidad experimental de ultrafiltración de flujo cruzado</i>	67
5.1.2	<i>Características de membranas</i>	70
5.2	Método experimental	71
5.2.1.	<i>Diseño del experimento</i>	71
5.2.2	<i>Preparación de la solución de polietilenglicol</i>	72
5.2.3	<i>Protocolo de filtración</i>	73
5.2.4	<i>Medición de la concentración de polarización</i>	74

6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
6.1	Curva característica de saturación del agua destilada.	78
6.2	Función de flujo de permeado utilizando una disolución de polietilenglicol.	80
6.3	Modificación de la función del desempeño debida al cambio de presión.	82
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	89
7.1	Conclusiones.	89
7.2	Recomendaciones.	91

NOTACIÓN

REFERENCIAS

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1	CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS DE MEMBRANA	14
TABLA 2.2	CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA	15
TABLA 2.3	FLUJOS CALCULADOS CON BASE EN LA CONSTANTE DE TAYLOR	19
TABLA 2.4	COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA DE MEMBRANAS COMERCIALES	20
TABLA 3.1	CARACTERÍSTICA DE HIDROFOBICIDAD DE MEMBRANAS	44
TABLA 3.2.	TENSIÓN SUPERFICIAL DE ALGUNOS POLÍMEROS EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE FILTRACIÓN.	45
TABLA 4.1	BENEFICIOS EN LA OPERACIÓN CON ALTO pH	49
TABLA 5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MEMBRANAS	70
TABLA 6.1	RESULTADOS DE LA ULTRAFILTRACIÓN DE AGUA DESTILADA	85
TABLA 6.2	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ULTRAFILTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE POLIETILENGLICOL AL 0.2%	86
TABLA 6.3	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ULTRAFILTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE POLIETILENGLICOL APLICANDO PULSACIONES DE PRESIÓN	87
TABLA 6.4	EFFECTO DE LOS CAMBIOS DE PRESIÓN EN LOS FACTORES QUE Oponen RESISTENCIA AL FLUJO DEBIDOS A LA CONCENTRACIÓN DE POLARIZACIÓN Y A LA FORMACIÓN DE GEL	88

INDICE DE FIGURAS

FIG. 2.1	<i>Tendencia del consumo de energía de las Tecnologías de Membrana.</i>	9
FIG. 2.2	<i>Intervalos de aplicación de los Procesos de Membrana</i>	11
FIG. 2.3	<i>Fenómeno Osmótico y proceso de Ósmosis Inversa</i>	13
FIG. 2.4	<i>Principios de Operación de los Procesos de Membranas</i>	14
FIG. 2.5	<i>Apariencia de una Membrana de Osmosis Inversa, 8000x.</i>	23
FIG. 2.6	<i>Imagen de los poros de una membrana de Ultrafiltración de 0.2μm.</i>	23
FIG. 2.6	<i>Trayectorias de Flujo en Función de Diferentes Condiciones de Presión</i>	27
FIG. 3.1	<i>Diagrama del fenómeno de concentración de polarización en ultrafiltración (adaptado de Noordman et al, 2002)</i>	33
FIG. 3.2	<i>Presión osmótica alcanzada en la separación por membranas de disoluciones acuosas con solutos de diferente peso molecular</i>	36
FIG. 3.3	<i>Formas comunes de crecimiento de cristales en membranas (adaptado de Sangho, 2000)</i>	40
FIG.3.4	<i>Mecanismos de ensuciamiento de membranas (adaptado de Bourgeois, 2001)</i>	43
FIG. 4.1	<i>Declinación del flujo de permeado observado en sistemas de ultrafiltración durante la secuencia de ciclos de operación y limpieza (adaptado de Sablani et al., 2001).</i>	47
FIG. 4.2	<i>Acondicionamiento del influente de una unidad de membranas mediante un sistema de flotación (adaptado de Jennings,1975).</i>	52
FIG. 4.3	<i>Prefiltración de un efluente biológico para disminuir el ensuciamiento de membranas (adaptado de Bourgeois et al., 2001).</i>	53
FIG. 4.4	<i>Sistema de membranas que integra una unidad de intercambio de cationes (adaptado de Grimme,1973).</i>	56
FIG. 4.5	<i>Recubrimiento de la superficie de una membrana por adsorción de polímeros (adaptado de Nguyen et al.,2004).</i>	59

FIG. 4.6	<i>Módulo convencional de membranas enrolladas (adaptado de Wagner 2001).</i>	61
FIG. 4.7	<i>Espaciador de alimentación en Zigzag de módulos de membranas enrolladas (adaptado de Schwinge et al.,2000).</i>	62
FIG. 4.8	<i>Sistema de ultrafiltración de Partículas fluidizadas (adaptado de Noordman et al, 2002)</i>	64
FIG. 4.9	<i>Sistema de ultrafiltración de flujo en espiral (adaptado de Costigan, et al, , 2002).</i>	65
FIG. 4.10	<i>Diagrama de flujo de un sistema de inyección de gas (adaptado de Um, et al., 2001).</i>	65
FIG. 5.1	<i>a) al introducir aire comprimido el pistón se desplaza y ocupa una parte del volumen de la cámara de concentrado. Esta es la condición normal de operación del sistema. b) cuando la presión en la cámara de concentrado se incrementa debido a la acumulación de solutos, se expulsa aire, permitiendo que el pistón se retraiga y modifique los patrones de flujo.</i>	68
FIG. 5.2	<i>Diagrama de flujo del sistema experimental de Ultrafiltración (escala laboratorio).</i>	69
FIG. 5.3	<i>Estructura microscópica de la membrana de ultrafiltración (Fuente; Millipore)</i>	70
FIG. 6.1	<i>Gráfica de flujo de permeado de agua destilada como una función del tiempo de operación.</i>	79
FIG. 6.2	<i>Flujos de permeado de agua destilada (H₂O) y de la disolución de polietilenglicol (PEG).</i>	81
FIG. 6.3	<i>Flujos de permeado de la disolución de polietilenglicol en condiciones de operación normal (PEG) y al aplicar pulsaciones de presión (presión/PEG).</i>	82
FIG. 6.4	<i>Efecto del tratamiento experimental (P-PEG) evaluado mediante los factores de resistencia al flujo (R_C y R_L) derivados de la acumulación de macromoléculas y del encostrado sobre la superficie de la membrana.</i>	83

Resumen

Se evaluó el efecto de mezclado, que se produce al modificar la presión en la cámara de concentrado de una unidad de ultrafiltración, sobre la concentración de polarización y deposición de partículas en membranas hidrofílicas. Para el propósito se compararon las funciones de concentración de polarización del filtrado de agua destilada y una disolución de polietilenglicol al 0.2%, obtenidas mediante un modelo numérico derivado de la ecuación general de filtración. Los resultados de los experimentos demuestran que al efectuar cambios de presión en la cámara de concentrado se logra la inducción de turbulencias que modifican los patrones de flujo favoreciendo la dispersión de las partículas aglutinadas en la proximidad de la membrana. Con esta metodología de operación se disminuye el efecto de la concentración de polarización de macromoléculas, hasta un nivel equiparable al medido en la ultrafiltración de agua destilada, con membranas hidrofílicas.

Abstract

Mixing upon the polarization concentration and deposition of particle on cellulose hydrophilic membrane due to the pressure changes into the ultra-filtration unity's concentrated chamber, was studied. For this purpose, it was perceived the polarization concentration function of the distilled water filtrate regarding to a 0.2% polyethylene glycol solution employing a numerical model based in the filtration general principle. The experimental results have been showed that the pressure changes upon the concentrated chamber, modify the flow patterns favoring the dispersion of the particles the membrane. With this procedure, the polarization concentration can be reduced until a similar level to the one of the distilled water in the ultrafiltration.

Key words: Ultrafiltration, polarization concentration, cellulose hydrophilic membrane, fouling, pressure.

1. INTRODUCCIÓN

La ultrafiltración es una operación unitaria usada para separar de un fluido a las partículas o compuestos de peso molecular mayor a los 1.3288×10^{-23} kg. (8 000 Daltons), mediante su retención por medio de una barrera física, la membrana. Esta operación pertenece a las tecnologías de separación por membrana que emplean la presión como fuerza impulsora.

En este tipo de sistemas de separación, el diámetro de poro es la variable que determina la cantidad de presión que se requiere aplicar para iniciar el permeado. También de la magnitud del diámetro depende la ocurrencia del fenómeno de la presión osmótica, así como, el tipo de compuestos que se pueden separar.

En la ultrafiltración se utilizan membranas con diámetros de poro que se encuentran en el intervalo de 10^{-2} hasta un micrómetro. Dado estos tamaños de poro, el flujo no se afecta por el fenómeno de la presión osmótica, por ello y por una menor reducción del área transversal al flujo, las presiones utilizadas se encuentran en el intervalo de 50 a 200 kPa (Crozes *et al.* 1997; Paris *et al.* 2002).

En contraste, la ósmosis inversa y la nanofiltración se caracterizan por emplear membranas con diámetros de poro en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} micrómetros, correspondientes al tamaño de los iones inorgánicos, y por tanto, se les aplica principalmente a la desalinización.

Debido al reducido tamaño de poros de las membranas se presenta el fenómeno de la presión osmótica, por lo que la presión requerida debe ser superior al valor de la presión osmótica de la solución a filtrar y a la fuerza de fricción resultante de la reducción del área transversal al flujo. Las presiones aplicables en estos procesos son apreciablemente mayores y van de 1000 a 10 000 kPa (Skelton y Skerratt 1999; Taylor 1987)

La ultrafiltración se emplea en una variedad de tratamientos de agua y aguas residuales, tanto en sistemas municipales como industriales. Principalmente es útil para separar macromoléculas, que incluyen virus, bacterias, almidones, proteínas, arcillas y pigmentos. Schafer *et al.* (2001), encontraron que la adición de reactivo coagulante previo a la ultrafiltración mejora la remoción de materia orgánica natural a niveles comparables con los alcanzados con la nanofiltración.

En la ultrafiltración como en la ósmosis inversa, la retención de partículas por la membrana forma una capa que obstruye el flujo del permeado, fenómeno conocido como concentración de polarización. Sin embargo, en la ultrafiltración la polarización suele ser más severa debido a que las constantes de difusión de las macromoléculas es de 2 a 3 órdenes de magnitud menores que los de los iones de las aguas salinas que se remueven en ósmosis inversa (Weber 1972).

La concentración de polarización tradicionalmente era disminuida, en los procesos de ultrafiltración, mediante la operación de alimentación a altas velocidades en paralelo a la superficie de la membrana (*flow-cross*), lo que produce el incremento de la presión, en la cámara de concentrado (Weber 1972; Crozes *et al.* 1997; Nikolova e Islam, 1998; Chen, *et al.* 1997; Bourgeois, Darby y Tchobanoglous 2001).

El ensuciamiento es parcialmente reversible aplicando retrolavados, es decir, inyectando agua o aire en sentido inverso al del flujo de permeado, con el cual se remueve la materia acumulada. Después de un retrolavado la membrana recupera la mayor parte de su permeabilidad y el flujo declinado se incrementa. La frecuencia y duración del retrolavado son ajustados en función de la

calidad del agua cruda. Sin embargo, después de varios ciclos de operación el ensuciamiento de la membrana no es revertido por simples procedimientos hidráulicos o neumáticos (Crozes *et al.* 1997).

La saturación, o colmatado, de las membranas es el factor que más limita su uso (Freeman 1988; Skelton 1999, Sangho *et al.* 2000). Éste es un fenómeno físico que tiene su origen en la presencia de impurezas de tamaño y forma semejante a la de los poros de la membrana. Estas partículas, debido a su tamaño, no pasan por los poros y se van acumulando en la proximidad de la membrana, incrementando con el tiempo la oportunidad de obstruirlos (Bourgeois, Darby y Tchobanoglous 2001).

Con base en lo anterior se puede establecer que el problema funcional de los procesos de membrana lo constituye la acumulación de impurezas en su superficie (Aptel y Buckley, 1998). Partiendo de esta premisa, el funcionamiento de las operaciones de membrana se puede optimizar mediante cambios en el diseño que permitan la inducción de turbulencias que modifiquen los patrones de flujo para que se dispersen las partículas aglutinadas en la proximidad de la membrana en el volumen global de la cámara de concentrado, es decir, se disminuye la concentración de polarización (Costigan *et al.* 2002, Noordman *et al.* 2002).

La hipótesis propuesta en este trabajo, plantea que es posible inducir cambios en los patrones de flujo al modificar sistemáticamente la presión. Esta hipótesis se sustenta en las teorías y postulados de A. J. Staverman (citado por Del Castillo 1986), los cuales posibilitan demostrar matemáticamente que el flujo volumétrico se establece debido a un gradiente de presiones y su sentido lo define el signo de su magnitud. Por tanto, es factible que una unidad de separación por membrana funcione “*retrolavándose*” automáticamente, si ésta se diseña y fabrica con la capacidad de modificar la presión de las cámaras de concentrado (P_1) y permeado (P_2), de manera tal que los cambios permitan alternar el signo del gradiente de presión.

En el presente trabajo, mediante la declinación o recuperación en el flujo de permeado, se evaluará el efecto de la variación de la presión en la disminución de los fenómenos de concentración de polarización y depósito de partículas en las membranas. Del mismo modo, que en todos los trabajos referidos por Sablanie *et al.* (2001), en su revisión de los estudios de concentración de polarización en ultrafiltración y ósmosis inversa, se emplea la variación del flujo como el signo de la presencia del fenómeno de concentración de polarización.

Para probar la hipótesis anterior se diseñó y construyó una unidad experimental de ultrafiltración, con la capacidad de modificar la presión en la cámara de concentrado, sin la necesidad de incrementar la alimentación o reducir el caudal del concentrado y así poder evaluar el efecto de los cambios de presión sobre la concentración de polarización y deposición de partículas. Para tal efecto, se resolvió utilizar una solución estándar de polietilenglicol al 0.2% y analizar su función de concentración en comparación con la función estándar de concentración del agua destilada filtrando en membranas hidrofílica de 0.45 μm mediante el método tradicional y con el tratamiento de cambios de presión.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo general*

Evaluar el efecto de los cambios de presión sobre la concentración de polarización y deposición de partículas en membranas hidrofílicas empleando un sistema experimental de ultrafiltración.

1.1.2 *Objetivos específicos*

1. Distinguir el efecto de ensuciamiento ocasionado por adsorción y precipitación de compuestos iónicos, mediante la obtención de la curva característica de saturación de membranas hidrofílicas con agua destilada.
2. Determinar la función de concentración de polarización y deposición en el sistema de las membranas hidrofílicas utilizando una disolución de polietilenglicol, bajo la condición de operación de ultrafiltración a flujo cruzado.
3. Analizar el efecto de los cambios de presión con respecto a las funciones de concentración de polarización y por adsorción y precipitación de compuestos iónicos obtenidas con agua destilada y con la disolución de polietilenglicol, en el sistema de ultrafiltración de membranas hidrofílicas.

1.2 Hipótesis

El prototipo basará sus cualidades funcionales en la siguiente hipótesis:

Las variaciones de presión en el módulo de ultrafiltración inducirán turbulencias y cambios en la dirección del fluido reduciendo la concentración de polarización que saturan a la membrana.

1.3 Alcances y limitaciones.

1. El dispositivo experimental utilizó membranas hidrofílicas comerciales fabricadas de mezclas de acetato de celulosa, ésteres de celulosa y nitratos de celulosa, con diámetro de poro de 0.45 μm .
2. El agua destilada se preparó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, manteniendo una conductividad eléctrica menor o igual a 150 μmhos y la solución de polietilenglicol se preparó al 0.2%.
3. El efecto de la variación de la presión en la disminución de los fenómenos de concentración de polarización y depósito de partículas en las membranas se evaluó mediante la declinación o recuperación en el flujo de permeado, utilizando un procedimiento desarrollado para distinguir las diferentes resistencias al flujo.

1.4 Estructura del Trabajo

En los capítulos 2 a 4, se presenta una recopilación y análisis de la información científica y patentes editadas sobre la materia, a fin de comprender los principios del funcionamiento de los sistemas de membrana, los fenómenos involucrados en el ensuciamiento y en los procesos de limpieza de membranas y para distinguir similitudes y divergencias sobre diseño que permitan, sustentar apropiadamente las aportaciones del desarrollo que se propone y establecer el nivel de innovación del aporte propuesto.

Posteriormente, en el capítulo 5 se presenta la metodología de pruebas físicas, que contiene el diseño del modelo de ultrafiltración, a escala laboratorio, así como la descripción de los métodos analíticos, los ensayos del modelo y los parámetros de control y evaluación. También en éste capítulo, se presentan los fundamentos del procedimiento analítico que permite distinguir la resistencia al flujo ocasionada por la membrana, de la resistencia ocasionada por la concentración de polarización y la resistencia debida a la deposición de compuestos iónicos.

Finalmente, en los capítulos 6 a 7 se presenta el análisis y discusión de resultados y las conclusiones y recomendaciones, considerando los 3 tipos de ensayos, con agua destilada el primero, con la solución de polietilenglicol en operación convencional de flujo cruzado y, finalmente, con el sistema de tratamiento que opera aplicando cambios de presión en la cámara de concentrado.

2. PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA

En el año de 1959, en Sudáfrica se construyó la primera “*Gran planta*” de desalación por procesos de membrana. Este importante logro, impulsó la investigación y el desarrollo de membranas sintéticas asimétricas y de las tecnologías de separación por membrana (Botha 1992). Las membranas son delgadas películas de compuestos orgánicos, o inorgánicos, capaces de separar los componentes de un fluido, en función de sus propiedades físico-químicas, cuando se aplica una fuerza directora a través de la misma.

Los sistemas de separación por membrana se han aplicado en la industria a fin de separar, concentrar o purificar componentes de proceso. En el campo de la ingeniería ambiental se les ha aplicado al manejo y disposición de residuos peligrosos (Freeman 1988); también se han empleado en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (Peters 1999); en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales para su reutilización (Skelton y Skerratt 1999; Bourgeois, Darby y Tchobanoglous 2001; Ernst *et al.* 2000), y de manera importante, en la potabilización del agua de fuentes de abastecimiento contaminadas, como es el caso de la parte oriente del acuífero que abastece a la zona metropolitana del Valle de México.

De acuerdo con Cross (1992), el empleo de membranas para tratamiento de agua crece a una tasa del 15% al año, mientras que los sistemas de desalación para suministros municipales de agua potable con base en destilación han decrecido del 68 al 56%. El cambio en la preferencia de uso de los procesos de separación por membrana, supone que esta será una de las alternativas

tecnológicas con base en la cual se habrá de abatir la escasez de agua en el mundo. Aptel & Buckley (1998), señalan que la capacidad instalada y en operación de desalación mundial por procesos de membrana es de aproximadamente 6.25 millones de metros cúbicos por día.

En la gráfica que muestra la figura 2.1, se puede apreciar la tendencia que los consumos de energía han presentado durante los últimos 40 años de desarrollo de las tecnologías de separación por membrana, en el permeado de agua de mar. De acuerdo con la proyección de esta tendencia, en el transcurso de la presente década se alcanzará el máximo desarrollo energético de estos sistemas. Actualmente, la eficiencia del proceso se sitúa a solo 2.25 kW h⁻¹ de la frontera termodinámica, considerada como en el punto en que la presión del sistema es igual a la presión osmótica del agua de mar a 25°C.

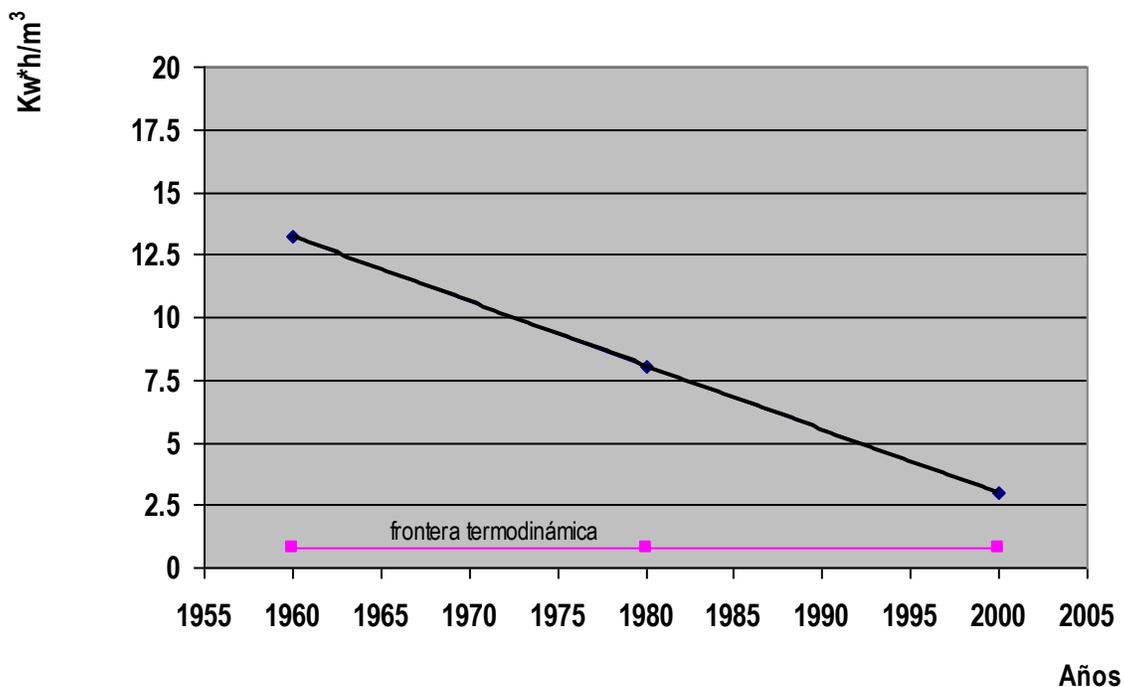


FIG. 2.1 Tendencia del consumo de energía de las Tecnologías de Membrana, elaborado con base en Weber (1971) y Wagner (2001).

El interés de gobiernos e instituciones en la investigación y desarrollo de esta tecnología, en lugar de la congelación o la destilación para desalinizar agua, se basa en el reconocimiento de su bajo requerimiento de energía. Mientras que para permear, un metro cúbico de agua de mar se requiere de un gasto de energía 0.76 kW h^{-1} , la congelación consume 92 y la destilación 667 kW h^{-1} , desde el punto de vista energético.

La gran aceptación de los procesos de membrana obedece a las innovaciones tecnológicas que han permitido la producción de sistemas compactos, de bajo costo energético. Los sistemas basan sus diseños en la intención de proveer máxima superficie de intercambio por unidad de volumen.

2.1 Los procesos de membrana

Los procesos de membrana han sido descritos en distintos libros de texto sobre tratamiento de agua (Nalco 1988; Weber 1972; Reynolds 1977; Aptel 1998). En un sentido amplio, una membrana puede ser definida como una barrera al flujo de materia en suspensión, partículas coloidales o especies disueltas en cualquier solvente. En este capítulo, se definen los principios en los que se basa el funcionamiento de los procesos de membrana, en particular, aquellos procesos en los que la fuerza conductora es la presión, por lo cual, no se explican en este texto, procesos como la electrodiálisis.

Para que la membrana actúe como un dispositivo útil de separación, debe transportar algunas moléculas más rápidamente que otras. Los principales mecanismos de separación por procesos de membrana son la difusión, la exclusión por tamaño (tamizado) y la carga de repulsión.

Los procesos de membrana que se aplican con mayor frecuencia al tratamiento de agua potable y de las aguas residuales son la Ósmosis Inversa, a la que es común que se le designa como RO por sus siglas del idioma inglés, la electrodiálisis (ED), la Ultrafiltración (UF) la Nanofiltración (NF) y

la Microfiltración (MF). Los intervalos de tamaño aplicables y los principales medios de separación por procesos de membrana se muestran en la figura. 2.2

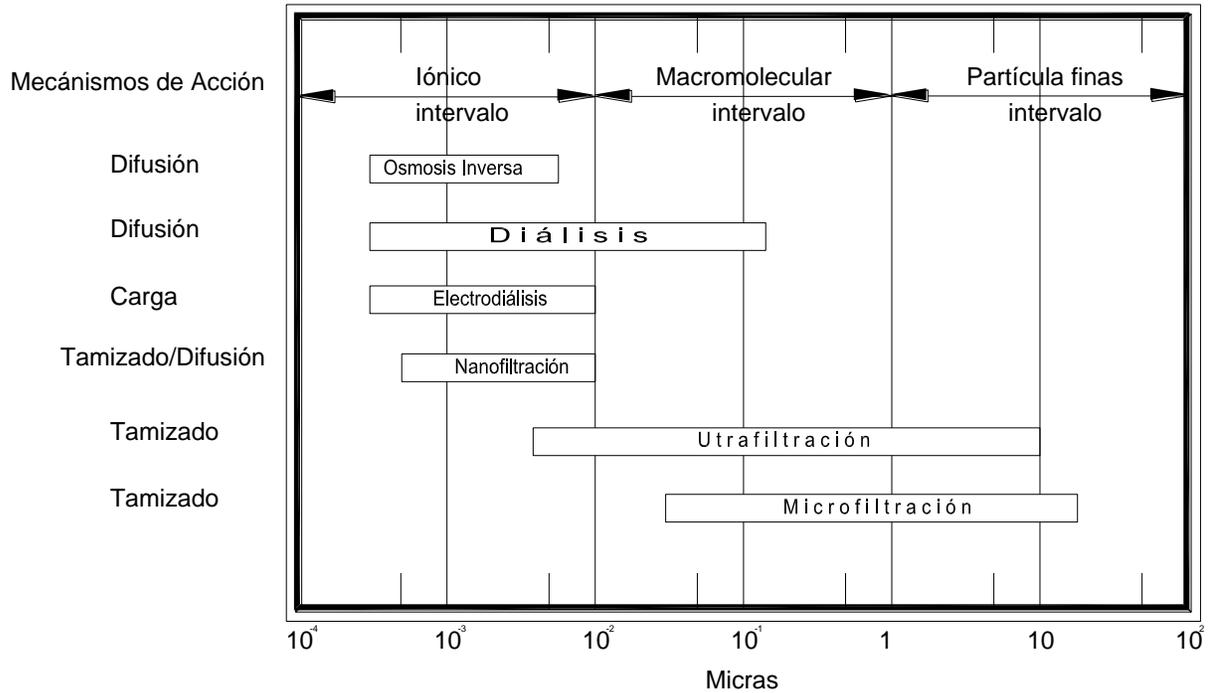


FIG. 2.2 Intervalos de aplicación de los Procesos de Membrana, con base en Aptel y Buckley (1998).

Ander y Sonnessa (1973), comentan que, en 1748, Abbé Nollet observó por primera vez el fenómeno de la Ósmosis. Nollet señaló, que cuando una solución de alcohol y agua estaba separada por una vejiga animal y se colocaba en agua pura, el agua atravesaba la vejiga para entrar a la solución de alcohol, pero el alcohol no podía pasar al agua. A este paso de un disolvente a través de una membrana, para unirse a una solución, se le llama Ósmosis.

Por otra parte, Del Castillo (1986), atribuye al químico británico Thomas Graham (1805-1869), el descubrimiento del fenómeno de la Ósmosis. Graham postuló y realizó los experimentos que mostraron la difusión de solutos, sin embargo, la formalización matemática, la expresó el fisiólogo alemán Adolf Eugen Fick, (1829-1901).

La Ley Fick manifiesta que la presencia de un flujo de difusión se debe a una diferencia de concentraciones, de tal manera que las dos cantidades son directamente proporcionales, y la constante de proporcionalidad es una cantidad que depende de la naturaleza de las sustancias empleadas (Del Castillo 1986).

A la filtración por medio de membranas se le ha denominado, Ósmosis Inversa. Esto es debido al aparente comportamiento opuesto entre estos fenómenos. Cuando en la filtración se pasa una solución a través de una membrana, los solutos son retenidos debido a que el diámetro de sus moléculas es mayor al del tamaño de los poros de la membrana, mientras que el solvente por ser de menor diámetro, como es el caso de la molécula de agua, logra pasar a través de esta. Así, en la filtración, el flujo preferente es de solvente. En este caso, la presencia de un flujo de solvente se debe a una diferencia de presiones, de manera análoga a la Ósmosis, en donde el flujo de difusión depende del valor de la diferencia de concentraciones, potencial químico. Sin embargo, en filtración, la cantidad de flujo depende de la cantidad del gradiente de presiones, y la constante de proporcionalidad es una cantidad que depende de la diferencia de tamaño entre la molécula del solvente y el poro de la membrana (Taylor, 1989).

Como puede apreciarse, la filtración en membranas es un proceso análogo al de la Osmosis, y por supuesto, de ningún modo puede ser considerado como lo contrario de la Ósmosis, o la Ósmosis Inversa. No obstante hecha esta aclaración, en este trabajo se respetará el nombre que por uso general se le ha otorgado a la filtración por membranas. En la figura. 2.3 se muestran los diagramas que presentan las principales diferencias entre la Ósmosis y la Ósmosis Inversa.

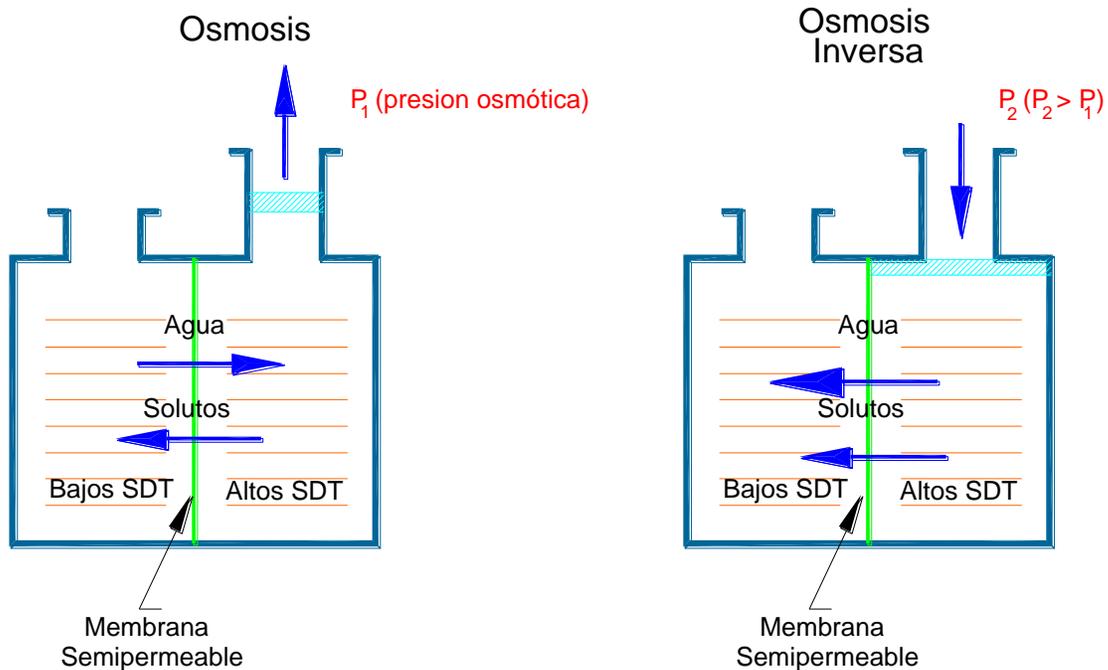


FIG. 2.3 Fenómeno Osmótico y proceso de Ósmosis Inversa, Fuente: Aptel y Buckley (1998).

Todos los procesos de membrana tienen un sitio por el cual se ingresa una corriente y dos sitios de salida, a excepción de la microfiltración (MF) la cual puede tener solo un sitio de salida. Al agua que entra al proceso se le ha denominado como “agua de alimentación”, la que pasa a través de la membrana se le designa como “permeado” y al flujo de agua que no pasa a través de la membrana y que va acumulando solutos se le nombra apropiadamente “concentrado”.

Los flujos referidos se muestran en la figura. 2.4. Por otra parte, en la Tabla 2.1 se enumeran las características típicas de operación de los principales procesos de membranas.

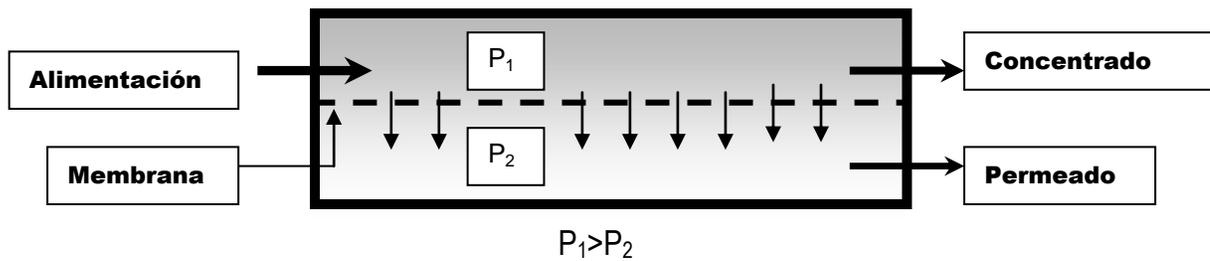


FIG. 2.4 Principios de Operación de los Procesos de Membranas

TABLA 2.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS DE MEMBRANA

	Microfiltración (MF)	Ultrafiltración (UF)	Nanofiltración (NF)	Ósmosis Inversa (OI)
Presión (kPa)	100-400	200-700	1,000-4,000	1,500-10,000
Tamaño poro (μ)	0.15-25	0.004- 10	0.0006—0.01	0.0004-0.007

Fuente: Con base en Skelton & Skerratt (1999) y Taylor (1989)

De acuerdo con Taylor (1989), los costos de utilización de los procesos de membrana se incrementan en función de la disminución del tamaño del soluto por remover. El intervalo iónico, referido en la figura. 2.2, corresponde a los solutos presentes en la mayoría de las fuentes para el abastecimiento de agua potable tales como el sodio, cloro, cromo, dureza total, los sólidos disueltos y los precursores más pequeños de los trihalometanos. El intervalo macromolecular comprende a las partículas coloidales (bacterias, virus y las que imparten color). En el intervalo de partículas finas se incluyen los sólidos en suspensión que imparten turbiedad al agua y los quistes. En la Tabla 2.2 se presenta la clasificación por tipo de contaminante y el proceso más apropiado para su remoción, desde el punto de vista costo beneficio.

TABLA 2.2 CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA

CONTAMINANTE		Intervalo Aplicable (Micras)		
		Iónico (10^{-4} a 10^{-2})	Macromolecular (10^{-2} a 1)	Fino (1 a 10^2)
		Osmosis Inversa	Ultrafiltración	Micro- filtración
Biológico	Virus		X	
	Bacterias		X	
	Helmintos			X
	Algas			X
	Protozoarios			X
	Hongos			X
Inorgánicos	Metales	X		
	Cloruros	X		
	Fluoruros	X		
	Sulfatos	X		
	Nitratos	X		
Orgánicos	Contaminantes Prioritarios	X		
	Surfactantes		X	
	Precursores THM	X		
	Radio- nucleótidos	X		
Partículas	Turbiedad		X	X
	Sólidos Suspendidos		X	X
	Totales			
Otros	Color		X	
	Sólidos Disueltos	X		
	Totales			

Fuente: Taylor *et al*, 1989.

Otra forma de aplicar el criterio de intervalo de partícula la establecen Schäfer *et al.* (1998), como el criterio de rechazo de iones, de forma tal que la Micro y Ultrafiltración presentan rechazo cero, es decir, permiten el paso de iones por sus membranas, la Nanofiltración es selectiva entre iones mono y multivalentes y la Ósmosis Inversa presenta rechazo de iones “completo”.

2.2 Usos y aplicaciones de la Ultrafiltración

La capacidad de un tipo de proceso de membrana para remover alguno de los contaminantes antes señalados puede inferirse mediante el empleo de la tabla 2.1 “Características de los sistemas de membrana”, la tabla 2.2 “Capacidad de remoción de contaminantes de los procesos de membrana” y con ayuda de la figura 2.2 “Intervalos de aplicación de los Procesos de Membrana”. Hipotéticamente, con cualquiera de los procesos de membrana, si no existen defectos en ésta, puede alcanzarse la total remoción de los contaminantes que se encuentran en el intervalo macromolecular y por encima de éste, a ésta categoría de impurezas mayores corresponden los contaminantes biológicos, la turbiedad y el color.

Artiga *et al.* (2001), señalan que una de las principales aplicaciones de la ultrafiltración es el tratamiento avanzado de las aguas residuales municipales para la recarga artificial de acuíferos, comentan que cuando antecede a las unidades de carbón activado, éstas incrementan su capacidad de remoción de micro contaminantes (sulfonamidas aromáticas de peso molecular inferior a los 260 g mol^{-1}).

Schafer *et al.* (2001), encontraron que la adición de reactivo coagulante antes de efectuar la ultrafiltración permite mejorar la remoción de materia orgánica natural a niveles comparables a los de alcanzados con la NF.

Se han desarrollado procedimientos que posibilitan la aplicación de la UF a la remoción de iones con eficiencias equiparables a las obtenidas con NF y OI. Aliane *et al.* (2001), describen un procedimiento que se basa en el uso de macroligandos solubles en agua (polietil-amida), que tienen la capacidad de unirse a iones disueltos. Las macromoléculas y los iones secuestrados son rechazados por su tamaño.

El procedimiento descrito por Aliane *et al.* (2001), amplían el intervalo de aplicación de la UF, equiparándolo con la NF y la OI. Este aporte no implica necesariamente la posibilidad de reducir los costos, ya que el ahorro energético del uso de la UF lo abate el costo del reactivo acomplejante.

Hong y Elimelech, (1997), y Lee *et al.* (2001), reconocieron el efecto descrito por Aliane producido por materia orgánica natural disuelta en fuentes superficiales de abastecimiento de agua. En este caso, la ultrafiltración resulta ser una de las mejores alternativas de tratamiento, ya que sí permite un ahorro energético en la remoción de materia orgánica y de iones.

Taylor (1989), ha establecido que existe una relación directa entre la eficiencia de los procesos de membrana en la separación de contaminantes y la carga de la especie química. Las especies sin carga tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) no pueden ser removidos por ningún tipo de membrana comercial disponible. Según Taylor, este hecho es la evidencia que confirma el efecto de la repulsión de carga como mecanismo de remoción de los procesos de membrana.

2.3 Teorías y Modelos de la Ultrafiltración

En esta sección se describen las teorías y modelos que explican el comportamiento del flujo del agua a través del medio poroso que es la membrana. Se indican cuales son los principales factores que participan en la capacidad de flujo de una membrana, tales como el gradiente de presiones, la permeabilidad de la membrana, el tamaño del poro, su densidad, el espesor de la membrana y la influencia de la viscosidad del fluido.

2.3.1 Modelo de flujo volumétrico de Kadeem-Katchalky

El modelo matemático más simplificado mediante el cual es posible describir el funcionamiento de los procesos de separación por membrana, se basa en el principio que establece que el flujo a través de una membrana es proporcional a la cantidad de presión aplicada. Este modelo fue formulado por Kadeem-Katchalky (Taylor *et al.* 1989), de la siguiente forma:

$$F_w = K_i \bullet P_a \quad (2.1)$$

En donde, F_w , definida en unidades de volumen por unidad de área y tiempo, es la capacidad de flujo de la membrana, “*Flux*” en el idioma inglés (Weber 1972), y P_a corresponde a la presión aplicada, en metros de columna de agua. El coeficiente de proporcionalidad entre flujo y presión, K_i , es el término que manifiesta la capacidad de permeado de una membrana. Taylor (1989), propuso como valor de este coeficiente el de 0.0578 d^{-1} .

En la tabla 2.3 se presentan los flujos que corresponden a los diferentes intervalos de presión de las tecnologías de separación por membrana que operen mediante un tipo de membrana con un coeficiente de proporcionalidad como el especificado por Taylor. En ella se puede apreciar con mayor claridad el principio que establece que, el flujo a través de una membrana es directamente proporcional a la cantidad de presión aplicada.

TABLA 2.3 FLUJOS CALCULADOS CON BASE EN LA CONSTANTE DE TAYLOR

	Presión		F _w :	
	bar	mca	m ³ /m ² /d	L/cm ² /d
MICRO	0.0691	0.704	0.0406912	0.00406912
	1	10.19	0.588982	0.0588982
ULTRA	2	20.39	1.178542	0.1178542
	3	30.59	1.768102	0.1768102
	4	40.78	2.357084	0.2357084
	5	50.98	2.946644	0.2946644
	6	61.18	3.536204	0.3536204
NANO	7	71.38	4.125764	0.4125764
	10	101.97	5.893866	0.5893866
	20	203.94	11.787732	1.1787732
OI	40	407.89	23.576042	2.3576042
	60	611.84	35.364352	3.5364352
	80	815.79	47.152662	4.7152662
	100	1019.74	58.940972	5.8940972

La membrana, a la que corresponde el coeficiente de proporcionalidad analizado, permite obtener una producción de casi 60 m³ por día por metro cuadrado de membrana aplicando una presión de 100 bars.

En la tabla 2.4 se presentan algunos coeficientes de proporcionalidad de membranas comerciales. El peso molecular de corte (MWCO) mencionado en la tabla 2.4, es un parámetro empleado para caracterizar la capacidad de retención de las membranas, debido a la dificultad para obtener el

parámetro de diámetro de las partículas. La relación matemática entre diámetro de partícula y peso molecular, se presenta en la ecuación 3.6 del siguiente capítulo.

TABLA 2.4 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA DE MEMBRANAS COMERCIALES

Membrana	Fabricante	K_w d^{-1}	Peso Molecular de Corte
acetato de celulosa	Gulf Enviromental System	0.0174	600
pellicon	Millipore Corp.	0.0058	600
Diaflo UM-05	Amicon Corp	0.0203	250
Diaflo UM-2	Amicon Corp	0.0406	600
Diaflo UM-10	Amicon Corp	0.0580	10,000
Diaflo PM-10	Amicon Corp	0.3479	10,000
Diaflo PM-30	Amicon Corp	2.0295	35,000
Diaflo XM-50	Amicon Corp	0.1450	70,000
Diaflo XM-100	Amicon Corp	1.7396	150,000
HFA-100	Abcor Inc.	0.0145	10,000
HFA-300	Abcor Inc.	0.2899	70,000

FUENTE: Con base en Weber, 1972

En teoría, todas las moléculas mayores al peso molecular de corte definido por el tamaño de poro de la membrana deberían ser rechazadas, sin embargo, existen muchos factores que alteran el resultado. Zander y Curry (2001), señalan que el pH y la fuerza iónica de la solución afectan el tamaño, forma y flexibilidad de un soluto. Además, Lhassani *et al.* (2001), establecieron que las propiedades de disolución en agua son más importantes que las características de tamaño, forma y peso de los compuestos, así, por ejemplo, el anión más pequeño, es el más soluble en el agua y pasa a través de la membrana con dificultad, en contraste, los compuestos ligeramente solubles, como los nitratos y boratos, pasan con relativa facilidad las membranas.

Por su parte, Schafer, *et al.* (2001), comentan que la adición de reactivos coagulantes previo a la ultrafiltración permite el rechazo de partículas con peso molecular de corte inferior al definido por la membrana. Esto se refuerza con el trabajo de Guo, Hunt y Santschi (2001), quienes establecen que, aplicando ultrafiltración en aguas naturales, se retienen iones mayoritarios como SO_4^{2-} (36%), Ca^{2+} (14%) y Mg^{2+} (13%), los cuales tienen peso molecular de corte mucho menor que el indicado por capacidad de retención de las membranas y que la retención disminuye al incrementar la salinidad (o fuerza iónica) y, también, con el decremento de la concentración de carbono orgánico disuelto; los autores asumen que este efecto se debió principalmente a la repulsión electrostática de la membrana cargada negativamente contra los aniones (SO_4^{2-}) con una retención de cationes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) requeridos para mantener el balance de cargas.

Un enfoque complementario al que sustenta el modelo de Kadeem-Katchalky (citado por Taylor *et al.* 1989), es el que se basa en el precepto de que el flujo no es tan solo proporcional a la presión aplicada, sino también es inversamente proporcional a la resistencia que ofrece la membrana. Así la producción de un mayor flujo, a un gradiente de presión dado, solo es posible si se incrementa el coeficiente de proporcionalidad, es decir, el Coeficiente de Transferencia de Masa de la membrana.

2.3.2 Ley de Poiseuille

La relación entre la capacidad de flujo de una membrana y sus características físicas, es descrita por la Ley de Poiseuille (Weber, 1972), ésta refiere:

$$F_w = \frac{\varepsilon (r_p)^2 \Delta P \rho}{8 \mu (T^\circ)^2 \delta_m} \quad (2.2)$$

donde:

- F_w es el flujo [$M L^{-2} t^{-1}$]
 ε la porosidad (adimensional),
 r_p el radio del poro [L],
 P la presión [$M L^{-1} t^{-2}$],
 ρ la densidad de masa del fluido [$M L^{-3}$],
 μ la viscosidad absoluta [$M L^{-1} t^{-1}$],
 T° la tortuosidad (“tamaño de poro/espesor de membrana”)
 δ_m el espesor de la membrana [L].

De la comparación de las ecuaciones 2.1 y 2.2 se desprende que el coeficiente de transferencia de masa de una membrana lo determinan, por una parte, como factores de la membrana, el tamaño de poro, la porosidad, su número por unidad de superficie y su espesor y, por otra parte, la viscosidad y la densidad de masa como propiedades relativas al fluido.

La influencia de la viscosidad en la capacidad de flujo es inversa. Los fluidos menos viscosos fluyen con mayor facilidad a través de los poros de la membrana. La viscosidad es un factor que se modifica de modo inverso por efecto de la temperatura, consecuentemente, al comparar valores de capacidad de flujo se requiere que las viscosidades se ajusten a un valor común de temperatura, o bien, es necesario que las pruebas se realicen a la misma temperatura. Taylor (1989), cita los trabajos de Dupont enfocados a la determinación de un método de ajuste de la capacidad de flujo por corrección de temperatura. La ecuación de Dupont es la siguiente:

$$F_{w,25} = (F_{w,t}) \bullet 1.03^{(t-25)} \quad (2.3)$$

donde: $F_{w,25}$ es la capacidad de flujo con agua a 25 °C , $F_{w,t}$ es la capacidad de flujo con agua a la temperatura t .

Hipotéticamente, la capacidad de flujo de una membrana se podría estimar si se determinaran sus características por medio de una exploración microscópica, sin embargo, Torok (1994), comprobó que los poros de las membranas de ósmosis inversa son apenas perceptibles al microscopio electrónico de barrido con aumento de 8000x (ver figura 2.5), mientras que los poros de un diámetro de $0.2\mu\text{m}$ son perfectamente distinguibles (figura 2.6).

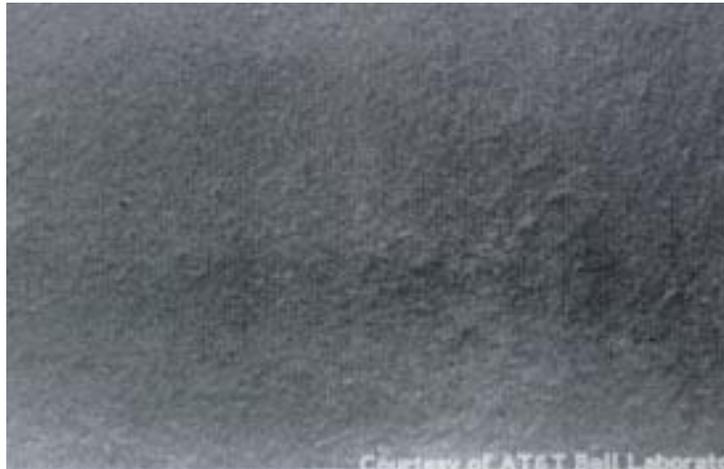
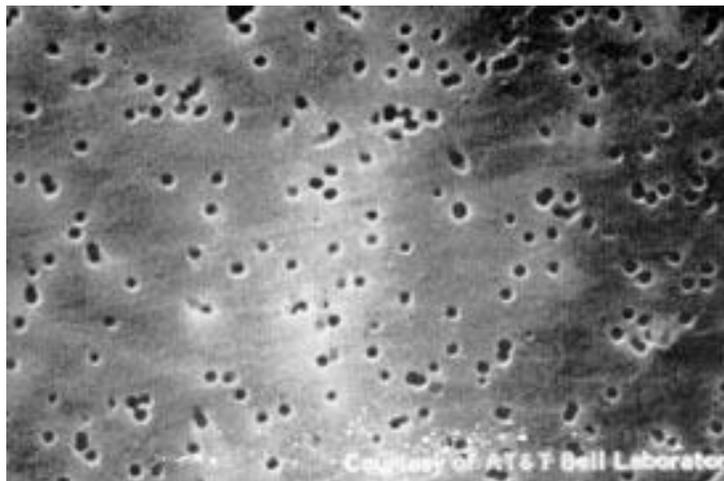


FIG. 2.5 Apariencia de una Membrana de Osmosis Inversa, 8000x (Torok 1994)



*FIG. 2.6 Imagen de los poros de una membrana de Ultrafiltración de $0.2\mu\text{m}$.
(Torok 1994)*

2.3.3 El flujo osmótico y sus efectos en Ultrafiltración

Para analizar la influencia de la presión en el fenómeno de filtración por membrana es conveniente revisar la influencia del gradiente de concentración en el flujo de solutos (partículas discretas, coloidales o disueltas).

Conforme a Del Castillo (1986), A. J. Staverman fue el primero en describir las causas termodinámicas del flujo osmótico. Los postulados de Staverman establecieron que el flujo de solutos a través de una membrana obedece a dos fuerzas; al gradiente de concentración, ΔC , y al gradiente de presión, ΔP . Estas fuerzas intervienen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$JB = \omega \cdot \Delta CB + CB \cdot (1 - \sigma) \cdot JV \quad (2.4)$$

donde JB es el flujo del soluto B , ω es el potencial químico del componente B , CB es la concentración del componente B , ΔCB es la diferencia de concentraciones a través de la membrana, σ es el coeficiente de reflexión de Staverman y JV es el flujo volumétrico.

En la ecuación anterior se observa que el flujo de soluto (JB) se da por una superposición de un flujo difusivo (difusión de Fick), que corresponde al primer término de la ecuación 2.4, y un flujo volumétrico, que de acuerdo con Del Castillo (1986), se define mediante la siguiente expresión:

$$JV = -L \cdot \Delta P + L \cdot \sigma \cdot R \cdot T \cdot \Delta CB \quad (2.5)$$

Donde, L es el coeficiente de permeabilidad de la membrana, ΔP es la diferencia de presiones a través de la membrana, R es la constante universal de los gases y T es la Temperatura absoluta.

Existe una condición de frontera que muestra la influencia de la presión en el flujo volumétrico. Esta se define cuando el coeficiente de reflexión de Staverman, σ , es igual a cero, que corresponde al de sistemas de membrana de poro abierto, como es el caso de la Ultrafiltración y Microfiltración.

Cuando el coeficiente de Staverman es igual a cero, se cancela el producto de los términos que por este se multiplican, y por tanto, el flujo volumétrico queda determinado exclusivamente por los efectos de la permeabilidad de la membrana y la fuerza de presión (Modelo de Kadeem-Katchalky), sin la contribución de la presión osmótica. Los estudios en ultrafiltración de Paris *et al.* (2002), demostraron que el efecto de la presión osmótica en el flujo volumétrico es insignificante, por ser menor del 1% de la presión transmembrana. Así, las ecuaciones 2.5 y 2.4 se pueden describir del siguiente modo:

$$JV = -L \cdot \Delta P \quad (2.6)$$

$$JB = \omega \cdot \Delta CB + CB \cdot (-L \cdot \Delta P) \quad (2.7)$$

La ecuación 2.6 es concordante con el principio de proporcionalidad entre el flujo y presión, resulta análoga al modelo de Kadeem-Katchalky, del cual se diferencia por el signo “menos” coligado al coeficiente de permeabilidad de la membrana, esta característica permite especificar la dirección del flujo volumétrico.

Por otra parte, la ecuación 2.7 explica que el flujo de solutos obedece al efecto de difusión y al efecto de arrastre o advección y que ambos fenómenos están afectados por la concentración de

los solutos, luego entonces las características químicas de las soluciones, son de interés cuando el enfoque del análisis es el transporte de solutos y no en casos como el presente trabajo, donde el interés es el flujo volumétrico.

Mediante el examen de las ecuaciones 2.6 y 2.7 es posible apreciar, de un modo más evidente, las consecuencias de cambios en la presión sobre el flujo volumétrico y de solutos de un sistema de membranas. En primer lugar, se pone de manifiesto que es necesario que exista una diferencia de presiones para que el flujo volumétrico se establezca, puesto que si $P_1 = P_2$, entonces $\Delta P = 0$, y por tanto también el producto $-L\Delta P = 0$. Es interesante advertir que en esta condición el flujo de soluto no se cancela, sino que queda tan solo determinado por el flujo difusivo ($\omega\Delta CB$).

Por otra parte, cuando $P_1 > P_2$, ΔP tiene un valor negativo, pero JV positivo. Bajo esta circunstancia el flujo volumétrico ocurre de la cámara de concentrado a la de permeado. En esta condición, el flujo de solutos está dado por la suma del efecto de arrastre del flujo volumétrico y el producido por el flujo difusivo.

Cuando $P_1 < P_2$ el flujo volumétrico resulta ser negativo, en tal caso, el flujo se establece en dirección P_1 . Bajo esta condición de presión el flujo de solutos disminuye su tránsito debido a que el flujo difusivo es contrarrestado por el arrastre en sentido inverso del flujo volumétrico. Para efectos de mejorar la comprensión del fenómeno, se preparó el diagrama de la figura 2.6, en la cual se muestran las trayectorias de flujo que se definen bajo las tres condiciones de presión planteadas.

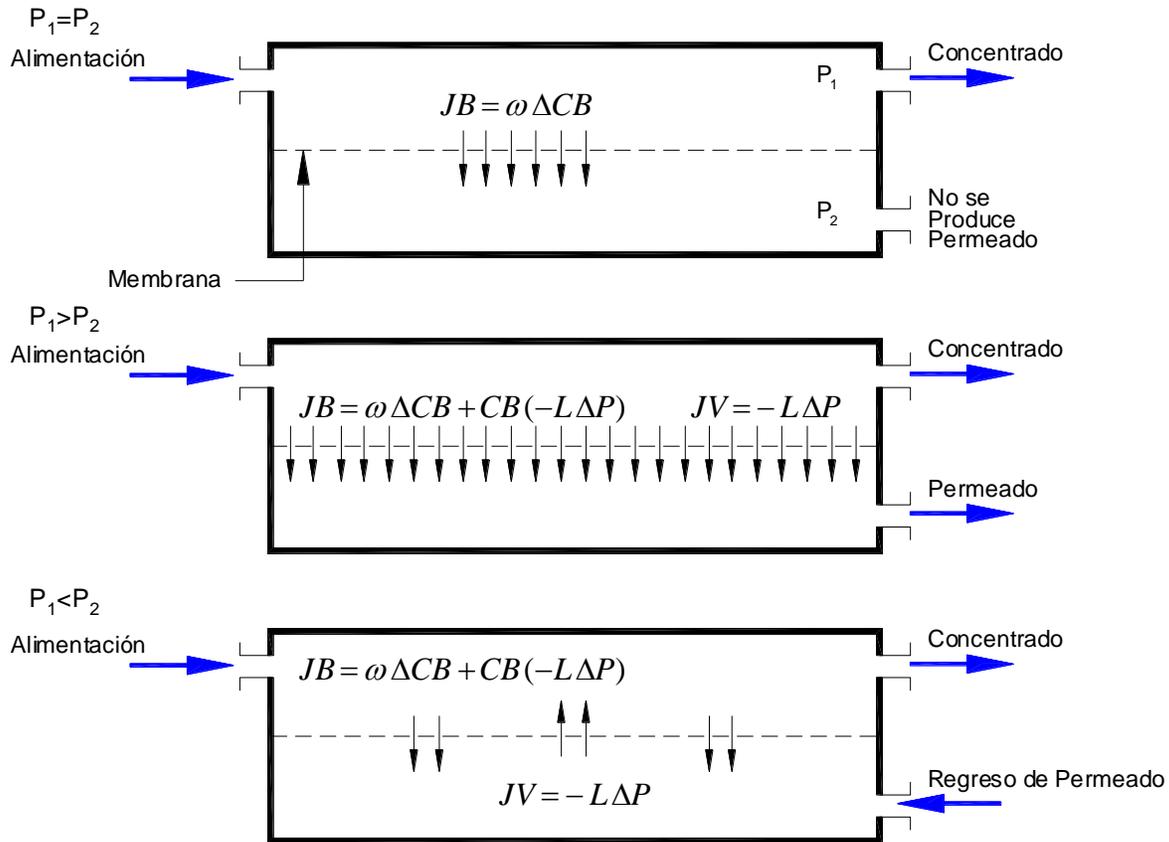


FIG. 2.6 Trayectorias de flujo en función de diferentes condiciones de presión

En la figura anterior se observa que la condición $P_1 > P_2$, es la única que conduce a la producción de un volumen de permeado, también es notorio que bajo esta circunstancia la única fuerza opositora al flujo es la resistencia que ofrece la propia membrana ($-L$). En comparación, cuando la presión en P_1 es menor que en P_2 , y se invierte el flujo, se favorece la mezcla y transporte horizontal de soluto en la cámara de concentrado. Este efecto resulta análogo al de retrolavado de filtros, en donde, se inyecta un volumen de filtrado en sentido contrario para que transporte fuera del filtro las partículas retenidas en el medio poroso.

Hasta aquí, se han revisado los factores que intervienen y explican el funcionamiento de las operaciones de Membrana con flujo promovido por gradiente de presión. Se analizó la influencia de la viscosidad del fluido, el tamaño del poro, su densidad, el espesor de la membrana y el efecto

de la presión en la capacidad de flujo de una membrana. En los siguientes capítulos se revisarán las teorías formales con las que se ha explicado la pérdida de capacidad de flujo de las membranas y los métodos propuestos para minimizar su ensuciamiento

3. MECANISMOS DE SATURACIÓN Y LIMPIEZA DE MEMBRANAS

Los fenómenos de saturación de membranas se relacionan intrínsecamente con los mecanismos de separación que intervienen en el proceso. Como se mencionó en el capítulo anterior, los principales mecanismos de separación que actúan en las operaciones de membrana son la difusión, la carga de repulsión y la exclusión por tamaño (tamizado).

El ensuciamiento de la membrana es causado por la deposición y acumulación del material retenido en la superficie, o dentro de los poros de la membrana. Actualmente se aceptan tres mecanismos de ensuciamiento como los causantes de la reducción de flujo y el incremento de presión, estos son: la formación de pasta causada por la concentración de polarización, la reducción del diámetro del poro por incrustaciones y la adsorción de moléculas y coloides en la superficie de la membrana (Bourgeois *et al.* 2001).

En este capítulo se definen los procesos de oclusión por concentración de polarización, los derivados de la formación de incrustaciones por sales precipitadas (“*scaling*”), y producidos por adsorción de coloides (“*fouling*”), así como la influencia de la característica de hidrofobicidad en la formación de pasta en la superficie de las membranas.

3.1 Concentración de Polarización.

La concentración de polarización es un fenómeno que se manifiesta con mayor intensidad en la Ultrafiltración.

Se entiende por concentración de polarización a la acumulación de macromoléculas en la proximidad de la superficie de la membrana que produce la gradual reducción del flujo de permeado y una diferencia de potencial (Del Castillo, 1986; Nikolova, 1998).

A la concentración de polarización se le considera como fenómeno reversible, que puede ser controlado en un módulo de membranas por medio de ajustes de velocidad del fluido, radiaciones ultrasónicas o generación de campos eléctricos (Sablani *et al.* 2001). En contraste, el ensuciamiento de la membrana (*fouling* y *scaling*) es el resultado de un grupo de efectos físicos, químicos y biológicos que afecta de manera irreversible la capacidad de permeado de la membrana.

Una teoría, comúnmente aceptada, postula que la concentración de polarización evoluciona de la acumulación de partículas, condición reversible, hasta alcanzar un estado de agregación en forma de pasta que afecta a la membrana de modo irreversible (Chen *et al.* 1997; Crozes *et al.* 1997; Sablani *et al.* 2001).

El análisis de la secuencia de transición de la acumulación de partículas hasta la adsorción irreversible, ha permitido establecer algunas de las estrategias de desarrollo y de condiciones de operación que mejoran el rendimiento de los sistemas de Ultrafiltración (Sablani *et al.* 2001).

Los estudios realizados por Chen *et al.* (1997), sobre la transición dinámica de la concentración de polarización han permitido establecer el concepto de la existencia de un *flujo crítico* (120 L/m² h para membranas de celulosa de 0.2 μ m de poro), el cual, al ser excedido consolida los coloides retenidos en la zona de concentración. Estos estudios han demostrado que los sistemas que

operan con flujos por abajo del flujo crítico pueden recuperar rápidamente su capacidad de permeado al modificar la velocidad o la dirección del fluido.

Al mismo tiempo, Crozes *et al.* (1997), evaluaron el efecto de la presión de operación sobre la transición de la concentración de polarización al estado irreversible. De manera análoga a Chen y sus colaboradores, Crozes *et al.* establecieron un valor de presión de operación límite, *presión crítica* (100 kPa), el cual, al ser excedido, produce el ensuciamiento irreversible de la membrana.

La formación de pasta, o gel de polarización, es un caso extremo de la concentración de polarización, donde una gran cantidad de macromoléculas son acumuladas en la superficie de la membrana debido a la exclusión por tamaño de los poros, y, fundamentalmente, a que la constante de difusión de este tipo de partículas es dos o tres órdenes de magnitud menor a la de las sales y moléculas pequeñas de materia orgánica (Weber 1972; Crozes *et al.* 1997).

A continuación, se presentan los modelos matemáticos propuestos para explicar los efectos de la concentración de polarización en ultrafiltración, citado con mayor frecuencia (Chen *et al.* 1997; Crozes *et al.*, 1997; Sablani *et al.* 2001; Noordmad *et al.* 2002).

3.1.1 Modelo “Gel de Polarización”

En 1970, Michaels y colaboradores publicaron el artículo “*Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques*”, en el cual presentaron el primer modelo teórico del fenómeno de concentración de polarización (Chen *et al.*, 1997). En el citado trabajo se presenta por primera vez el término *gel de polarización*.

El modelo se basa en la hipótesis de que la principal causa que limita el flujo es la formación de una capa de concentración fija de solutos que varía libremente en espesor, o porosidad, lo que se expresa en una variación de permeabilidad o resistencia al flujo.

En este análisis, se le atribuye a la constante de difusión, de las especies químicas retenidas, la causa de la variación del espesor de la capa de gel. En consecuencia, la variación del flujo de solutos se considera independiente de la cantidad de presión aplicada, de esta forma, el transporte de solutos es ocasionado por el efecto de difusión (Sablani *et al.* 2001), tal como lo establece la Ley de Fick. En estado de equilibrio, el flujo de solutos por efecto de difusión es igual a:

$$J_v = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.1)$$

donde, D es el coeficiente de difusión de los solutos, C es la concentración de solutos, o coloides, retenidos por la membrana y dC/dx es el gradiente de concentración de solutos.

El flujo de solutos, que retorna por efecto de difusión, es balanceado por el transporte producido por advección, inducido por el gradiente de presión, y el flujo de solutos que pasa a través de la membrana. En la figura 3.1, se presenta el diagrama de este modelo.

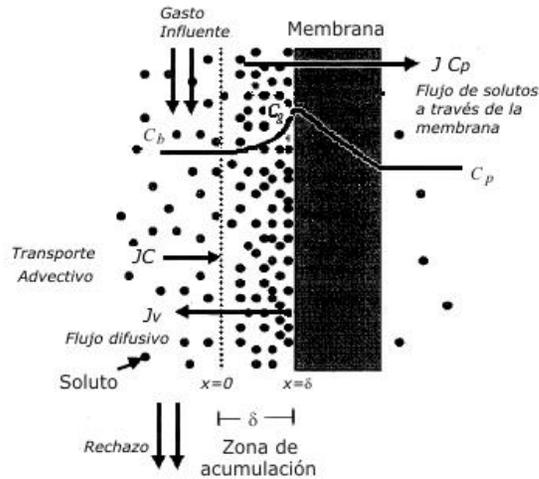


FIG. 3.1 Diagrama del fenómeno de concentración de polarización en ultrafiltración (Adaptado de Noordman et al. 2002)

En estado de equilibrio el balance de masa de solutos resulta en la siguiente ecuación (Noordman et al. 2002);

$$JC = JC_p - D \frac{dC}{dx} \quad (3.2)$$

Ordenando variables, la ecuación anterior se expresa de la siguiente manera:

$$J \frac{\delta}{D} = \frac{dC}{C - C_p} \quad (3.3)$$

Integrando la ecuación 3.3 en los límites definidos por la condición de concentración inicial, C_b en $x = 0$, y por la concentración máxima, C_g en $x = \delta$ (concentración de saturación), se obtiene:

$$J \frac{\delta}{D} = \int_{C_b}^{C_g} \frac{dC}{C - C_p} = \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (3.4)$$

Al formular 3.4 en términos del flujo se obtiene la “ecuación de concentración de polarización” (Noordmad *et al.* 2002)

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (3.5)$$

La validez de la ecuación 3.5 ha sido demostrada para un gran número de macromoléculas y especies coloidales (Sablani *et al.* 2001), sin embargo, las dificultades asociadas a la medición del espesor de la zona de acumulación, δ , así como del coeficiente de difusividad D , restringen su empleo.

Sablani *et al.* (2001), señalan que se han desarrollado sofisticados métodos de medición directa de δ basados en lecturas de registros de micro electrodos y sensores ópticos.

Por otra parte, la determinación del coeficiente de difusión, D , requiere del uso de ecuaciones empíricas, desarrolladas a partir de las teorías de difusión molecular en soluciones y geles biológicos (Geankoplis 1978).

Estas ecuaciones empíricas fueron desarrolladas por Stokes-Einstein, con base en la Ley de Stokes, para describir el movimiento de una molécula esférica muy grande difundiéndose en un disolvente líquido de moléculas pequeñas, asumiendo que todas las moléculas son iguales, que están distribuidas en un retículo cúbico y que el radio molecular se puede expresar en términos del volumen molar. Para moléculas con pesos moleculares mayores a 1000, se recomienda la modificación de Polson, quien sustituye el volumen por el peso molecular.

$$D = \frac{9.40 \times 10^{-12} T}{\mu (PM)^{1/3}} \quad (3.6)$$

Donde, T es la temperatura absoluta, μ es la viscosidad absoluta y PM es el peso molecular. Se advierte que, cuando la forma de la molécula es muy diferente a la de una esfera, la ecuación tiene un error muy grande (Geankoplis 1978).

3.1.2 Modelo basado en factores de resistencia al flujo.

Belfort *et al.* (1994), concluyeron que ninguno de los mecanismos de remoción involucrados en la ultrafiltración puede ser considerado dominante y que más de uno podría operar simultáneamente. Es decir, el flujo no declina tan solo por la acumulación de los solutos que no pasan por el reducido tamaño de poro de la membrana, ya que en el proceso también intervienen la presión aplicada (ΔP), la presión osmótica generada por la acumulación de solutos (π), el coeficiente de reflexión de Staverman (σ), la resistencia al flujo por la membrana (R_m), la resistencia debida a la concentración de polarización (R_c) y la debida al encostrado (R_{pl}), (Chen *et al.* 1997; Song, 1998; Nikolova e Islam, 1998; Sablani *et al.* 2001)

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \pi}{R_m + R_c + R_{pl}} \quad (3.7)$$

Las bases para el cálculo de la presión osmótica las proporciona la ecuación de Van't Hoff (Chang, 1995). Su fórmula establece:

$$\pi = R \cdot T \cdot M \quad (3.8)$$

Donde R es la constante de los gases ($J/K \text{ mol}$), T la temperatura absoluta, y M es la molaridad (el número de moles de soluto por litro de solución). La ecuación 3.8 permite apreciar que la presión osmótica se relaciona de forma proporcional a la concentración de la disolución. La

molaridad, M , puede expresarse en términos de concentración, CB (kg/m^3), dividida entre la masa molecular del componente B, PM_B (kg/mol), sustituyendo:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{PM_B} \cdot CB \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 permite apreciar que existe una relación inversa entre la presión osmótica y el peso molecular de los solutos; y una relación directa con la concentración aplicada. Con base en la ecuación 3.9 y en los procedimientos descritos por Nikolava e Islam (1998), se desarrolló el gráfico, que se muestra en la figura 3.2, mediante el cual se puede apreciar la influencia del peso molecular y la concentración de solutos en el valor resultante de presión osmótica.

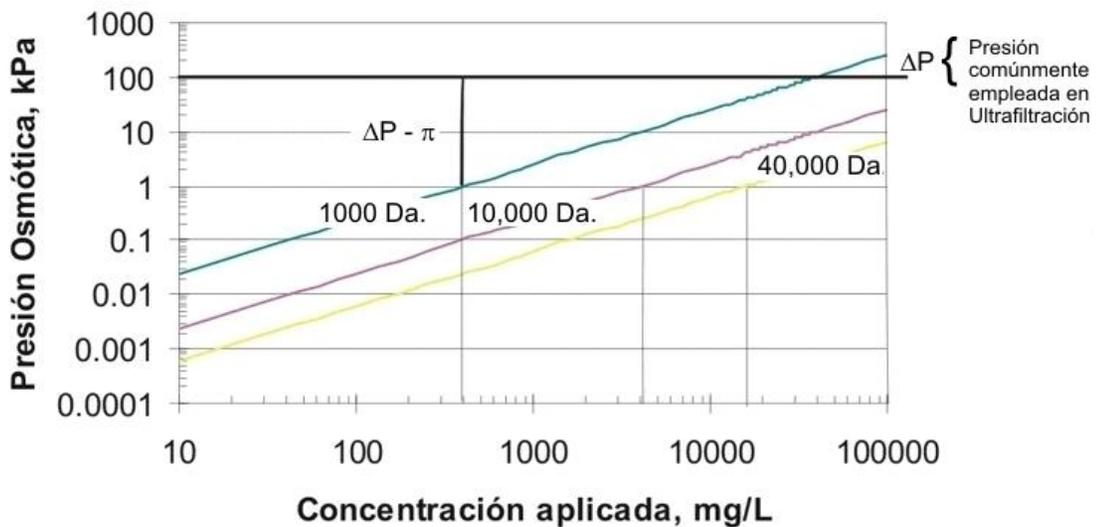


FIG. 3.2 Presión osmótica alcanzada en la separación por membranas de disoluciones acuosas con solutos de diferente peso molecular

Nikolava e Islam (1998), al estudiar la contribución del incremento de la concentración de solutos en la proximidad de la membrana, aplicaron la ecuación 3.8 para medir la presión osmótica, encontrando que la presión osmótica resultante al alimentar una disolución con concentración de 3000 mg/L de *Dextran*, con peso molecular de 40,000 Da, era inferior a los 0.5 kPa. Concluyeron, que este valor era insignificante en comparación con la presión de operación aplicada (100 kPa). Este estudio demostró que la capa de solutos que se adsorbe en la superficie de la membrana es la principal causa de declinación del flujo y no la presión osmótica que resulta de la acumulación de solutos (Sablani *et al.* 2001; Paris *et al.* 2002).

La aceptación del hecho de que en ultrafiltración la presión osmótica no tiene una influencia significativa en la declinación del flujo, ha puesto de manifiesto la importancia de los trabajos de investigación enfocados al estudio de mecanismos que posibiliten el disminuir el efecto de adsorción de solutos en la membrana, por ejemplo, modificando la afinidad química de las membranas o modificando químicamente la atracción entre soluto y membranas (Sablani *et al.*, 2001).

Por otra parte, el insignificante efecto de la presión osmótica en la declinación del flujo, ha permitido omitir el término de la ecuación 3.7, modificándose de la siguiente manera:

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_c + R_{pl}} \quad (3.10)$$

La ecuación anterior, también conocida como la “*ecuación general de filtración*” (Song, 1998), plantea que el flujo a través de una membrana está gobernado por la presión aplicada y es inversamente proporcional a la suma de los factores que oponen resistencia.

En la ecuación 3.10 se emplea una variable para especificar el efecto del fenómeno de la concentración de polarización en la declinación de la tasa de flujo, y por tanto, si se ordenan apropiadamente las variables, es posible determinar su valor.

El método utilizado en el presente trabajo para el análisis del desarrollo de la concentración de polarización y la medición del efecto que en ella producen las variaciones de presión, se sustenta en la ecuación 3.10. El procedimiento específico y las consideraciones empleadas se detallan en el apartado correspondiente en el capítulo 5, Metodología Experimental.

3.2 Ensuciamiento de membranas por precipitación de compuestos iónicos

Ninguna de las teorías clásicas, basadas en el análisis de la transformación dinámica de la concentración de polarización a pasta, explica por completo el ensuciamiento irreversible de las membranas. Crozes *et al.* (1997), demostraron que la adsorción de moléculas de bajo peso molecular ($< 8\ 000$ Da), también produce el ensuciamiento irreversible de las membranas.

La reacción de precipitación química es un tipo común de reacción en soluciones acuosas que se caracteriza por la formación de un producto insoluble llamado precipitado, el cual se separa de la solución (Chang 1995). En general, se ha observado que la precipitación ocurre en tres etapas: la nucleación, el crecimiento del cristal y la aglomeración-maduración de los sólidos (Snoeyink y Jenkins, 1990).

Un núcleo es una partícula fina sobre la cual precipita una fase sólida en forma espontánea (Snoeyink y Jenkins, 1990). Pueden formarse núcleos de aglomerados de unas cuantas moléculas o pares iónicos de iones componentes del precipitado, o bien, pueden ser partículas finas que no tengan relación química con el precipitado, sino cierta similitud en estructura reticular cristalina, que bien puede ser el caso de una membrana de ultrafiltración.

La velocidad a la cual crecen los cristales, es decir, se agregan iones constituyentes del precipitado sobre los núcleos, se relaciona de manera directa con el área superficial disponible para precipitación. Esta relación se expresa como (Snoeyink y Jenkins, 1990):

$$\frac{dCB}{dt} = -k \cdot S(CB - CB^*)^n \quad (3.11)$$

En donde CB es la concentración del componente B y CB^* la concentración de saturación del mismo componente, S es el área superficial disponible para precipitación y k es la constante de velocidad a la cual los iones se agregan a los núcleos, la cual es específica para el conjunto de propiedades en las que se efectúa la reacción de precipitación, y se modifica por efecto de cambios en temperatura y la presencia de catalizadores.

En términos generales, los compuestos iónicos, tales como carbonatos, fosfatos, cromatos, sulfuros, hidróxidos y silicatos forman precipitados, excepto cuando forman compuestos con elementos del grupo 1^oA, como sodio, potasio y litio (Chang, 1995). Las reacciones de precipitación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} revisten particular importancia en el ensuciamiento de las membranas. Schäfer *et al.* (1998), encontraron que el calcio, utilizado en su investigación como representativo de iones multivalentes, y la materia orgánica disuelta, forman complejos que precipitan y se depositan en la superficie de las membranas.

Lee y Lee (2000), estudiaron el efecto de las condiciones de operación en la forma en que crecen los cristales que obstruyen membranas en sistemas de nanofiltración. Encontraron que los cristales aumentan de tamaño de dos maneras distintas, dependientes de la velocidad de flujo y del grado de concentración de polarización que se alcance en su superficie. La primer forma, denominada “*cristalización superficial*”, se presenta cuando la unidad de separación se opera a velocidades de flujo volumétrico menores de 0.5 metros por segundo (Inciso “a” de la figura 3.3). La segunda forma de oclusión de la membrana la denominaron “*abultamiento de cristales*”, esta forma ocurre

con velocidades de flujo volumétrico de 4 metros por segundo, considerada por los autores como una velocidad de operación intermedia (Inciso “b” de la figura 3.3).

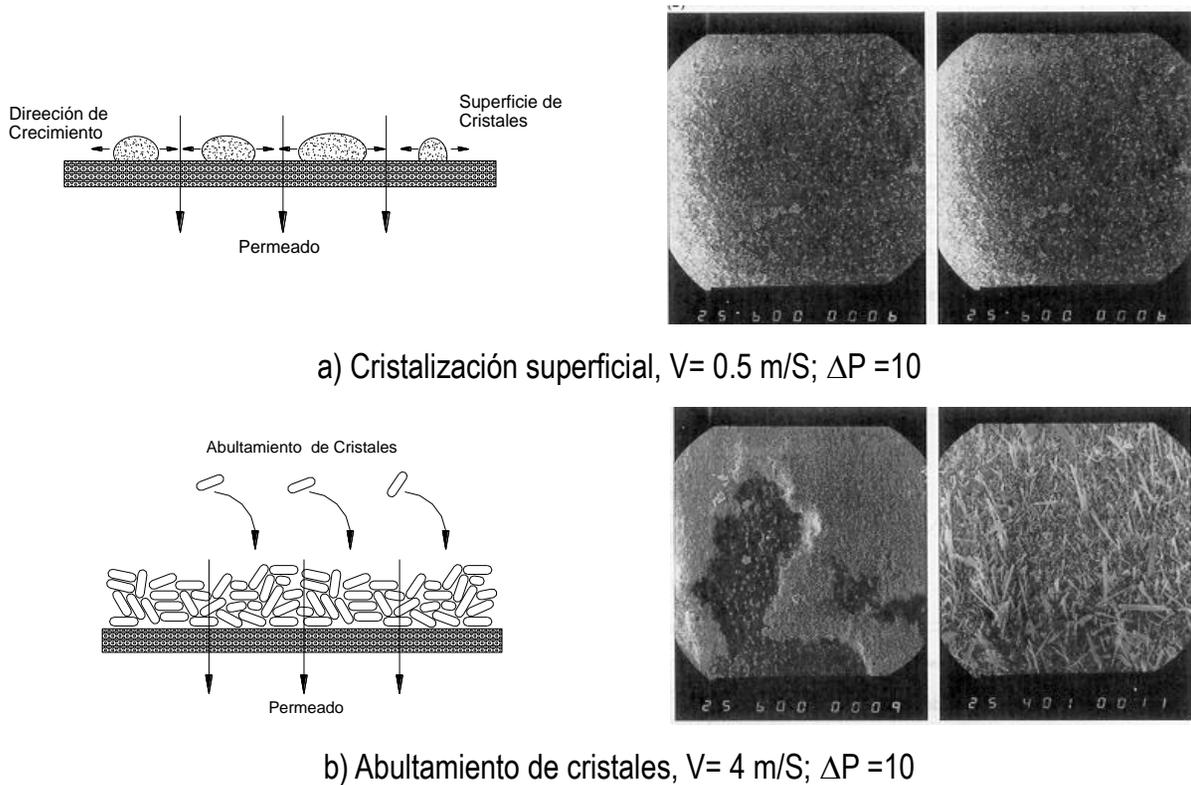


FIG. 3.3 Formas comunes de crecimiento de cristales en membranas (Adaptado de Sangho, 2000)

Las reacciones químicas de precipitación son de tipo reversible, por tanto, operan de acuerdo con el principio de Le'Chatelier, según el cual los cambios de concentración, presión, volumen o temperatura, modifican la dirección en la que se desplaza una reacción reversible (Chang, 1995). De este modo, cuando se emplean procesos de separación por membranas para la remoción de solutos de soluciones acuosas que contienen compuestos iónicos, es necesario mantener el sentido de la reacción hacia la formación de iones solubles, ya sea mediante ajuste de pH, o la

aplicación de pretratamientos enfocados a la reducción de la concentración de iones, tales como ablandamiento e intercambio iónico (Moftah, 2003).

3.3 Ensuciamiento de membranas por adsorción de iones y coloides

La adsorción sobre la superficie de la membrana de los solutos contenidos en soluciones acuosas es un fenómeno de transferencia de masa de una fase líquida a una sólida, y la ecuación que le caracteriza es la que corresponde a la Ley de Fick, reportada como ecuación 3.1. De acuerdo con esta ley, el flujo de solutos se produce por efecto de un gradiente de concentración (Geankoplis, 1978.).

En la figura 3.1 se puede apreciar que, además de las diferencias de concentraciones, existen otras fuerzas impulsoras del flujo de solutos, tales como la presión, que induce la transferencia advectiva de masa.

Mediante el flujo difusivo y advectivo se pone en contacto físico a los solutos con la membrana, en donde, distintas fuerzas de atracción retienen a las moléculas de solutos. Tradicionalmente se han distinguido los siguientes tipos de fuerzas (Freeman, 1988):

Fuerzas físicas de adsorción; resultan de la acción de las fuerzas de van der Waals (interacción débil producida por el movimiento de electrones en sus orbitales),

Fuerzas químicas de adsorción; Involucra interacción electrónica de sitios específicos de la superficie del sólido absorbente y moléculas del soluto, resultando en la formación de un enlace que puede tener todas las características de un verdadero enlace químico.

Fuerzas electrostáticas de adsorción; se emplea para referirse de manera específica a la fuerza de atracción que resulta entre iones y grupos funcionales con carga eléctrica del sólido adsorbente.

La adsorción es considerada como un mecanismo de remoción no específico, es decir, se le emplea en el tratamiento de aguas para la separación de compuestos orgánicos y especies inorgánicas. Además, se le califica como un fenómeno reversible (Freeman, 1988).

En los sistemas de separación por membranas, la adsorción es un mecanismo de remoción indeseable, ya que los métodos tradicionales de limpieza son incapaces de separar por completo las moléculas y iones de soluto adsorbidos en la superficie de la membrana. Cuando se produce la adsorción en procesos de membranas, se requiere incrementar la frecuencia de limpieza, hasta el punto en el que, después de repetidos ciclos, no es posible restaurar el permeado de la membrana haciendo necesario su reemplazo (Moftah, 2003).

El fenómeno de la adsorción de solutos en la superficie e interior de los poros de membranas ha sido estudiado por diversos autores (Cherkasov *et al.* 1995; Bourgeois *et al.* 2001; Sablani *et al.* 2001), los cuales han señalado que el ensuciamiento de las membranas ocurre en una secuencia que inicia por la acumulación de solutos en la proximidad de la superficie, seguida por una progresiva adhesión irreversible de solutos en la superficie y matriz de la membrana. En la figura 3.3, se muestran tres mecanismos de ensuciamiento de membranas, en los que se distingue la concentración de polarización (a), de la adsorción de solutos (c).

Nikolova e Islam (1998) y Chen *et al.* (1997) encontraron que la concentración de polarización es reversible y puede ser controlada en una unidad de membranas por medio de ajuste de velocidad, ultrasonido o campos eléctricos. Crozes *et al.* (1997), señalaron que cuando se dispersaba oportunamente la concentración de polarización, incrementando la velocidad de flujo del concentrado y reduciendo el flujo de permeado, se controlaba la evolución del ensuciamiento producido por la adhesión de solutos en la membrana.

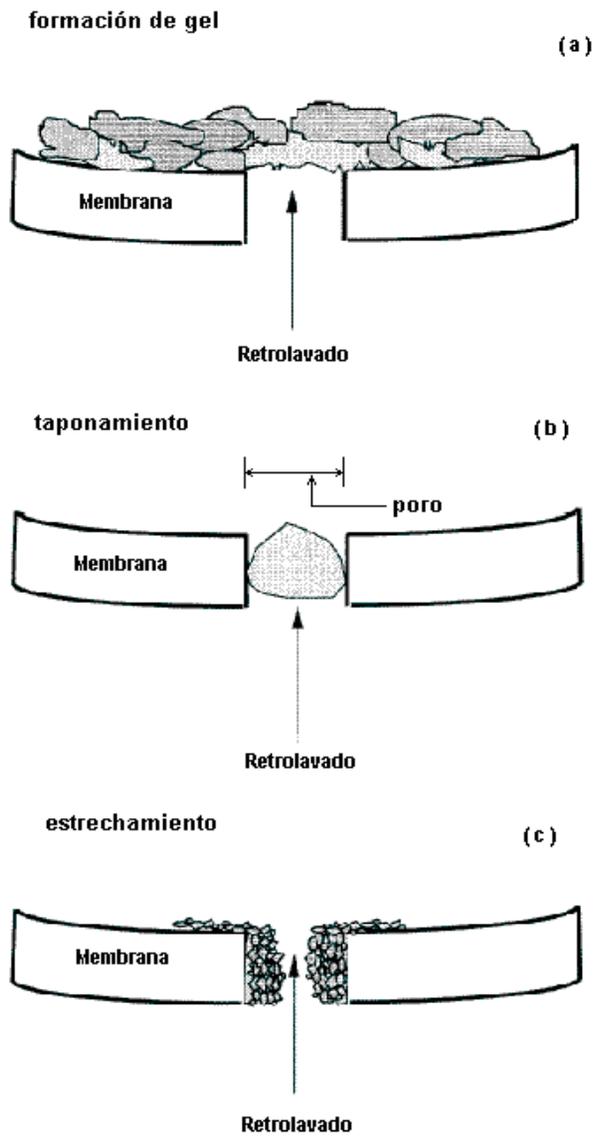


FIG.3.4 Mecanismos de ensuciamiento de membranas (adaptado de Bourgeois, 2001)

3.4 Efecto de la carga de repulsión y selectividad de las membranas.

La característica de carga de la membrana guarda relación con el tipo de ensuciamiento, Cherkasov *et al.* (1995), analizaron las características del ensuciamiento de las membranas de tipo hidrofílicas e hidrofóbicas, encontrando que a las membranas del tipo hidrofóbica se les adhiere de manera irreversible una capa de soluto. Cho *et al.* (1998), realizaron la determinación de la hidrofobicidad de las membranas (ver Tabla 3.1) mediante el método de la medición del “Ángulo de contacto”, para lo cual se emplea un procedimiento denominado goteo *sessile* y un aparato llamado goniómetro (Rame-Hat inc.). Además, estudiaron como afecta la naturaleza de la materia orgánica el ensuciamiento de las membranas hidrofóbicas (elaboradas de polisulfonas), encontrando que la materia orgánica de carácter hidrofóbico (sustancias húmicas¹) se adhiere más rápido a la superficie de este tipo de membranas que la materia orgánica de tipo hidrofílico (sustancias no-húmicas).

TABLA 3.1 CARACTERÍSTICA DE HIDROFOBICIDAD DE MEMBRANAS

Material de la membrana	Ángulo de contacto medido	Hidrofobicidad	Característica
Celulosa	17	Baja	Hidrofílica
Polipiprazina	39	Media	Hidrofílica
Poliamida	45-60	Alta	Hidrofóbica
Polisulfona	48-55	Alta	Hidrofóbica

Fuente: adaptado de Cho *et al.* (1998)

Las membranas hidrofílicas están constituidas con material que manifiesta tendencia a absorber agua, éstos materiales se caracterizan por poseer valores altos de tensión superficial (más de

¹ Las sustancias húmicas son macromoléculas aniónicas refractarias de bajo a moderado peso molecular, que contienen compuestos aromáticos y alifáticos con grupos fenólicos y carboxílicos, los cuales representan del 60 al 90% de los grupos funcionales. Por ello, las sustancias húmicas tienen carga negativa en el pH de las aguas naturales (Hong and Elimelech, 1997)

0.040 N/m), y tener la facultad de formar puentes de hidrógeno con el agua (Rudie, 2002). En la Tabla 3.2, se presenta los valores de tensión superficial de los polímeros que se emplean con mayor frecuencia en la fabricación de membranas de filtración.

TABLA 3.2. TENSIÓN SUPERFICIAL DE ALGUNOS POLÍMEROS EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE FILTRACIÓN.

Nombre químico	Tensión superficial, N/m
Politetrafluoretileno (Teflón)	0.018
Polipropileno	0.029
Polietileno	0.031
Polisulfona	0.041
Policarbonato	0.042
Celulosa	0.044

Fuente: adaptado de Rudie (2002), <http://www.osmo.com/products/page772.htm>

Rudie (2002), sugiere que las membranas hidrofílicas se ensucian en menor grado que las hidrofóbicas debido a que éstas son recubiertas con películas de agua, con cual disminuye la oportunidad de que se adsorban otros materiales sobre su superficie.

Zander y Curry (2001), reportan que a alto pH, bajas concentraciones de materia orgánica, con características de poli electrolito, imparten una carga negativa en la superficie de la membrana que rechaza otras partículas con carga negativa.

4. PREVENCIÓN DEL ENSUCIAMIENTO Y LIMPIEZA DE MEMBRANAS

Muchos métodos han sido estudiados para minimizar el ensuciamiento de las membranas: estos incluyen el efecto hidrodinámico de limpieza que se obtiene mediante la operación a altas velocidades de flujo cruzado, la optimización de las condiciones químicas bajo las cuales se operan los sistemas (por ejemplo el ajuste del pH), el pretratamiento que acondiciona las soluciones que se tratan en unidades de membranas, las técnicas que modifican las características de las superficies de las membranas y en años recientes, se han propuesto modificaciones al diseño de los sistemas de membranas orientadas a producir turbulencias que disminuyan la concentración de polarización (Lee *et al.* 2001).

Los métodos de limpieza practicados se enfocan a restituir un máximo flujo de permeado con un máximo rechazo de soluto al mínimo costo de operación. A continuación se presentan los métodos de prevención y limpieza que exhiben aportes significativos.

4.1 Operación en flujo cruzado

Al principio de la década de 1960 fueron desarrollados los sistemas de filtración de flujo tangencial, o flujo cruzado, con el propósito de disminuir el efecto de concentración de polarización y el ensuciamiento de las membranas por adsorción. Este sistema de alimentación favorece el transporte advectivo de las partículas y solutos que se aproximan a la superficie de la membrana, con lo cual se mantiene la membrana limpia por un mayor periodo de tiempo (Sablani *et al.* 2001).

A pesar de que el sistema de alimentación de flujo cruzado mejoró significativamente el tiempo de operación de los sistemas de separación por membranas, no corrigió por completo los efectos de la precipitación de compuestos iónicos, la adsorción de solutos y de la concentración de polarización.

En la operación convencional de unidades de ultrafiltración, el ensuciamiento es parcialmente reversible aplicando retrolavados, es decir, inyectando agua o aire en sentido inverso al del flujo de permeado. Con este método se remueve parte de la materia acumulada en el interior de los poros y en la superficie de la membrana. Después de un retrolavado la membrana recupera la mayor parte de su permeabilidad y el flujo se recupera (Song, 1998; Cherkasov, *et al.* 1995; Bourgeois *et al.* 2001). Sin embargo, después de repetidos ciclos de filtración y limpieza, el lavado resulta ineficiente. En la figura 4.1, se presenta el diagrama típico de la declinación de flujo que se observa en la secuencia de ciclos de operación y limpieza de sistemas de ultrafiltración.

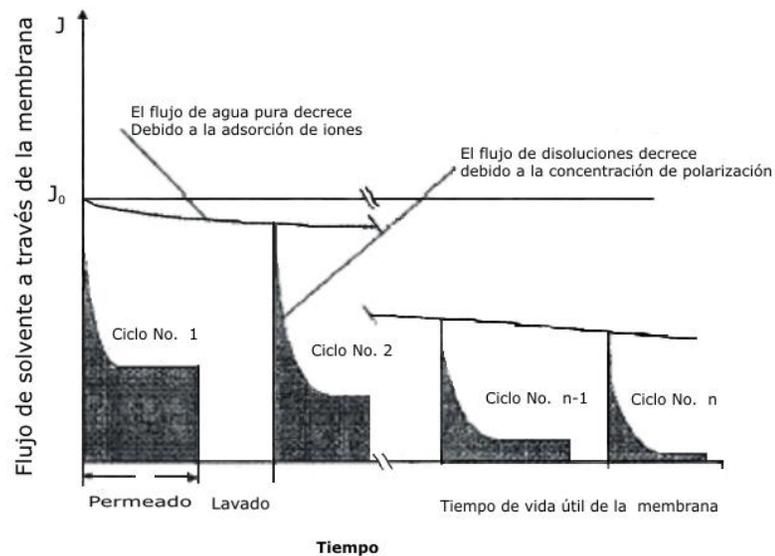


FIG. 4.1 Declinación del flujo de permeado observado en sistemas de ultrafiltración durante la secuencia de ciclos de operación y limpieza (adaptado de Sablani *et al.*, 2001).

La frecuencia y duración del retrolavado son ajustados en función de la declinación de flujo de permeado y el incremento en la presión de operación (Crozes *et al.* 1997).

Es usual el compensar la reducción en el flujo de permeado, producido por la ineficiencia de los retrolavados, mediante el incremento de la presión de operación hasta alcanzar la máxima recomendada por la resistencia mecánica de la membrana. Diversos autores han demostrado que esta práctica promueve la transformación de la concentración de polarización, fenómeno reversible, a un estado de agregación en forma de pasta que afecta a la membrana de modo irreversible (Chen *et al.* 1997; Crozes *et al.* 1997; Sablani *et al.* 2001)

Las velocidades de operación reportadas en sistemas de ultrafiltración de flujo cruzado se encuentran en el intervalo de 0.1 a 1 m/s (Crozes *et al.* 1997; Lee *et al.* 2001; Chen *et al.* 1997).

4.2. Optimización de las condiciones de operación

Se han desarrollado procedimientos de operación que tienen por propósito reducir el efecto de los mecanismos de ensuciamiento de membranas. Estas técnicas se basan en el acondicionamiento químico de las soluciones que se tratan y en el control de algunas de las variables físicas que intervienen en el funcionamiento de las unidades de membranas.

4.2.1. Acondicionamiento químico de las soluciones

Los procedimientos que se encuentran en esta categoría, se caracterizan por el empleo de reactivos químicos que inhiben las reacciones de precipitación y la formación incrustaciones, así como el crecimiento de microorganismos en la superficie de la membrana.

Una de las primeras técnicas de acondicionamiento químico fue propuesta por Malm en 1967 (Moftah 2003). Su método patentado, consiste en reducir el pH de la solución por adición de ácido mineral y dióxido de carbono. Además de mantener en solución las especies químicas disminuye la hidrólisis de las membranas de acetato de celulosa

Otra técnica de acondicionamiento químico es la denominada “operación a alto pH”. Moftah (2003), señala que al incrementar el pH de la disolución hasta alcanzar un valor de 11, se obtienen una serie de ventajas en la operación de sistemas de membranas. En tabla 4.1, se resumen los beneficios que, de acuerdo con el autor, se consiguen con el incremento y control del pH.

TABLA 4.1 BENEFICIOS EN LA OPERACIÓN CON ALTO pH

Características	Operación con alto pH
Incrustación de sílice	La solubilidad del sílice se incrementa significativamente
Adsorción de solutos	El alto pH imparte cargas negativas en la membrana, con lo cual se repelen las partículas con carga negativa.
Adsorción biológica	Los microorganismos son inactivados a alto pH
Adsorción de compuestos orgánicos	Con alto pH las grasas y aceites son saponificados lo cual evita su adsorción en la membrana
Adición de anti-adsorbentes	No son requeridos debido a que la tendencia a la adsorción es reducida o eliminada
Adición de anti-Incrustantes	No se requiere si la dureza es removida, ya que la sílica es soluble a altos valores de pH.
Rechazo	Los ácidos débiles (bórico o ácidos orgánicos) son ionizados a altos pH y su rechazo es alto.
Flujo de permeado	El flujo se puede incrementar operando a mayor presión, sin el temor de que ocurran reacciones de precipitación o incrustación de carbonatos.
Frecuencia de Limpieza	La frecuencia de limpieza se reduce en la misma medida en que se reducen las reacciones de precipitación y la adsorción de solutos.

Fuente: Con base en Moftah (2003).

La operación de disoluciones con alto valor de pH, está restringido al empleo de unidades de membranas fabricadas con poliamidas, las cuales toleran un amplio intervalo de valores de pH, pero son muy sensibles al cloro residual (Moftah, 2003). A fin de prevenir el deterioro de las

membranas por efecto de cloro residual, Mofteh, recomienda la adición de una operación de decoloración, que anteceda al módulo de membranas.

Mitsuru *et al.* (1983), registró la patente de un procedimiento basado en el uso de inhibidores de incrustaciones, como polielectrolitos orgánicos y hexametáfosfato de sodio, que previenen la cristalización en soluciones sobresaturadas. Con este enfoque, Hong y Elimelech (1997), encontraron que al adicionar un agente acomplejante, EDTA, en la solución a tratar, se disminuía significativamente el ensuciamiento de la membrana producido por la adsorción de materia orgánica y a la incrustación de las sales calcio. Los resultados de sus experimentos sugieren que la materia orgánica adsorbida sobre la superficie de la membrana se liga preferentemente al reactivo EDTA manteniéndolos en solución.

El uso de macro-ligandos soluble en agua (EDTA, polietilen-amina) se ha generalizado como una técnica de remoción de metales pesados en efluentes industriales. El principio consiste en ligar las especies iónicas pequeñas a moléculas mayores, con la finalidad de que su diámetro sea mayor al tamaño de poro de la membrana (Aliane *et al.* 2001).

4.2.2 Valores recomendados de los parámetros de control.

Nikolova e Islam (1998) y Chen *et al.* (1997), encontraron que existe un valor de flujo óptimo en el que solo se presenta la concentración de polarización, misma que es reversible y responde rápidamente a ajustes de velocidad. Sin embargo, también mostraron que el empleo de flujos superiores al óptimo (flujo crítico de 120 a 160 l/m²h), favorecen que la capa polarizada forme una estructura consolidada que se adhiere a la superficie de la membrana.

Crozes, et al (1997) determinó que, a fin de minimizar la tasa de ensuciamiento irreversible, la presión transmembrana máxima de operación debe estar en el intervalo de 0.85 a 1 bar (85 a 100 kPa) para sistemas de ultrafiltración.

Entre los métodos para disminuir el rápido ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración, Bourgeois *et al.* (2001), concluyeron que es necesario aumentar la frecuencia de los retrolavados, incrementar la velocidad de flujo en la unidad de ultrafiltración, mediante incrementos de caudal y operar los filtros a tasa de presión declinante en lugar de operar a tasa de presión constante.

4.3. Prevención del ensuciamiento mediante pretratamiento

El pretratamiento de las soluciones que alimentan las unidades de membrana tiene como propósito el prevenir el ingreso de flóculos, macromoléculas y compuestos iónicos, que puedan bloquear la membrana, mediante su remoción con operaciones unitarias específicas, cuando con ello se mejore el costo global del tratamiento (Jenning, 1975; Bourgeois *et al.* 2001, Schäfer *et al.* 2001).

Las operaciones que convencionalmente se emplean son la flotación, la filtración, la coagulación-floculación, la precipitación química y el intercambio iónico. A continuación se presentan, casos particulares de la aplicación de estas operaciones.

4.3.1. Remoción de sólidos suspendidos y sustancias coloidales

Jenning en 1975 obtuvo la patente de un sistema de filtración de membranas, en el que se adiciona una unidad de flotación mediante la cual se remueven sólidos suspendidos, grasas y aceites, disminuyendo el riesgo de que estos compuestos ingresen en la unidad de separación y ensucien las membranas (Figura 4.2).

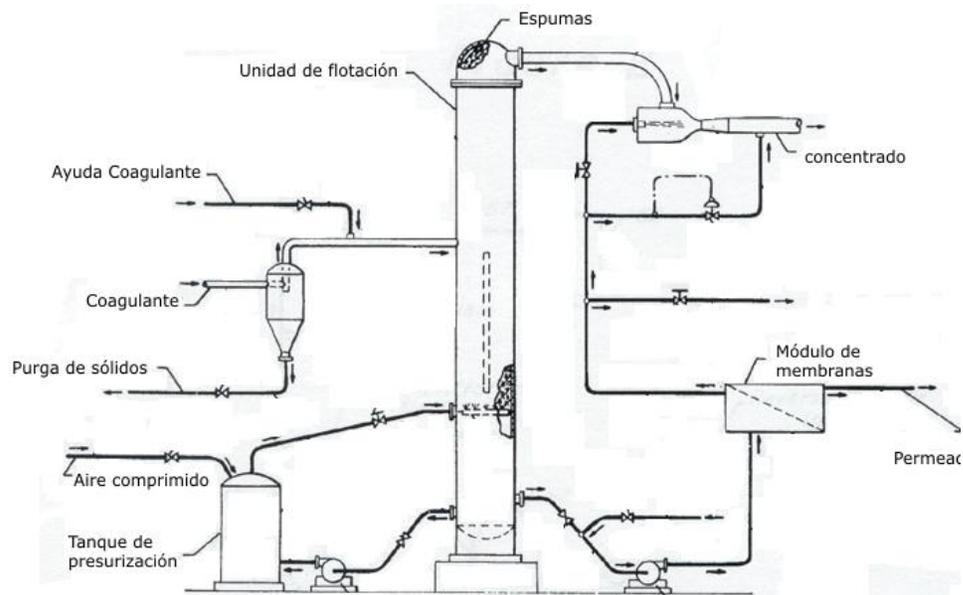


FIG. 4.2 Acondicionamiento del influente de una unidad de membranas mediante un sistema de flotación (adaptado de Jennings, 1975).

La filtración, en filtros rápidos de arena de lecho profundo, y la microfiltración en filtros de superficie, fueron empleados por Bourgeois *et al.* (2001), para acondicionar efluentes biológicos secundarios antes de ser tratados mediante módulos de ultrafiltración. En este trabajo se encontró que el costo asociado por esta operación se recupera por el incremento alcanzado en la producción de permeado (Figura 4.3).

La microfiltración ha demostrado ser una efectiva etapa de pretratamiento para el acondicionamiento de efluentes provenientes de industrias procesadoras de alimentos, con características promedio de 4000 mg/L de Carbono Orgánico Disuelto (COD), 11,000 unidades Pt-Co color y Oxígeno Disuelto de 2.39 mg/L, antes del empleo de nanofiltración (Mutlu *et al.* 2002).

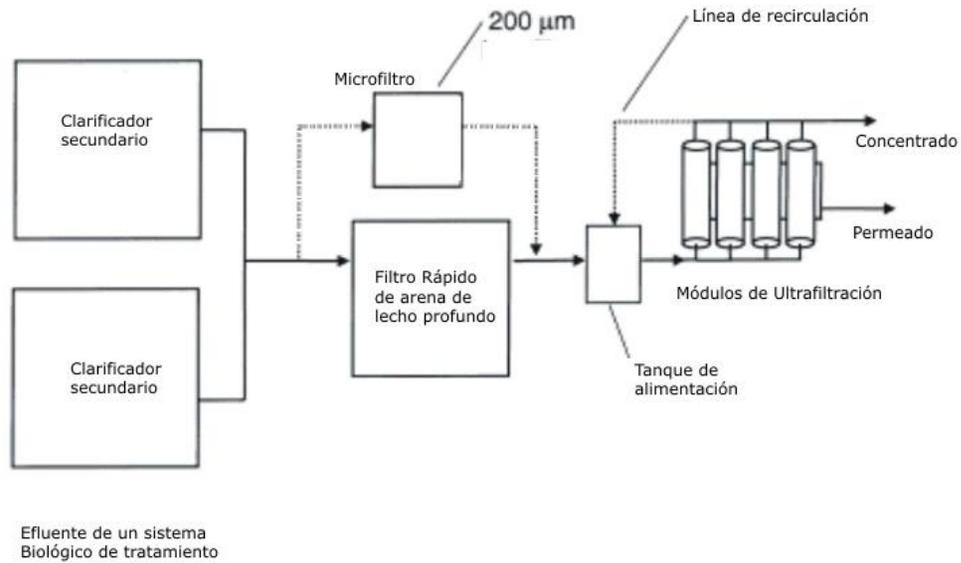


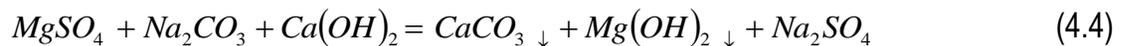
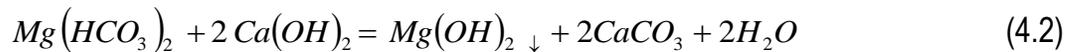
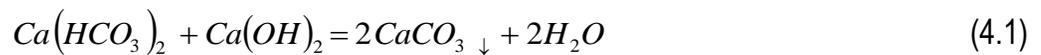
FIG. 4.3 Prefiltración de un efluente biológico para disminuir el ensuciamiento de membranas (adaptado de Bourgeois et al., 2001).

En ultrafiltración la coagulación es usada como un medio para incrementar la eficiencia del rechazo de materia orgánica. Se ha señalado que la adición de reactivos químicos mejora la capacidad de remoción de solutos orgánicos de la ultrafiltración a niveles comparables con los obtenidos en nanofiltración, sin embargo, Schäfer *et al.* (2001), realizó un estudio comparativo de los efectos de la coagulación como pretratamiento en sistemas de membrana y encontró que los procesos híbridos basados en coagulación y ultrafiltración son más onerosos que la aplicación directa de nanofiltración, esto debido a que el costo de la energía adicional requerida para operar la nanofiltración es menor que la combinación de costos de reactivos coagulantes y de energía necesarios en la ultrafiltración.

4.3.2. Remoción de iones

Moftah *et al.*, (2003), recomienda utilizar como pretratamiento aquellas operaciones unitarias tradicionales del acondicionamiento de agua, ya que se diseñan para reducir la concentración de los factores que provocan el ensuciamiento por incrustaciones (“scaling”), mencionados en el capítulo 3. Entre estas operaciones, propone la remoción de dureza y de alcalinidad.

La remoción de dureza (iones de Ca^{2+} y Mg^{2+}) puede efectuarse por intercambio iónico o por precipitación química. El intercambio iónico ya fue mencionado, al inicio de esta sección. La precipitación química se conoce como ablandamiento del agua y usualmente se le emplea en aguas con contenido de dureza mayores a los 200 ppm como CaCO_3 , para producir un efluente de 25 ppm como CaCO_3 . Esta operación se efectúa agregando una base (cal o hidróxido de sodio) y bicarbonato de sodio, de acuerdo con las siguientes reacciones (Moftah, 2003):



Las ecuaciones 4.1 a 4.4 indican que se realiza la remoción de dureza por medio de reacciones de precipitación. Mediante estas reacciones, parte del silicio es removido por adsorción sobre el precipitado de hidróxido de magnesio (nucleación, apartado 3.2 del capítulo 3). La precipitación de

silicio mejora con la adición de reactivos coagulantes, como por ejemplo, el hidróxido de aluminio (Moftah, 2003).

La alcalinidad es una medida de la capacidad de una disolución para neutralizar un ácido. En aguas naturales esta capacidad se puede atribuir a bases como HCO_3^- , CO_3^{2-} , y OH^- y a especies como silicatos, fosfatos y bases orgánicas (Snoeyink, 1990). Las reacciones de precipitación de los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , afectan paralelamente a las bases responsables de la alcalinidad del agua, es por ello que la remoción de alcalinidad es simultánea a la de dureza.

A la operación de intercambio iónico se le ha utilizado para disminuir la concentración de iones. Johnson *et al.* (1969), patentaron el empleo de una membrana de intercambio iónico de óxidos de hidruros de circonio para la remoción de fluoruros, fosfatos, sulfatos y silicatos, previo al contacto con la membrana de filtración. Por su parte, Bresler (1972), patentó un procedimiento basado en la disminución de la concentración de especies iónicas, por debajo de la concentración de saturación, mediante el empleo de resinas de intercambio iónico antes de inyectarse en la unidad de membranas.

Grimme (1973), patentó el empleo de un medio de intercambio de cationes (resinas del tipo de amberlita), que agrega al agua el ión hidrógeno en sustitución de iones de magnesio y calcio. Con esta medida se baja el pH y se disminuye la concentración de sólidos disueltos, y con ello, el riesgo de precipitación y formación de incrustaciones (figura 4.4).

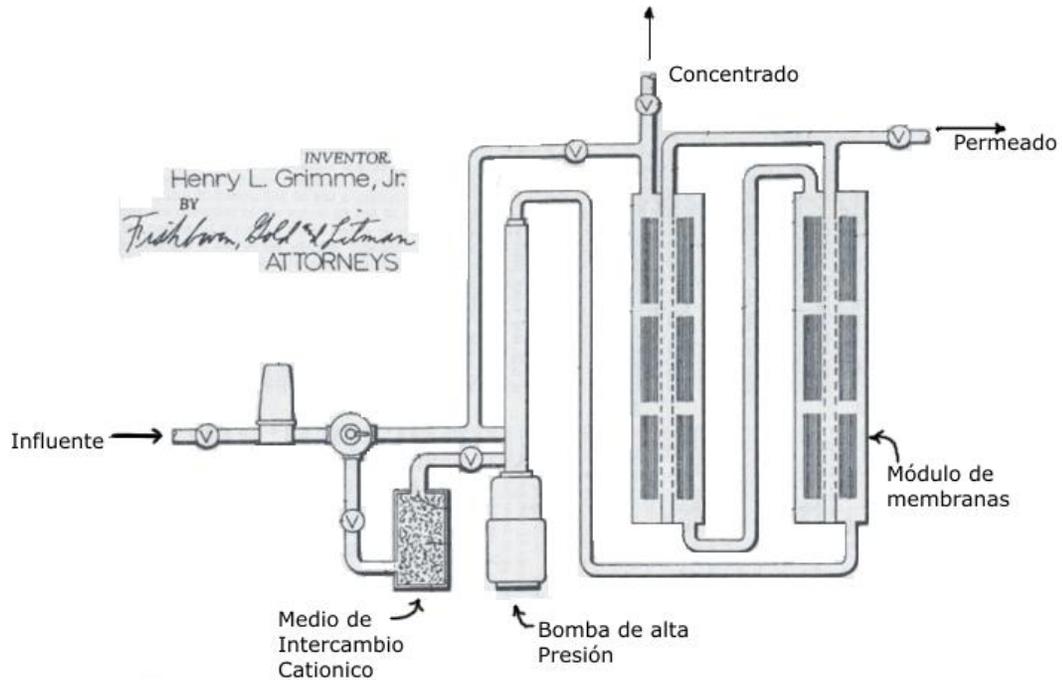


FIG. 4.4 Sistema de membranas que integra una unidad de intercambio de cationes (adaptado de Grimme, 1973).

4.4 Inducción de cambios en la superficie de las membranas.

Este es un método de prevención basado en la obtención de modificaciones en la superficie de la membrana que limiten la interacción con solutos y mejoren su afinidad química con el agua de las soluciones que se tratan. De este modo, se pretende que las partículas sean rechazadas de la membrana, evitando su adsorción y prolongando así, el ciclo de filtración de la membrana.

Inicialmente, se utilizaron diferentes agentes químicos de limpieza, no con la idea de modificar la superficie de la membrana, sino con el propósito de desasir, oxidar o reducir los solutos retenidos en la membrana. Bajo este enfoque, se probaron oxidantes fuertes, soluciones cáusticas o solventes, tales como peróxido, hipoclorito, sosa o metacrilato (Kohei *et al.* 1983; Shigeo *et al.*

1983; Cho *et al.* 1998). Con el empleo de estos agentes químicos, se observó que la permeabilidad de la membrana se incrementaba por arriba de su capacidad de permeado original y que el porcentaje de rechazo de solutos decrecía, es decir, con estas técnicas se dañaba la estructura de la membrana y su tamaño de poro se incrementaba (Pieraci *et al.* 2002).

En otros estudios, que empleaban agentes de limpieza menos agresivos, tales como el etanol y algunos surfactantes, se encontró que se lograba restituir la capacidad de permeado, incrementando el porcentaje de rechazo de solutos y alargando el ciclo de filtración de la membrana. Así, Chen *et al.* (1992), encontraron que las interacciones físico-químicas entre la superficie de la membrana y un soluto pueden controlarse con el surfactante apropiado. En su trabajo lograron reducir notablemente el ensuciamiento ocasionado por una proteína cuando la membrana fue tratada con un surfactante aniónico, es decir, se comenzó a promover el alterar la superficie de la membrana.

Con el enfoque de controlar las interacciones físico-químicas entre la superficie de la membrana y los solutos, se han desarrollado diversas técnicas, como las que se describen a continuación.

4.4.1. *Uso de surfactantes y grupos químicos.*

Los surfactantes o agentes tensoactivos tienen propensión a localizarse entre dos fases inmiscibles, una hidrofóbica y una hidrofílica. Están formadas por una porción hidrofílica (que puede ser aniónica, catiónica o sin carga) y una porción hidrofóbica, conocida como cola.

Los surfactantes pueden incorporarse en la superficie de las membranas por la interacción que existe entre las porciones hidrofóbicas del surfactante y de la membrana, como consecuencia pueden aumentar o reducir la carga iónica de la membrana (Lee *et al.* 2001). Por ejemplo, si la membrana es aniónica, al incorporar un surfactante aniónico aumenta la carga negativa que rechaza solutos aniónicos, como NO_3^- y si se incorpora un surfactante catiónico en la membrana

aniónica, la superficie de la membrana reduce su carga negativa por neutralización y se aumenta la hidrofobicidad por la exposición de las colas hidrofóbicas del surfactante (Morel *et al.* 1997).

Pieraci *et al.* (2002), encontró que al adicionar etanol en la superficie de una membrana, este compuesto ocupaba los sitios de carga de la membrana e impedía la adsorción de otros compuestos iónicos. Con el empleo de etanol en la limpieza de membranas, alcanzó un incremento del 57% en su permeabilidad, sin modificar la eficiencia de rechazo.

4.4.2. *Recubrimiento de membranas*

Este método implica la adsorción de macromoléculas, con pesos moleculares del orden de los 50 000 Da, sobre la superficie de una membrana. En el primer paso del procedimiento, se prepara una disolución de polímeros catiónicos o aniónicos, en la que se sumerge una membrana con sitios de carga eléctrica contraria al del polímero, contenido en la disolución. Por efecto de atracción electrostática, el polímero se adsorbe sobre la superficie de la membrana, sin que para el propósito intervengan químicos activos, catalizadores, calor o secado. Con esta técnica se consigue modificar la polaridad en la superficie de la membrana, sin alterar en forma permanente su estructura (Nguyen *et al.* 2004). En la figura 4.5 se presenta el esquema de esta técnica de modificación de la superficie de membranas.

A este procedimiento se le emplea con frecuencia en ciencias biomédicas debido a que ha demostrado ser eficiente en la inmovilización y separación de compuestos orgánicos específicos, tales como enzimas o proteínas, útiles en diagnóstico clínico.

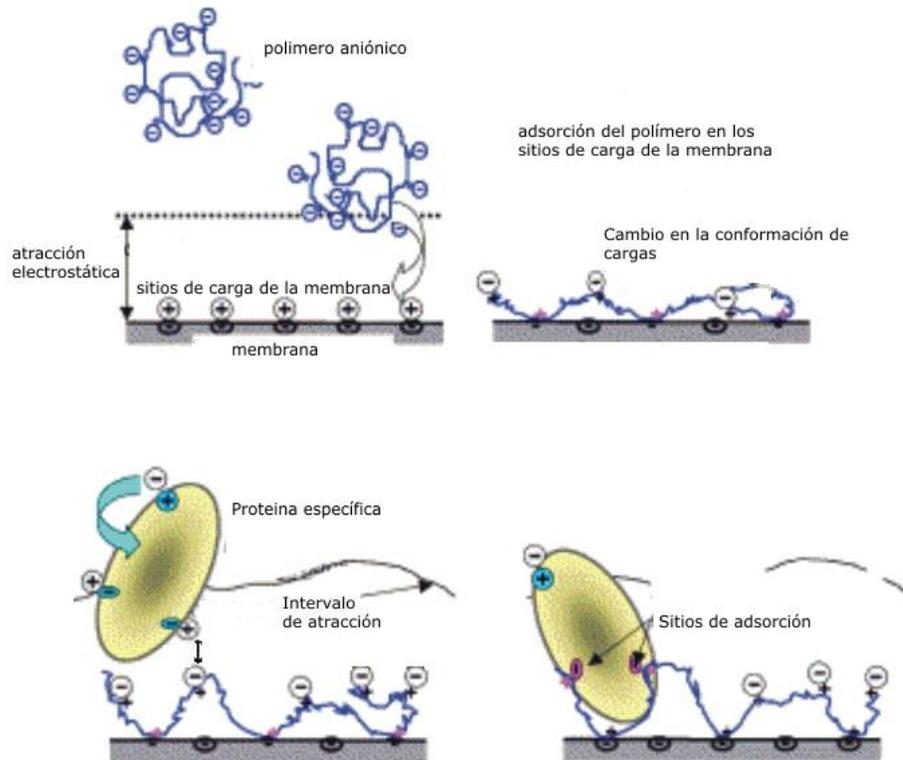


FIG. 4.5 Recubrimiento de la superficie de una membrana por adsorción de polímeros (adaptado de Nguyen et al., 2004).

4.4.3. Inserción de monómeros y polímeros en membranas

En contraste con los procedimientos de modificación de superficie antes descritos, esta es una técnica irreversible que consiste en ligar monómeros o polímeros en la superficie de las membranas, por medio de enlaces químicos (Ma et al. 2000).

Este método se emplea para conferir características hidrofílicas a membranas de poliacrilonitrilo y polisulfonas, las cuales son capaces de resistir la corrosión de solventes orgánicos y poseen buena estabilidad térmica a más de 130°C. Los monómeros y polímero que con mayor frecuencia se injertan en las membranas son el metacrilato, el ácido acrílico y polietilenglicol (Kim y Lee, 2004).

Se emplean distintos métodos para proporcionar la energía necesaria para producir los enlaces químicos entre las entidades. Las técnicas más utilizadas son la irradiación de electrones, la foto inducción mediante radiación con luz ultravioleta y el método de plasma (Zhao *et al.* 2004; Yanagishita *et al.* 2004).

Algunos autores (Ma *et al.* 2000 y Pieracci *et al.* 2002), señalan que, con la aplicación de esta técnica, existe el riesgo de disminuir la permeabilidad por el efecto de bloqueo de poros debido a la inserción en exceso de monómeros o polímero en la membrana

4.5. Diseños que promueven la generación de turbulencias

Esta línea de investigación se sustenta en la hipótesis de que la concentración de polarización puede ser dispersada al inducir turbulencias que modifiquen los patrones de flujo. De este modo, se limita la aglomeración de partículas en la proximidad de la superficie de la membrana, ya que los solutos se dispersan por advección del fluido (Noormand *et al.* 2002; Costigan 2002).

En las innovaciones propuestas se aprovechan las características funcionales de los sistemas de alimentación de flujo cruzado (apartado 4.1), a los que se les adicionan o modifican elementos que mejoran el “barrido” de partículas. Con perfeccionamientos de este tipo, se ha conseguido incrementar hasta en un 320% la cantidad de flujo permeado (Um *et al.* 2001).

4.5.1. Espaciadores en zigzag

En los módulos convencionales de membranas enrolladas en espiral se emplean espaciadores de alimentación. Este elemento define la altura del canal de alimentación y promueve la transferencia de masa (Wagner 2001). En la figura 4.6 se presenta un esquema de este tipo de módulos.

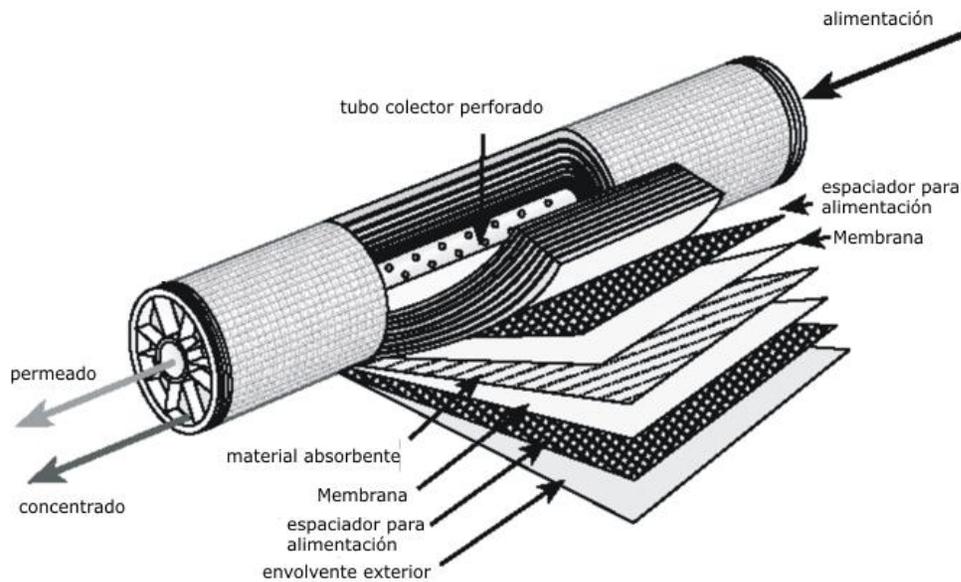


FIG. 4.6 Módulo convencional de membranas enrolladas (adaptado de Wagner 2001).

Tradicionalmente estos módulos son equipados con espaciadores que conducen el agua en línea recta. Sin embargo, con este tipo de espaciadores las membranas pierden superficie efectiva por el área de contacto con el espaciador y son saturadas fácilmente (Schwinge *et al.* 2000).

El espaciador en zigzag posibilita regular la velocidad del flujo cruzado, al ajustar la altura del canal de alimentación, y su sinuosa ruta genera turbulencias que contribuyen al transporte de solutos. Además, su empleo permite un mejor aprovechamiento del área efectiva de filtración ya

que el espaciador y la membrana solo se contactan en el vértice que forman las paredes del espaciador (figura 4.7).

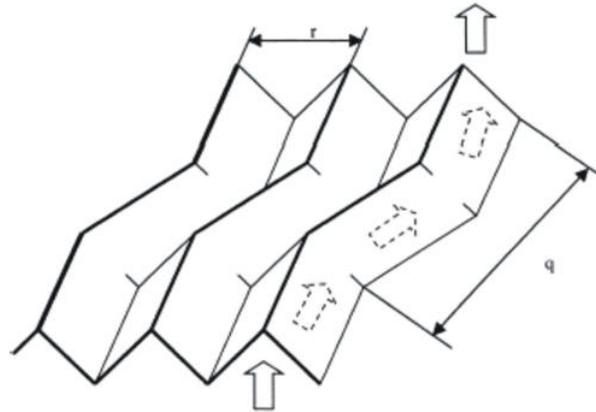


FIG. 4.7 *Espaciador de alimentación en Zigzag de módulos de membranas enrolladas (adaptado de Schwinge et al., 2000).*

Schwinge *et al.* (2000), evaluaron el efecto de la turbulencia producida por los espaciadores en zigzag y encontraron que con módulos equipados con este elemento, los costos de tratamiento se reducían en un 60% por unidad de volumen de permeado.

4.5.2. Sistema de ultrafiltración de Partículas fluidizadas

Noordman *et al.* (2002), propusieron un método para disminuir la concentración de polarización basado en la generación de turbulencias producidas por medio de partículas fluidizadas. En el estudio de este sistema encontraron que la tasa de flujo de permeado se incrementa hasta en un 100% empleando partículas de acero de 2 mm de diámetro, operando en un intervalo de 200 a 300

kPa de presión. En este trabajo no se observaron diferencias significativas al emplear partículas de 1 milímetro de diámetro. El método propuesto por Noordman y colaboradores requiere de un mayor consumo de energía para mantener las partículas fluidizadas. Además, existe el riesgo de que las membranas se dañen por el impacto de las partículas (figura 4.8).

4.5.3. *Generación de vórtices mediante flujo en espiral*

Costigan G. et al, (2002), han propuesto un sistema en el cual la concentración de polarización se disminuye por efecto de la turbulencia producida por vórtices generados por la geometría de los conductos en los que circula el concentrado (figura 4.9).

4.5.4. *Agitación promovida por la inyección de gas.*

Se ha utilizado la inyección de gas en sentido contrario al flujo de permeado para disminuir el bloqueo de los poros de membrana (Seiji *et al.* 1989), no obstante en la práctica reciente, el gas se inyecta de manera conjunta con la solución que alimenta la unidad de ultrafiltración, como se muestra en la figura 4.10. Con esta técnica se ha logrado incrementar hasta en un 320% el flujo de permeado de soluciones con contenidos de aceite emulsionado de 5% en masa (Um *et al.* 2001).

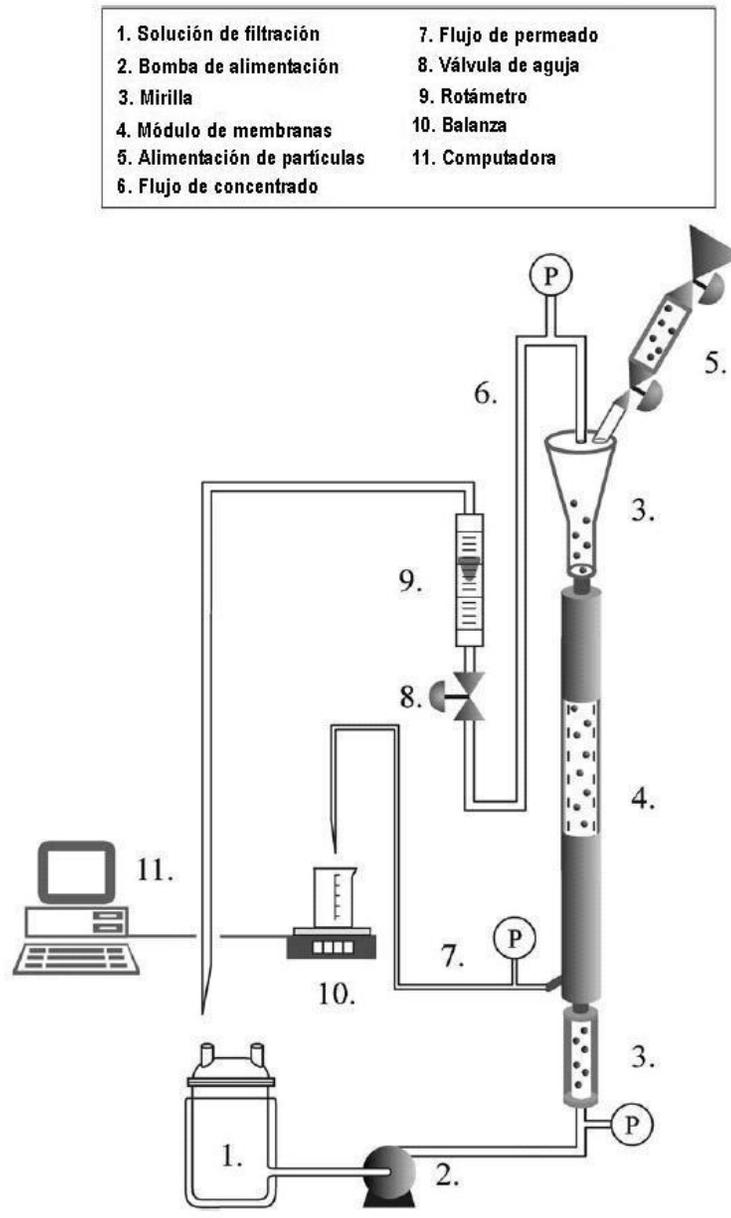


FIG 4.8

Sistema de ultrafiltración de Partículas fluidizadas
(adaptado de Noordman et al, 2002)

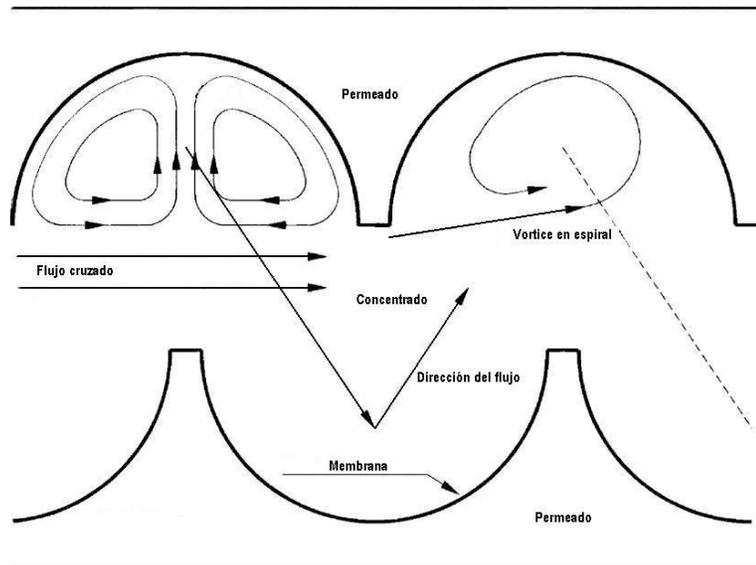


FIG. 4.9 Sistema de ultrafiltración de flujo en espiral (adaptado de Costigan, et al., 2002).

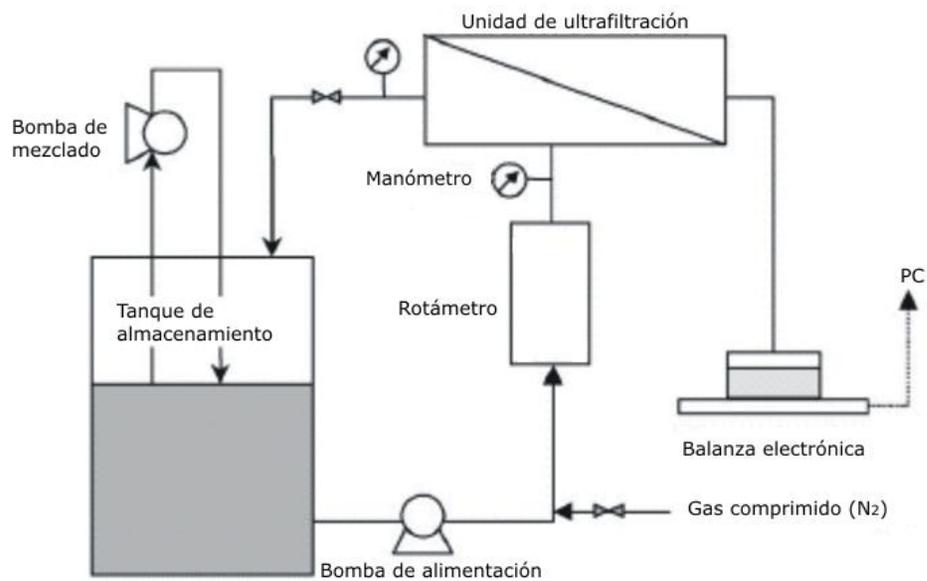


FIG. 4.10 Diagrama de flujo de un sistema de inyección de gas (adaptado de Um, et al., 2001).

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de evaluar el efecto de las turbulencias, promovidas por cambios de presión en el módulo de ultrafiltración, en la disminución de la cantidad de sólidos acumulados en la proximidad de la superficie de las membranas (de acuerdo con la hipótesis 1), se diseñó y construyó un dispositivo facultado para disminuir, incrementar, o mantener estable la presión en la cámara de concentrado. Esta unidad de ultrafiltración funciona de acuerdo con el principio de flujo cruzado.

El método experimental desarrollado es consistente con las recomendaciones y prácticas de los grupos de investigación que trabajan en el área de flujo cruzado en ultrafiltración. El procedimiento se basa en la definición de la curva de desempeño de la membrana en la filtración de agua destilada, o de soluciones puras de referencia, y la comparación de ésta, con la curva de desempeño obtenida al aplicar a la filtración la técnica de operación, o limpieza, que se desee probar (Bourgeois *et al.* 2001; Noordman *et al.* 2002).

Para el propósito de evaluar tendencias de ensuciamiento y eficiencia de procedimientos de limpieza Brouckaert *et al.* (1999), aconsejan la aplicación del método, arriba descrito, en unidades experimentales de discos de membrana. Esta recomendación fue aceptada tanto para el diseño de la unidad de filtración, como para la definición de la metodología experimental.

5.1 Materiales y equipos

5.1.1. Unidad experimental de ultrafiltración de flujo cruzado

Para la ejecución de los ensayos, se diseñó y construyó una unidad de ultrafiltración de flujo cruzado con la capacidad de modular la presión en la cámara de concentrado. La parte que innova el diseño lo constituye el principio de operación bajo condición de presión pulsante, es decir, se incorpora al diseño un dispositivo que permite cambiar la presión en la cámara de concentrado, sin la necesidad de abrir la válvula de control de flujo de concentrado, ni disminuir el gasto de alimentación.

El módulo de ultrafiltración fue equipado con un pistón neumático, con el cual es posible modificar el volumen de la cámara de concentrado. De este modo, los incrementos de presión, por efecto de la acumulación de solutos en la proximidad de la membrana (Song 1998), pueden corregirse incrementando el volumen de la cámara. Este funcionamiento se sustenta en la *Ley de Boyle*, la cual expresa que a temperatura constante, al aplicar una presión P_1 a una masa dada, le corresponde un volumen V_1 , que se modifica a un volumen V_2 cuando la presión cambia a P_2 , puesto que el producto de la presión y volumen deben de ser iguales a una constante, es decir (Ander y Sonnessa, 1978):

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad (5.1)$$

De acuerdo con la hipótesis de estudio, el pistón neumático, además de permitir la operación bajo condición de presión constante, promueve la generación de turbulencia que modifican los patrones de flujo e incorporan los solutos, acumulados en la proximidad de la membrana, a la corriente principal de flujo cruzado. En la figura 5.1 se presenta el esquema que ilustra este comportamiento.

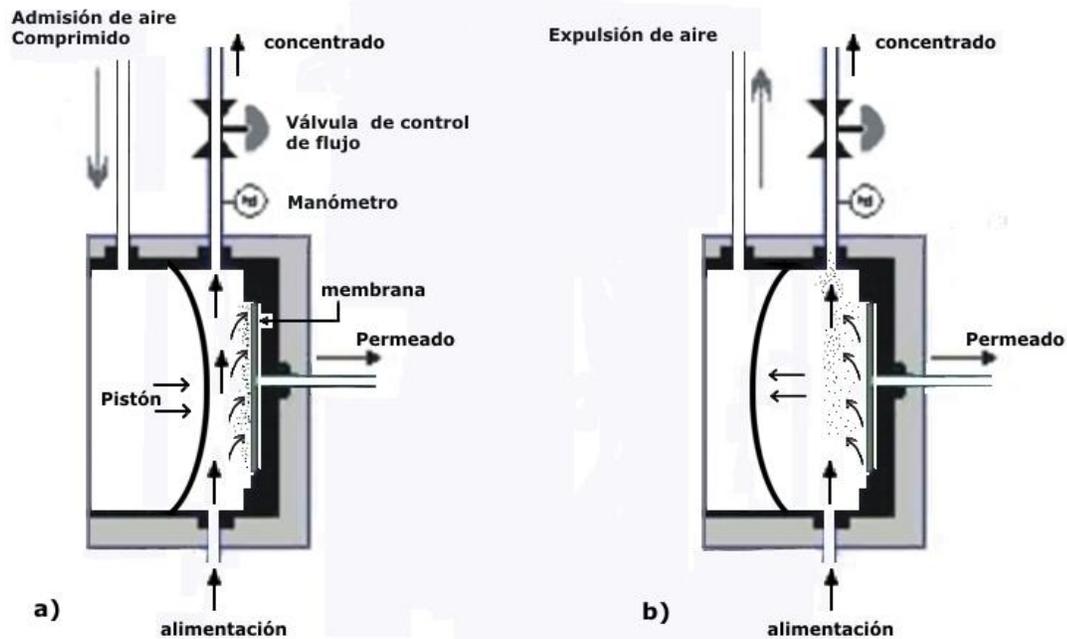


FIG. 5.1 a) al introducir aire comprimido el pistón se desplaza y ocupa una parte del volumen de la cámara de concentrado. Esta es la condición normal de operación del sistema. b) cuando la presión en la cámara de concentrado se incrementa debido a la acumulación de solutos, se expulsa aire, permitiendo que el pistón se retraiga y modifique los patrones de flujo.

El diagrama de flujo del sistema de ultrafiltración, se muestra en la figura 5.2. Las soluciones con las que se alimentó al sistema se almacenaron en un matraz de vidrio Erlenmeyer de cuatro litros de capacidad, colocado sobre una parrilla de agitación magnética. Las disoluciones fueron alimentadas al módulo de membranas usando una bomba peristáltica de velocidad variable (6 a 600 RPM). La presión en la cámara de concentrado se midió con un manómetro de tipo Bourdon. A la salida de la cámara de concentrado se instaló una válvula de aguja, con la cual se ajusta la presión de operación del sistema.

La cámara de concentrado la conforma un canal cilíndrico de cincuenta centímetros cúbicos de volumen. En uno de sus lados se localiza el plato de filtrado, sobre el cual se coloca un disco de membrana, con un área efectiva de filtración de 19.6 cm². En el lado contrario al plato de filtración quedó instalado el pistón neumático.

De acuerdo con la configuración propuesta por Brouckaert *et al.* (1999), para estudios a escala laboratorio de técnicas de limpieza, la corriente de concentrado fue recirculada al volumen de las disoluciones de alimentación, mientras que la corriente de permeado se condujo a un recipiente independiente.

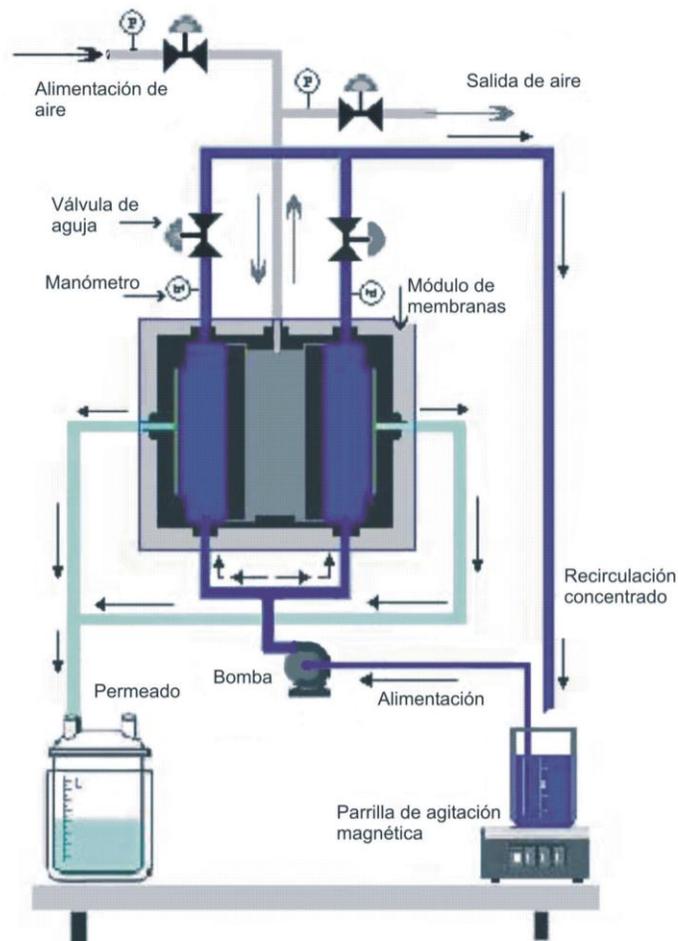


FIG. 5.2 Diagrama de flujo del sistema experimental de Ultrafiltración (escala laboratorio).

5.1.2. Características de las membranas

Se emplearon membranas hidrofílicas con tamaño de poro de 0.45 micrómetros, fabricadas de mezclas de acetato de celulosa, ésteres de celulosa y nitratos de celulosa. En la figura 5.3 se presenta una fotografía que muestra la estructura de estos materiales y en la TABLA 5.1 se resumen las características principales de las membranas utilizadas en los diferentes ensayos.

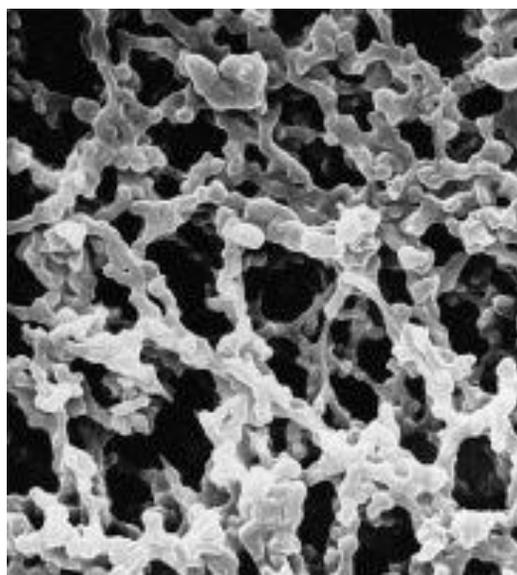


FIG. 5.3 Estructura microscópica de la membrana de ultrafiltración
(Fuente: Millipore)

TABLA 5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MEMBRANAS

Tamaño de poro, μm	Espesor, μm	Diámetro, mm	Flujo de agua	Fabricante
			mL/min cm^2 (70 kPa)	
0.45	115	25	50	Millipore

5.2 Método experimental

El experimento diseñado para evaluar el efecto de los cambios de presión sobre la concentración de polarización y deposición de partículas en membranas hidrofílicas, consistió de tres conjuntos de ensayos. Dos de los cuales tuvieron como propósito el delimitar las fronteras de desempeño del sistema de ultrafiltración, de acuerdo con los objetivos específicos 2 y 3 y el tercero conjunto, tuvo como propósito aplicar el tratamiento en el que se sustenta la hipótesis, es decir, definir el desempeño bajo variaciones de presión, conforme el objetivo específico 4.

5.2.1. *Diseño del Experimento*

Mediante el primer conjunto de ensayos se determinó el desempeño del sistema al filtrar agua en ausencia de material coloidal, o de macromoléculas. Para ello, se hicieron los ensayos con agua destilada (cuya conductividad eléctrica fuera menor o igual a 150 μmhos), midiendo las variaciones de flujo de permeado y rechazo. De esta forma, se obtuvo la curva característica de saturación por efecto de ensuciamiento ocasionado por adsorción y precipitación de compuestos iónicos, de manera independiente al efecto de la concentración de polarización.

El segundo conjunto de ensayos se desarrolló con una disolución coloidal conocida que permitiera obtener la curva de saturación por efecto de la concentración de polarización en las condiciones “normales” de operación de ultrafiltración a flujo cruzado. La disolución coloidal seleccionada fue de polietilenglicol 8000 al 2%, preparada como se explica en la sección 5.2.2.

El tercer conjunto de ensayos es propiamente el tratamiento experimental en el cual se sustenta la hipótesis de este trabajo. En estas pruebas, durante el desarrollo de la corrida de filtración, al observar el incremento de presión que acusa el ensuciamiento por la concentración de polarización o por compuestos iónicos, se aplicó la variación de la presión, como se describe en el protocolo de la filtración, sección 5.2.2, a fin de inducir turbulencias y cambios en la dirección del fluido conforme la hipótesis. De esta forma, se determina la modificación de la función del desempeño de la membrana debida al tratamiento experimental, tanto en el caso de la filtración de compuestos iónicos, utilizando agua destilada, como en el de sustancias coloidales, usando la disolución de polietilenglicol.

5.2.2 Preparación de la solución de polietilenglicol

Se seleccionó como modelo de coloide para los experimentos de filtración el homopolímero de estructura lineal *polietilenglicol*, con peso molecular promedio de 8000 Da (Merck Index:12,7729; número CAS 25322-68-3). Sintetizado por los laboratorios químicos J.T. Baker a partir de la polimerización por adición del alcohol 1,2-etanodiol. La fórmula general de este polímero es $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (The Merck Index, 1976).

No se reportan riesgos a la salud con el manejo y uso de este producto, asimismo, no existe irritación significativa por contacto en ojos, piel o membranas mucosas, y no representa riesgos a la salud por inhalación debido a que su presión de vapor es bajo (Patty 1963; Osol *et al.* 1975). Además de estas características, este polímero es fácilmente soluble en agua (The Merck Index, 1976).

Se han utilizado disoluciones de polietilenglicol en experimentos de ultrafiltración orientados a evaluar la dispersión de la concentración de polarización por la inducción de turbulencias (Noordman 2002), debido a que, por el carácter hidrofílico del polímero, éste muestra una menor

tendencia a ser adsorbido en la superficie de la membrana, pero sí manifiesta el efecto de concentración de polarización. Por otra parte, no se encontraron reportes de daños químicos a membranas expuestas a esta disolución.

Para cada ensayo experimental se preparó un volumen de 8 litros de una disolución al 0.2% (masa/volumen) de polietilenglicol en agua destilada.

5.2.3 *Protocolo de filtración*

Durante los ensayos, se mezcló continuamente las disoluciones de alimentación y la corriente de concentrado mediante un agitador magnético. La velocidad inicial de flujo cruzado en la cámara de concentrado fue de 0.1 m/s.

En todos los ensayos, cada minuto se determinó el volumen de permeado producido. El valor de presión del lado del permeado se asumió igual al del valor de la presión atmosférica, mientras que la presión del lado del concentrado se midió con un manómetro de tipo Bourdon.

En las pruebas la presión se mantuvo a 70 kPa (10 psi), ya que Crozes *et al.* (1997), demostraron que en ultrafiltración el ensuciamiento empieza a ser irreversible cuando la presión de operación excede los 100 kPa (14.5 psi). Con excepción del tratamiento experimental (ensayo en el que se varía la presión), el control de la presión se efectuó abriendo la válvula de salida de la cámara de concentrado en la medida que se incrementaba la presión.

Al aplicar el tratamiento experimental, se mantuvieron las mismas condiciones de presión y velocidad de flujo cruzado observadas en la filtración de agua destilada y de polietilenglicol. En estos ensayos la presión no fue regulada por la apertura de la válvula de concentrado, para el efecto, se liberó aire comprimido de la cámara de oscilación de presión para que, en la cámara de

concentrado, se conservara la presión en un valor de 70 kPa. Esta práctica se realizó siempre que la presión en la cámara de concentrado alcanzó un valor de 100 kPa.

En todos los casos, la corrida de filtración se concluyó cuando el flujo disminuyó por encima del 95%. Durante las pruebas la temperatura de los fluidos se mantuvo en el intervalo de 18 a 22°C.

5.2.4 Medición de la concentración de polarización

El ensuciamiento de la membrana por efecto de la concentración de polarización, se manifiesta con el descenso de la productividad específica de la membrana (Zander y Curry, 2001), la disminución del flujo (Slovack 2002) y el incremento de presión transmembrana (Crozes *et al.* 1997). Sustentado en los valores que en la experimentación se obtienen, en este trabajo se estableció un procedimiento para determinar el valor de la concentración de polarización con la medición de la disminución del flujo y la presión. El procedimiento se basa en el análisis que a continuación se describe.

Kadeem-Katchalky (Taylor 1989), establecieron que el flujo a través de una membrana es directamente proporcional a la cantidad de presión aplicada, es decir;

$$F_w = K_i \cdot \Delta P \quad (5.2)$$

En donde, F_w es la cantidad de permeado que fluye a través de la membrana, definida en volumen por unidad de área y tiempo, y ΔP es la presión aplicada en metros de columna de agua. El coeficiente de proporcionalidad entre flujo y presión, K_i , es el término que manifiesta la capacidad de permeado de una membrana, ó bien, su capacidad de transferencia de masa.

Por otra parte, la relación entre la capacidad de flujo de una membrana y sus características físicas, es descrita por Ley de Poiseuille (Weber, 1972), ésta refiere:

$$F_w = \frac{\varepsilon (r_p)^2 \rho}{8 \mu (T^\circ)^2 \delta_m} \cdot \Delta P \quad (5.3)$$

donde:

- F_w es el flujo [$M L^{-2} t^{-1}$]
- ε la porosidad (adimensional),
- r_p el radio del poro [L],
- P la presión [$M L^{-1} t^{-2}$],
- ρ la densidad de masa del fluido [$M L^{-3}$],
- μ la viscosidad absoluta [$M L^{-1} t^{-1}$],
- T° la tortuosidad (“tamaño de poro/espesor de membrana”)
- δ_m el espesor de la membrana [L].

Igualando las ecuaciones 5.2 y 5.3, y ordenando términos, es posible obtener una expresión que permite apreciar mejor los elementos que determinan la capacidad de permeado de una membrana.

$$K_i = \left(\frac{\varepsilon (r_p)^2}{(T^\circ)^2 \delta_m} \right) \cdot \left(\frac{\rho}{8 \mu} \right) \quad (5.4)$$

De acuerdo con la ecuación 5.4, la capacidad de permeado de una membrana (K_i) está definida por propiedades físicas inherentes al tipo de fluido que se filtra, segundo término de la ecuación, y a propiedades físicas específicas de la membrana, agrupadas en el primer término de la ecuación.

La densidad de masa del fluido (ρ) y su viscosidad absoluta (μ) son propiedades que permanecen constantes mientras que la composición y temperatura del fluido no cambien. En tanto que, las características físicas de la membrana únicamente permanecen constantes cuando no existen impurezas en el fluido que pasa a través de ella. Por tanto, los fenómenos asociados al ensuciamiento de membranas, es decir, aquellos a los que se les atribuye la disminución de su capacidad de permeado (K_i), inciden en el radio de sus poros, su espesor, porosidad y factor de tortuosidad.

En la ecuación llamada “ecuación general de filtración” (Song ,1998), se plantea que el flujo de una membrana está gobernado por la presión aplicada y es inversamente proporcional a la resistencia que ofrecen distintos factores. La ecuación se expresa de la siguiente forma;

$$F_w = \frac{\Delta P}{R_m + R_c + R_l} \quad (5.5)$$

donde R_m , R_c y R_l son la resistencia debida a la membrana, la resistencia debida a la capa de concentración de polarización y la debida al encostrado de partículas, respectivamente.

Song (1998), señala que aunque la ecuación 5.5 es conceptualmente correcta en la descripción de la dependencia del flujo de permeado con la presión aplicada y los componentes que ofrecen resistencia al flujo, ésta no puede emplearse apropiadamente debido a que no se conoce un método directo que determine el valor de R_c .

La limitación para la aplicación de la ecuación 5.5 va más allá de la inexistencia de un método de medición directa de la concentración de polarización. Se debe considerar que la cantidad de

partículas que se concentran y retienen en la membrana modifican el radio del poro, el espesor de la membrana, su porosidad y su tortuosidad, lo cual en términos de la ecuación 5.4 significa la disminución de su capacidad de permeado (K_i). Por otra parte, los factores que oponen resistencia al flujo, R_m , R_c y R_l , se generan e incrementan por efecto del ensuciamiento de la membrana. De este modo, el proceso de ensuciamiento del medio filtrante interrelaciona las variables K_i con R_m , R_c y R_l . El método ensayado en el presente trabajo se basa en esta relación entre variables.

Se ha supuesto que al inicio de la corrida de filtración la resistencia debida a la concentración de polarización y al encostrado de partículas en la membrana, R_c y R_l , no se presentan, y por tanto el valor de la resistencia debida a la membrana, $1/R_m$, es igual a la capacidad de permeado de la misma, K_i . Por otra parte, el desarrollo de los factores de resistencia debidos a la acumulación de partículas y al encostrado de la membrana se manifiesta por la reducción del gasto filtrado y el incremento de la presión. En tal condición, el desarrollo de la concentración de polarización y el encostrado de partículas puede ser estimado por el efecto de disminución del gasto que ocasiona el ensuciamiento de la membrana durante la corrida de filtración, esta dependencia se expresa en la siguiente ecuación:

$$R_c + R_l = \frac{\Delta P \cdot A}{Q_f} - R_m \quad (5.6)$$

Donde Q_f es el gasto filtrado y A es el área de filtración. Con la ecuación 5.6, se puede obtener la función de concentración de polarización y de deposición de partículas, mediante la medición directa del cambio de gasto con respecto al tiempo, para un tipo de membrana específica, aceptando que su capacidad de permeado inicial, $1/K_i$, es igual a la resistencia debida a la membrana R_m .

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las curvas de saturación que se desarrollaron una vez construido el sistema experimental de ultrafiltración con membranas hidrofílicas conforme el objetivo específico 1. De acuerdo con el diseño de experimentos expuesto en la sección 5.2.1, se desarrollaron tres conjuntos de ensayos correspondientes a los objetivos específicos 2, 3 y 4, cuyos resultados se presentan a continuación.

6.1 Curva característica de saturación del agua destilada.

En la figura 6.1 se presenta la gráfica de flujo de permeado de agua destilada como una función del tiempo de operación. La curva corresponde al promedio de las corridas de filtración que no mostraron variabilidad bajo, la estadística de prueba χ^2 . En la Tabla 6.1, se presenta el conjunto de resultados de estos ensayos, la estimación de los operadores estadísticos, los criterios de rechazo y el cálculo de flujos.

El comportamiento de la gráfica de flujo de permeado de agua destilada corresponde a la curva típica de “*flujo-tiempo*” de ultrafiltración descrita por Song (1998). En ésta se reconocen tres fases, determinadas por la tasa de cambio del flujo de permeado. En la primer fase, delimitada en el gráfico de la figura 6.1 como la región “I”, se observa una caída de flujo a una tasa de cambio de –

1.33 m³/m² por minuto de operación. Este rápido cambio puede ser producido por el empuje de la masa de fluido que compacta la estructura de la membrana y estrecha sus poros.

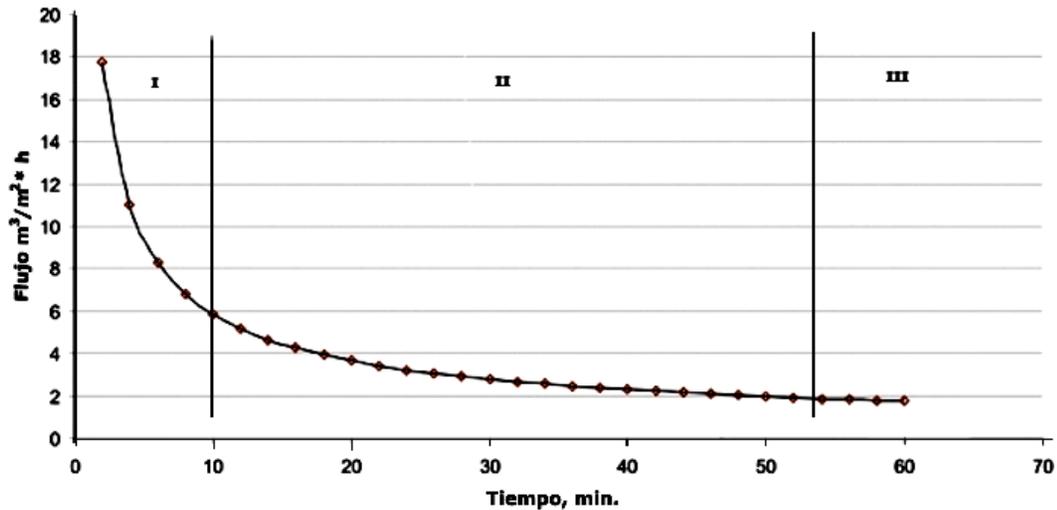


FIG. 6.1 Gráfica de flujo de permeado de agua destilada como una función del tiempo de operación.

En la fase dos (II, figura 6.1), el cambio del flujo de permeado es gradual, reduciéndose a una razón promedio de 0.088 m³/m² por minuto de operación. De acuerdo con Song (1988), en esta etapa la caída de flujo se atribuye a procesos de ensuciamiento de la membrana. En el caso particular del filtrado de agua destilada, el ensuciamiento obedece a la deposición de compuestos iónicos sobre la membrana.

En la fase "III", el flujo de permeado se ha reducido en casi el 90% del flujo inicial. En este punto, no se aprecian cambios significativos en la reducción del flujo de permeado y los incrementos de presión en la cámara de concentrado no pueden ser compensados con la apertura de la válvula de flujo del rechazo.

La caída de flujo de permeado de la filtración de agua destilada se presenta como función decreciente como se observa en la figura 6.2. La función del flujo con respecto al tiempo para el agua destilada es de tipo potencial, donde:

$$y=28.15x^{-0.68} \quad (6.1)$$

6.2 Función de flujo de permeado utilizando una disolución de polietilenglicol.

En la figura 6.2, se presentan la curva del flujo de permeado de agua destilada (H₂O) y la gráfica de los resultados de flujo de permeado obtenidos con la filtración de la disolución de polietilenglicol (PEG). En forma análoga al análisis efectuado para el caso del permeado de agua destilada, la curva corresponde al promedio de las corridas de filtración que no mostraron variabilidad bajo, la estadística de prueba χ^2 . En la Tabla 6.2, se presenta el conjunto de resultados de estos ensayos, la estimación de los operadores estadísticos, los criterios de rechazo y el cálculo de flujos.

La función del flujo de permeado afectada por la concentración de polarización, también se presenta como función decreciente, sin embargo, en este caso es de tipo exponencial, de acuerdo con:

$$y=27.94e^{-0.068x} \quad (6.2)$$

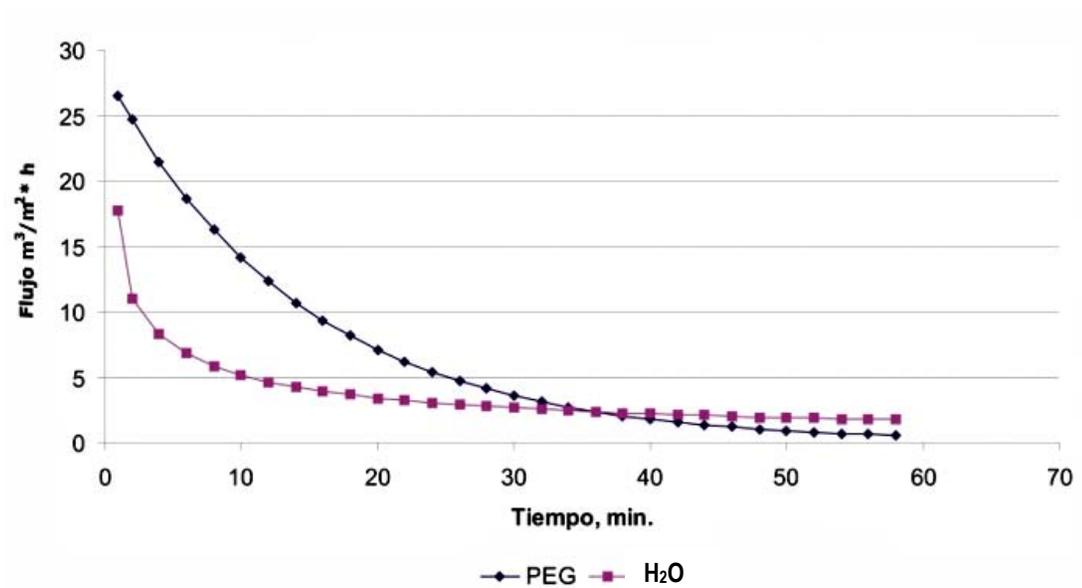


FIG. 6.2 *Flujos de permeado de agua destilada (H₂O) y de la disolución de polietilenglicol (PEG).*

En el caso del flujo de permeado de la disolución PEG tres aspectos resultan notables: durante los primeros 35 minutos de operación el flujo permeado es superior al de la filtración de agua destilada, durante este periodo los cambios en la tasa de decaimiento del flujo son graduales (-0.70 m³/m²*h) y, en la última etapa de filtración, el flujo de permeado de la disolución disminuye por debajo de los valores registrados por el permeado de agua destilada.

El análisis comparativo de los flujos de permeado permite observar que en la fase inicial, el flujo a través de la membrana es favorecido por la presencia de macromoléculas. El efecto contrario se aprecia, al final de la corrida de filtración, que es cuando se infiere que se alcanzó una acumulación de macromoléculas que obstruye la superficie de la membrana.

6.3 Modificación de la función del desempeño debida al cambio de presión

En la figura 6.3 se presenta el efecto en la curva de decaimiento del flujo de permeado de la disolución de polietilenglicol al aplicar pulsaciones de presión. Estos resultados permiten apreciar que la curva de decaimiento de flujo-tiempo presenta el mismo tipo de tendencia exponencial decreciente. En la tabla 6.3 se presentan los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento experimental.

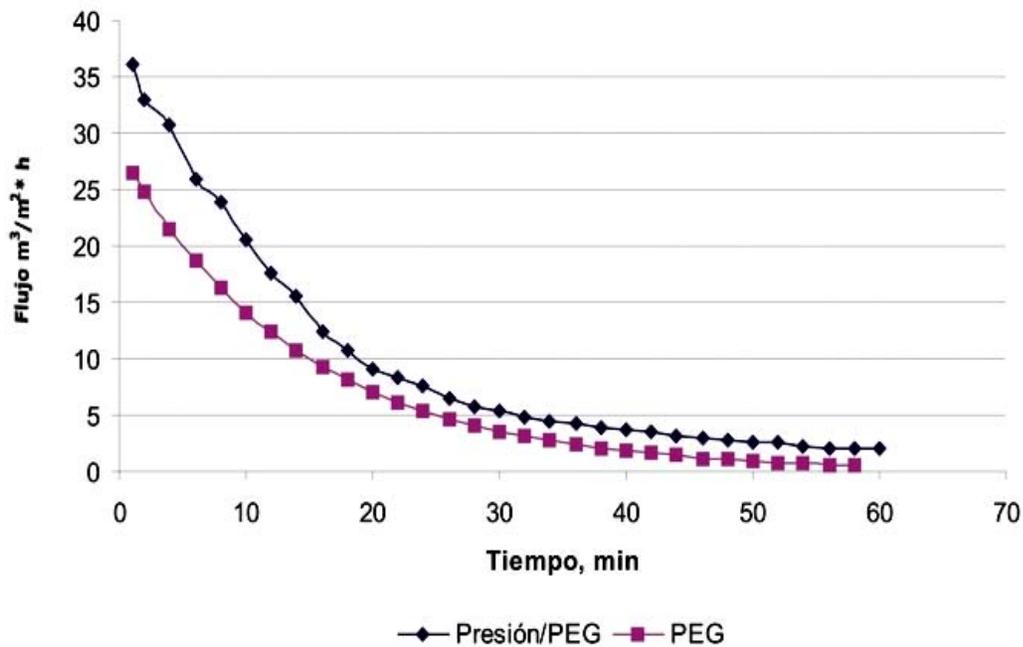


FIG. 6.3 *Flujos de permeado de la disolución de polietilenglicol en condiciones de operación normal (PEG) y al aplicar pulsaciones de presión (presión/PEG).*

Al aplicar las pulsaciones de presión se obtuvieron incrementos del 50% del volumen de permeado de la disolución de polietilenglicol y de un 135% con respecto al volumen permeado de agua destilada.

Por otra parte, la figura 6.4 muestra el desarrollo de la concentración de polarización y el encostrado de partículas, calculadas como R_C y R_L , conforme lo explicado en la sección 5.2.4 y expresado en la ecuación 5.6, por el efecto de disminución del gasto que ocasiona el ensuciamiento de la membrana durante la corrida de filtración, aceptando que la capacidad de permeado inicial, $1/K_i$, es igual a la resistencia debida a la membrana R_m .

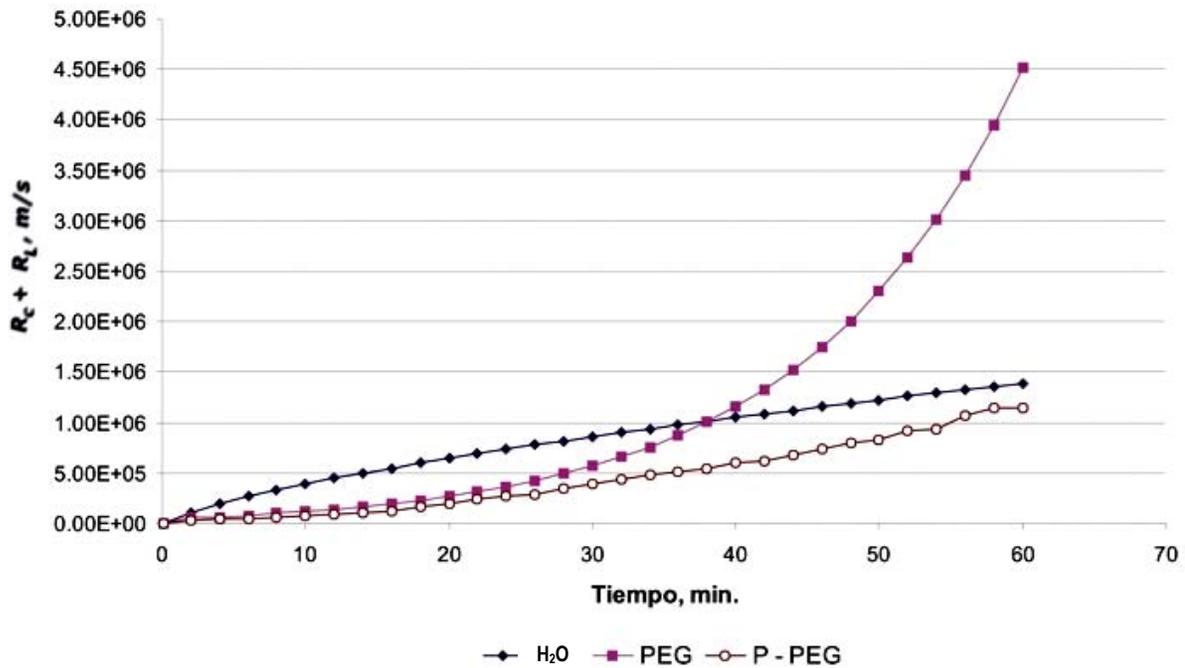


FIG. 6.4 Efecto del tratamiento experimental (P-PEG) evaluado mediante los factores de resistencia al flujo (R_C y R_L) derivados de la acumulación de macromoléculas y del encostrado sobre la superficie de la membrana.

Como puede apreciarse en la figura 6.4, en la curva correspondiente a la filtración de agua destilada (H_2O), donde no hay macromoléculas que ocasionen concentración de polarización, la resistencia debida a la presencia de iones, R_L , aumenta ligeramente con respecto al tiempo en forma casi lineal. En contraste, en la curva correspondiente a la filtración de la solución de polietilenglicol (PEG), la resistencia ocasionada por la concentración de polarización se manifiesta de manera exponencial creciente.

El comportamiento de la curva correspondiente a la filtración de la disolución de polietilenglicol al aplicar pulsaciones de presión (P-PEG) es similar a la correspondiente a la filtración de agua destilada (H₂O), con valores de resistencia inferiores en todos los puntos. El análisis estadístico que se presenta en la Tabla 6.4, demostró que no existen diferencias significativas entre los valores de la curva de H₂O y la de P-PEG y que sí existen diferencias altamente significativas con respecto a los valores de la curva de PEG.

Estos resultados demuestran que las pulsaciones de presión tienen un efecto significativo en la reducción de la concentración de polarización, debido a que se inducen turbulencias y cambios en la dirección del fluido que resuspenden las macromoléculas acumuladas en la superficie de la membrana y las conducen con la corriente principal del fluido hacia la salida del rechazo, favoreciendo así el flujo del permeado.

Además, de los resultados de la experimentación se puede inferir que la resistencia debida a la deposición de compuestos iónicos es menor en la filtración de P-PEG que en la filtración de H₂O debido al mismo efecto de las macromoléculas encontrado en filtración con PEG (sección 6.2). Al efectuar la revisión bibliográfica no se encontraron reportes de estudios en los cuales se haga referencia a un incremento en el flujo, asociado a la presencia de macromoléculas, así como información sobre hipótesis o teorías que sugieran que este es un comportamiento factible. Pese a ello, el fenómeno observado guarda analogía con el trabajo de Noordmand *et al.* (2002), quienes probaron que la presencia de sólidos fluidizados en la cámara de concentrado incrementa el flujo, señalando que el principal mecanismo responsable del incremento es la contribución de los cuerpos sólidos en el mezclado de los solutos acumulados en la proximidad de la membrana.

Por otra parte, los resultados permiten inferir que existe afinidad entre los iones disueltos y las macromoléculas, las cuales, al ser arrastradas con el flujo principal de la corriente, arrastran a su vez a los iones, disminuyendo la deposición de compuestos iónicos en la superficie e interior de la membrana, de forma tal que se explica el incremento del 135% en el volumen de permeado.

TABLA 6.1 RESULTADOS DE LA ULTRAFILTRACIÓN DE AGUA DESTILADA

No. de ensayo	H ₂ O-1	H ₂ O-2	H ₂ O-3	H ₂ O-4	H ₂ O-5	H ₂ O-6	H ₂ O-7	H ₂ O-8	H ₂ O-9	H ₂ O-10	H ₂ O-11	H ₂ O-12	Media general	Media Final	flujo ^a , mL/min.*cm ²	flujo ^b , m ³ /m ² *h
tiempo, min	20-Feb-03 mL/min	25-Feb-03 mL/min	27-Feb-03 mL/min	4-Mar-03 mL/min	6-Mar-03 mL/min	10-Mar-03 mL/min	13-Mar-03 mL/min	3-Abr-03 mL/min	4-Abr-03 mL/min	22-Abr-03 mL/min	24-Abr-03 mL/min	29-May-03 mL/min				
2	227	166	139	204	157	166	220	202	155	162	199	285	190.17	185.80	29.57	17.74
4	133	110	94	121	102	113	129	117	100	107	118	159	116.92	115.00	18.30	10.98
6	98	86	75	89	79	90	94	85	78	84	87	113	88.17	87.00	13.85	8.31
8	78	72	64	72	66	76	76	68	65	70	70	89	72.17	71.30	11.35	6.81
10	66	63	56	61	58	67	64	57	56	62	60	73	61.92	61.40	9.77	5.86
12	57	57	51	53	52	61	55	49	50	55	52	63	54.58	54.10	8.61	5.17
14	51	52	47	47	47	56	49	44	46	50	46	55	49.17	48.80	7.77	4.66
16	46	48	43	43	43	52	44	39	42	46	42	49	44.75	44.50	7.08	4.25
18	42	45	41	39	40	49	41	36	39	43	38	45	41.50	41.20	6.56	3.93
20	39	42	38	36	38	46	37	33	36	41	35	41	38.50	38.30	6.10	3.66
22	36	40	36	34	35	43	35	30	34	38	33	38	36.00	35.80	5.70	3.42
24	34	37	35	32	34	41	32	28	33	36	31	35	34.00	33.80	5.38	3.23
26	32	36	33	30	32	39	31	27	31	35	29	33	32.33	32.20	5.12	3.07
28	30	34	32	28	31	38	29	25	30	33	28	31	30.75	30.60	4.87	2.92
30	28	33	30	27	29	36	27	24	28	32	26	29	29.08	29.00	4.62	2.77
32	27	32	29	25	28	35	26	23	27	31	25	28	28.00	27.90	4.44	2.66
34	26	30	28	24	27	34	25	22	26	30	24	26	26.83	26.80	4.27	2.56
36	25	29	28	23	26	33	24	21	25	29	23	25	25.92	25.80	4.11	2.46
38	24	28	27	22	25	32	23	20	24	28	22	24	24.92	24.80	3.95	2.37
40	23	28	26	22	24	31	22	19	24	27	21	23	24.17	24.10	3.84	2.30
42	22	27	25	21	24	30	21	18	23	26	20	22	23.25	23.20	3.69	2.22
44	21	26	25	20	23	29	20	18	22	25	20	21	22.50	22.40	3.57	2.14
46	20	25	24	19	22	29	20	17	22	25	19	20	21.83	21.80	3.47	2.08
48	20	25	23	19	22	28	19	16	21	24	18	20	21.25	21.20	3.37	2.02
50	19	24	23	18	21	27	18	16	20	23	18	19	20.50	20.40	3.25	1.95
52	18	24	22	18	21	27	18	15	20	23	17	18	20.08	20.10	3.20	1.92
54	18	23	22	17	20	26	17	15	20	22	17	18	19.58	19.50	3.10	1.86
56	17	23	21	17	20	26	17	15	19	22	16	17	19.17	19.20	3.06	1.83
58	17	22	21	16	19	25	16	14	19	21	16	17	18.58	18.50	2.94	1.77
60	17	22	21	16	19	25	16	14	18	21	16	16	18.42	18.40	2.93	1.76
suma	1311	1309	1179	1213	1184	1410	1265	1127	1153	1271	1186	1452	1255	1243		
media	44	44	39	40	39	47	42	38	38	42	40	48	42	41		
variancia	1900.63	959.00	654.70	1528.05	867.77	936.90	1787.25	1511.77	848.60	914.45	1452.46	3023.01	1298.42	1239.30		
desviación estandar	43.60	30.97	25.59	39.09	29.46	30.61	42.28	38.88	29.13	30.24	38.11	54.98	36.03	35.20		
χ_0^2	42.45	21.42	14.62	34.13	19.38	20.93	39.92	33.77	18.95	20.42	32.44	67.52				

Criterios de rechazo $\chi_0^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2 = 15.99$
 $\alpha = 0.05$ $\chi_0^2 > \chi_{\alpha/2}^2 = 45.71$

^aflujo, mL/min.*cm² = "media final"/ 6.28 cm² (área de filtración)
^bflujo, m³/m²*h = (flujo, mL/min.*cm²)*0.6

TABLA 6.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ULTRAFILTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE POLIETILENGLICOL AL 0.2%

No. de ensayo	PEG-01	PEG-02	PEG-03	PEG-04	PEG-05	PEG-06	PEG-07	PEG-08	PEG-09	Media general	Media final	flujo, mL/min.*cm ²	flujo, m ³ /h*m ²
tiempo, min	13-May-03 mL/min	14-May-03 mL/min	21-May-03 mL/min	10-Jun-03 mL/min	10-Jun-03 mL/min	12-Jun-03 mL/min	13-Jun-03 mL/min	17-Jun-03 mL/min	19-Jun-03 mL/min				
1	162	267	275	290	324	371	267	246	275	275.22	277.71	44.20	26.52
2	151	249	257	269	299	344	249	230	261	256.56	259.14	41.24	24.75
4	133	218	224	230	255	296	215	201	234	222.89	225.29	35.86	21.51
6	116	191	195	196	218	254	186	176	209	193.44	195.86	31.17	18.70
8	102	167	170	168	186	219	161	154	188	168.33	170.57	27.15	16.29
10	89	146	148	143	158	188	140	135	168	146.11	148.29	23.60	14.16
12	78	127	129	123	135	162	121	118	151	127.11	129.14	20.55	12.33
14	68	111	112	105	115	139	105	103	135	110.33	112.29	17.87	10.72
16	60	97	98	90	98	120	91	90	121	96.11	97.86	15.57	9.34
18	52	85	85	77	84	103	79	79	109	83.67	85.43	13.60	8.16
20	46	74	74	65	72	89	68	69	97	72.67	74.14	11.80	7.08
22	40	65	65	56	61	76	59	60	87	63.22	64.71	10.30	6.18
24	35	57	56	48	52	65	51	53	78	55.00	56.43	8.98	5.39
26	31	50	49	41	44	56	44	46	70	47.89	49.14	7.82	4.69
28	27	44	43	35	38	48	38	40	63	41.78	43.00	6.84	4.11
30	24	38	37	30	32	42	33	35	56	36.33	37.29	5.93	3.56
32	21	33	32	26	28	36	29	31	51	31.89	32.86	5.23	3.14
34	18	29	28	22	24	31	25	27	45	27.67	28.57	4.55	2.73
36	16	25	25	19	20	26	21	24	41	24.11	25.00	3.98	2.39
38	14	22	21	16	17	23	19	21	36	21.00	21.71	3.46	2.07
40	12	19	19	14	15	20	16	18	33	18.44	19.14	3.05	1.83
42	11	17	16	12	12	17	14	16	29	16.00	16.57	2.64	1.58
44	9	15	14	10	11	14	12	14	26	13.89	14.57	2.32	1.39
46	8	13	12	9	9	12	10	12	23	12.00	12.57	2.00	1.20
48	7	11	11	7	8	11	9	11	21	10.67	11.14	1.77	1.06
50	6	10	9	6	7	9	8	9	19	9.22	9.71	1.55	0.93
52	5	9	8	5	6	8	7	8	17	8.11	8.57	1.36	0.82
54	5	8	7	5	5	7	6	7	15	7.22	7.57	1.21	0.72
56	4	7	6	4	4	6	5	6	14	6.22	6.57	1.05	0.63
58	4	6	5	3	4	5	4	5	12	5.33	5.57	0.89	0.53
suma	1354.00	2210.00	2230.00	2124.00	2341.00	2797.00	2092.00	2044.00	2684.00	2208.44	2246.43		
media	45.13	73.67	74.33	70.80	78.03	93.23	69.73	68.13	89.47	73.61	74.88		
variancia	2186.81	5936.02	6330.78	6971.82	8646.86	11420.94	5943.03	5050.26	6228.67	6280.34	6392.19		
desviación estandar	46.76	77.05	79.57	83.50	92.99	106.87	77.09	71.07	78.92	79.25	79.95		
χ_0^2	10.10	27.41	29.23	32.19	39.93	52.74	27.44	23.32	28.76	29.00	29.52		

Criterios de rechazo
 $\alpha = 0.05$

$$\chi_0^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2 = 15.99$$

$$\chi_0^2 > \chi_{\alpha/2}^2 = 45.71$$

^aflujo, mL/min.*cm² = "media final"/ 6.28 cm² (área de filtración)
^bflujo, m³/m²*h = (flujo, mL/min.*cm²)*0.6

TABLA 6.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ULTRAFILTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE POLIETILENGLICOL APLICANDO PULSACIONES DE PRESIÓN

No. de ensayo	P/PEG-01	P/PEG-02	P/PEG-03	P/PEG-04	P/PEG-05	P/PEG-06	Media	flujo ^a , mL/min.*cm ²	flujo ^b , m ³ /m ² *h
tiempo, min.	6-Oct-03 mL/min	8-Oct-03 mL/min	10-Oct-03 mL/min	13-Oct-03 mL/min	15-Oct-03 mL/min	20-Oct-03 mL/min			
1	400	364	384	370	390	364	378.67	60.27	36.16
2	340	340	364	348	348	330	345.00	54.91	32.94
4	308	312	348	325	326	310	321.50	51.17	30.70
6	256	264	300	270	275	260	270.83	43.10	25.86
8	240	240	280	250	256	240	251.00	39.95	23.97
10	188	240	212	215	222	210	214.50	34.14	20.48
12	176	200	180	185	190	180	185.17	29.47	17.68
14	128	188	176	170	160	160	163.67	26.05	15.63
16	104	160	132	130	130	126	130.33	20.74	12.45
18	92	136	112	112	110	110	112.00	17.83	10.70
20	84	104	94	94	94	96	94.33	15.01	9.01
22	70	104	86	85	90	86	86.83	13.82	8.29
24	62	92	84	80	80	78	79.33	12.63	7.58
26	58	76	68	66	72	70	68.33	10.88	6.53
28	50	68	66	60	60	62	61.00	9.71	5.83
30	45	61	62	56	55	55	55.67	8.86	5.32
32	42	58	56	48	50	50	50.67	8.06	4.84
34	38	52	52	46	48	46	47.00	7.48	4.49
36	34	48	50	46	44	46	44.67	7.11	4.27
38	34	44	46	42	42	38	41.00	6.53	3.92
40	32	42	44	40	42	37	39.50	6.29	3.77
42	30	40	38	37	36	36	36.17	5.76	3.45
44	28	38	34	34	34	34	33.67	5.36	3.21
46	26	34	32	31	32	32	31.17	4.96	2.98
48	24	34	32	30	30	30	30.00	4.77	2.86
50	22	30	30	28	28	26	27.33	4.35	2.61
52	22	30	30	28	28	24	27.00	4.30	2.58
54	20	26	26	24	24	22	23.67	3.77	2.26
56	20	24	24	22	22	20	22.00	3.50	2.10
58	20	24	24	22	22	20	22.00	3.50	2.10
60	20	24	24	22	22	20	22.00	3.50	2.10
suma	3013	3497	3490	3316	3362	3218	3316		
media	97.19	112.81	112.58	106.97	108.45	103.81	106.97		
variancia	11282.56	10704.69	12406.45	11151.77	11646.52	10334.83	11202.41		
desviación estandar	106.22	103.46	111.38	105.60	107.92	101.66	105.84		
χ_0^2	30.21	28.67	33.22	29.86	31.19	27.68	30.00		

Criterios de rechazo
 $\alpha = 0.05$

$$\chi_0^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2 = 16.79$$

$$\chi_0^2 > \chi_{\alpha/2}^2 = 46.98$$

^aflujo, mL/min.*cm² = "media final"/ 6.28 cm² (área de filtración)

^bflujo, m³/m²*h = (flujo, mL/min.*cm²)*0.6

TABLA 6.4 EFECTO DE LOS CAMBIOS DE PRESIÓN EN LOS FACTORES QUE Oponen RESISTENCIA AL FLUJO DEBIDOS A LA CONCENTRACIÓN DE POLARIZACIÓN Y A LA FORMACIÓN DE GEL

n	tiempo, min	$R_c + R_{pl}, m/s$			
		H ₂ O	PEG	P - H ₂ O	P - PEG
1	0.1	6.21E-12	6.21E-12	6.21E-12	6.21E-12
2	2	1.05E+05	5.90E+04	3.77E+04	3.41E+04
3	4	1.91E+05	6.58E+04	5.31E+04	4.08E+04
4	6	2.64E+05	8.08E+04	7.61E+04	4.63E+04
5	8	3.29E+05	9.81E+04	8.84E+04	6.14E+04
6	10	3.89E+05	1.18E+05	1.01E+05	6.90E+04
7	12	4.45E+05	1.41E+05	1.14E+05	8.66E+04
8	14	4.98E+05	1.67E+05	1.63E+05	1.06E+05
9	16	5.49E+05	1.97E+05	2.72E+05	1.24E+05
10	18	5.97E+05	2.31E+05	3.39E+05	1.65E+05
11	20	6.44E+05	2.70E+05	4.81E+05	1.97E+05
12	22	6.90E+05	3.15E+05	5.25E+05	2.41E+05
13	24	7.34E+05	3.67E+05	5.51E+05	2.65E+05
14	26	7.76E+05	4.26E+05	6.15E+05	2.93E+05
15	28	8.18E+05	4.93E+05	7.21E+05	3.46E+05
16	30	8.59E+05	5.71E+05	7.39E+05	3.91E+05
17	32	8.98E+05	6.59E+05	8.09E+05	4.32E+05
18	34	9.37E+05	7.60E+05	8.20E+05	4.78E+05
19	36	9.75E+05	8.76E+05	8.55E+05	5.18E+05
20	38	1.01E+06	1.01E+06	9.07E+05	5.47E+05
21	40	1.05E+06	1.16E+06	9.07E+05	5.99E+05
22	42	1.09E+06	1.33E+06	9.96E+05	6.23E+05
23	44	1.12E+06	1.53E+06	1.07E+06	6.84E+05
24	46	1.16E+06	1.75E+06	1.04E+06	7.37E+05
25	48	1.19E+06	2.01E+06	1.10E+06	7.99E+05
26	50	1.23E+06	2.30E+06	1.15E+06	8.31E+05
27	52	1.26E+06	2.64E+06	1.20E+06	9.16E+05
28	54	1.29E+06	3.02E+06	1.25E+06	9.28E+05
29	56	1.32E+06	3.45E+06	1.30E+06	1.06E+06
30	58	1.36E+06	3.95E+06	1.34E+06	1.15E+06
31	60	1.39E+06	4.51E+06	1.40E+06	1.15E+06

suma	2.52E+07	3.46E+07	2.10E+07	1.39E+07
media	8.12E+05	1.11E+06	6.77E+05	4.49E+05
variancia	1.58E+11	1.58E+12	2.05E+11	1.29E+11
desviación estandar	3.97E+05	1.26E+06	4.52E+05	3.60E+05
χ_0^2	30.00	299.85	38.94	24.63

Criterios de rechazo

$\alpha = 0.05$

$\chi_0^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2 = 17.55$

$\chi_0^2 > \chi_{\alpha/2}^2 = 48.21$

$$R_c + R_{pl} = \frac{\Delta P \times A}{Q_f} - \frac{1}{k_i}$$

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones derivadas tanto de los resultados experimentales, como del análisis de la revisión bibliográfica, para la evaluación del efecto de los cambios de presión sobre la concentración de polarización y deposición de partículas en membranas hidrofílicas empleando un sistema experimental de ultrafiltración.

7.1 Conclusiones.

1. Los resultados de los experimentos demuestran que al efectuar cambios de presión en la cámara de concentrado se logra modificar los patrones de flujo, con lo que se favorece el mezclado y la dispersión de las partículas aglutinadas en la proximidad de la membrana, es decir, se reduce la concentración de polarización.
2. La obtención de la curva característica de saturación de membranas hidrofílicas con agua destilada permitió distinguir el efecto de ensuciamiento ocasionado por adsorción y precipitación de compuestos iónicos, del ocasionado por la concentración de polarización

3. Los ensayos efectuados con la disolución de polietilenglicol permitieron determinar la función de concentración de polarización y deposición en el sistema de las membranas hidrofílicas, la cual es decreciente, de tipo exponencial y diferente a la obtenida con agua destilada.
4. El tratamiento de los cambios de presión, como metodología de operación, probó tener un efecto de disminución de la resistencia al flujo ocasionada por la concentración de polarización de macromoléculas R_C , hasta un nivel equiparable al medido en la ultrafiltración de agua destilada, en ausencia de las macromoléculas.
5. El efecto de los cambios de presión se manifiesta en la disminución de resistencia y, con ello, en la eficiencia de la filtración, obteniendo incrementos del 50% en volumen de permeado en la disolución del polietilenglicol y de un 135% con respecto al permeado de agua destilada.
6. La presencia de macromoléculas en la cámara de concentrado incrementa el flujo de permeado, debido a la contribución de los cuerpos sólidos en el mezclado de los solutos acumulados en la proximidad de la membrana, aunado a la afinidad de los iones disueltos con las macromoléculas, los cuales son arrastrados, en conjunto, con el flujo principal de la corriente.
7. Fue apropiada la metodología desarrollada en este trabajo para la medición de la concentración de la polarización a través de las resistencias al flujo, ya que permite distinguir los efectos de la resistencia de la membrana R_m , de la resistencia debida a la concentración de polarización R_C y la resistencia debida a la deposición de compuestos iónicos R_L .

7.2 Recomendaciones.

1. Desarrollar estudios dirigidos a evaluar el efecto de los cambios de presión en la cámara de concentrado sobre la vida útil de las membranas.
2. Desarrollar estudios tendientes a evaluar el efecto de la concentración de macromoléculas y de diferentes tipos de macromoléculas, en el flujo de permeado, procurando distinguir la contribución mecánica de las macromoléculas de la contribución por afinidad química.
3. Experimentar con otro tipo de membranas el sistema de ultrafiltración operado con cambios de presión en la cámara de concentrado.

NOTACIÓN

A	Área [L^2]
CB	Concentración del componente "B" [$M L^{-3}$]
CB^*	Concentración de saturación del componente "B" [$M L^{-3}$]
D	Coefficiente de difusión [$L^2 t^{-1}$]
F	Fuerza [$M L t^{-2}$]
F_w	Flujo [$M L^{-2} t^{-1}$]
$F_{w,25}$	Capacidad de flujo con agua a 25 °C
$F_{w,t}$	Capacidad de flujo con agua a temperatura t
JB	Flujo de soluto B [$M t^{-1}$]
JV	Flujo volumétrico [$L^3 t^{-1}$]
K_i	Constante de proporcionalidad entre flujo y presión, también se le denomina en este texto coeficiente de transferencia de masa [t^{-1}]
k	Constante de velocidad de agregación de iones a un núcleo, en la cristalización de precipitados [$(L^3)^n t^{-1} M^{-1} mol^{(1-n)}$]
L	Coefficiente de permeabilidad de la membrana
M	Molaridad, número de moles de soluto por litros de solución. El mol es una unidad práctica de masa, ya que no se puede determinar experimentalmente el peso de una molécula.
n	Constante, adimensional
P_a	Presión aplicada [L]
P	Presión [$M L^{-1} t^{-2}$]
Q_a	Gasto de alimentación [$L^3 t^{-1}$]
Q_p	Gasto de permeado [$L^3 t^{-1}$]
r_p	Radio del poro [L]
R	Constante universal de los gases [$0.082 L \cdot atm / K \cdot mol$ ó $8.314 J / K \cdot mol$]
R_c	Resistencia debida a la capa de concentración de polarización [$L t^{-1}$]
R_m	Resistencia debida a la membrana [$L t^{-1}$]
R_l	Resistencia debida al encostrado de partículas [$L t^{-1}$].

S Área superficial disponible para precipitación. $[M L^3]$
 t Temperatura, $^{\circ}C$
 T Temperatura absoluta, $^{\circ}K$
 T° Tortuosidad, factor dado por el cociente "Tamaño de poro / espesor de membrana",
adimensional.
 V Volumen $[L^3]$
 W Trabajo $[M L^{-1} t^{-1}]$

α factor de extracción $[L^3 t^{-1} / L^3 t^{-1}]$
 δ_m Espesor de Membrana $[L]$
 δ Espesor de la capa de concentración de solutos $[L]$
 ε porosidad, adimensional
 μ Viscosidad absoluta $[M L^{-1} t^{-1}]$
 π Presión osmótica, en atmósferas.
 ρ Densidad de masa $[M L^{-3}]$
 σ Coeficiente de reflexión de Staverman, adimensional.
 ω Potencial químico del componente B, L^3/t

REFERENCIAS

Aliane A., Bounatiro N., Cherif A. T., y Akretche D. E. (2001). "Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water – soluble macroligand" *Water Research* Vol. 35, No. 9 pp. 2320-2326.

Ander P., y Sonnessa A. (1978). "*Principios de Química, Introducción a los Conceptos Teóricos*", editorial Limusa, México.

Aptel P. y Buckley C. (1998). "*Tipos de Operaciones de Membrana*", en "Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana, Principios Procesos y Aplicaciones", American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research. Commission of South Africa. Ed. McGraw Hill.

Arreguín F. y Martín A. (2000). "Desalinización del Agua", *Ingeniería Hidráulica en México*. Vol. XV, Núm. 1 págs.27-49, enero - abril del 2000.

Atkins P.W. (1994). *Physical Chemistry*, Quinta edición, Oxford University Press, U.S.A.

AWWA (1995). "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*" American Public Health Association, Washington, USA.

Belfort G., Davis R.H. y Zydney A.L. (1994). "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol 96, pp 109-122.

Botha G., Sanderson R. y Buckley C. (1992). "Brief Historical Review of Membrane Development and Membrane Applications in Wastewater Treatment in Southern Africa", en "*Membrane Technology in Wastewater Management*". Water Science and Technology. Vol. 25, No. 10 pp1-4. Gran Bretaña.

Bourgeois K. N., Darby J. L. y Tchobanoglous G. (2001). "Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness" *Water Research* vol. 35 No. 1, pp. 77-90.

Brouckaert C.J., Buckley C.A., Jacobs E.P. (1999). "Common pitfalls in the design and operation of membrane plants – or how I should have done it" *Water Science & Technology* Vol.39. No. 10-11 pp 107-114.

Castellan G.W. (1964). *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company. Inc., U.S.A.

Chang R. (1995). "*Química*". Cuarta edición, McGraw-Hill. México.

Chen V., Fane, A.G., Madaeni, S. y Wenten, I.G. (1997). "Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation." *Journal of Membrane Science*, Vol 125, pp 109-122.

Cherkasov, A.N., Tsareva, S.V. y Polotsky, A.E. (1995). "Selective properties of ultrafiltration membranes from the standpoint of concentration polarization and adsorption phenomena." *Journal of Membrane Science*, Vol 104, pp157-164.

Cho J., Amy G., Pellegrino J., Yoo Y. (1998). "Characterization of clean and natural organic matter (Nom) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization" *Desalination* 118 pp. 101-108

Costigan G., Bellhouse B. J., Picard C. (2002). "Flux enhancement in microfiltration by corkscrew vortices formed in helical flow passages" *Journal of Membrane Science* 206 pp. 179-188.

Cross J. (1992). "Membrane Processes: Versatile Technology for Cutting Cost and Protecting the Environment", *Filtration & Separation*, 29 Núm. 5, págs. 386-390.

Crozes G. F., Jacangelo J. G., Anselme C., Laine J. M. (1997). "Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling" *Journal of Membrane Science* 124 pp. 63-76.

Del Castillo L.F. (1986). "El Fenómeno Mágico de la Ósmosis". Num 16 de la serie "La Ciencia desde México". Editado por la Secretaría de Educación Publica, Fondo de Cultura Económica y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México.

Ernst M., Sachse A, Steinberg C. E. W., y Jekel M. (2000). "Characterization of the doc in manofiltration permeates of a tertiary effluent" *Water Research* Vol. 34 No. 11, pp. 2879-2886.

Geankoplis, C. J. (1978). "*Procesos de transporte y operaciones unitarias*" Cia. Editorial Continental, México. ISBN- 968-26-0300-5.

Guo L., Hunt B. J. y Santschi P. H. (2001). "Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO₄) in natural waters" *Water Research* Vol. 35, No. 6, pp. 1500-1508.

Freeman H. (1988). "*Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*", U.S. Environmental Protection Agency; Hazardous Waste Engineering Research Laboratory. McGraw-Hill.

Hartig C, Ernst M y Jekel M. (2001). "Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon" *Water Research* Vol. 35 No. 16, pp. 3998—4003.

Hong, S. y Elimelech M. (1997). "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes" *Journal of Membrane Science* vol 132, pp 159-181.

Kim I., Lee k. (2004). "Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation". *Journal of Membrane Science* vol 230, pp 183-188.

Lhassani A., Rumeau M., Benjelloun D., y Pontie M. (2001). "Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water" *Water Research* Vol. 35 No. 13, pp. 3260-3264.

Lee H., Amy G., Cho J.m Yoon Y., Moon S. y Kim I. (2001). "Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter" *Water Research* Vol. 35, No. 14, pp. 3301-3308.

Lee S. y Lee C. (2000). "Effect of Operating Conditions on CaSO₄ Scale Formation Mechanism in Nanofiltration for Water Softening". *Water Research*, Vol. 34, No.15 pp. 3854-3866. Great Britain.

Ma H., Bowman C. y Davis R. (2000). "Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification". *Journal of Membrane Science* vol 173, pp 191-200.

Mallevalle J., Odendaal P. y Wiesner M. (1998), "La Incidencia de las Membranas en el Tratamiento del Agua y de las Aguas Residuales", en "*Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana, Principios Procesos y Aplicaciones*", American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research. Commission of South Africa. Ed. McGraw Hill.

Moftah K. (2003). "For water treatment, consider high-pH reverse osmosis". *Chemical Engineering*, September. pp 62-69 NY U.S:

Montgomery D.C. (1991). "*Diseño y análisis de experimentos*". Ed. Grupo Editorial Iberoamérica. México.

Morel G., Ouazzani N., Graciaa A. y Lachaise J. (1997). "Surfactant modified ultrafiltration of nitrate ion removal". *J. Membr. Sci.* Vol. 134, 47-57.

Mutlu S.H., Yetis U., Gurkan T., Yilmaz L. (2002). "Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes". *Water Research*, Vol. 36, No. 16, pp. 609-616.

Nalco Chemical company. (1988). "*Nalco Water Handbook*" New York : McGraw-Hill, F.K. Kemmer (editor).

Nikolova, J.D.. y Islam, M.A. (1998). "Contribution of Absorbed layer Resistance to de Flux-Decline in an Ultrafiltration Process" *Journal Membrane Science*, vol 146 pp 105-111.

Noordman T., Jonge A., Wesselingh J., Bel W. Dekker M., Voorde E., Grijpma S. (2002). "Application of fluidized particles as turbulence promoters in ultrafiltration improvement of flux and rejection" *Journal of Membrane Science* 5331 pp. 1-13.

Nguyen Q., Glinel K., Pontié M., Ping Z. (2004). "Immobilization of Bio-macromolecules onto membranes via and absorbed nanolayer an insight into mechanism". *Journal of Membrane Science* 232 pp. 123-132.

Osol, A. and Hoover J.E. (1975). *Remington's Pharmaceutical Sciences*. 15th ed. Easton, Pennsylvania: Mack Publishing Co. pp 1535

Paris J. Guichardon P., Charbit F. (2002). "Transport phenomena in ultrafiltration: a new two-dimensional model compared with classical models" *Journal of Membrane Science* 207 pp. 43-58.

Patty, F. (1963). *Industrial Hygiene and Toxicology: Volume II: Toxicology*. 2nd ed. New York: Interscience Publishers. pp 1512

Peters T. (1999). "Cleaning Landfill Leachate by Reverse Osmosis", *Water 21, Magazine of the International Water Association*, Nov.-Dec. 33-35

Pieracci J., Crivello J. V., Belfort G. (2002). "Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes" *Journal of Membrane Science*, vol. 202 pp 1-16

Reynolds, T. D. (1977), "Unit Operations And Processes in Environmental Engineering", Boston MA. PWS-Kent

Rudie, Brian. (2002) <http://www.osmo.com/products/page772.htm>

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

Schafer A. I., Fane A. G. y Waite T. D. (1998). "Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions" *Desalination* 118 pp. 109-122

Schafer A. I. Fane A. G. y Waite T. D. (2001). "Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter" *Water Research* Vol. 35, No. 6 pp. 1509-1517.

Schwinge J., Wiley D., Fane A., Guenther R. (2000). "Characterization of zigzag spacer for ultrafiltration". *Journal of Membrane Science*. Vol. 172, pp19-31

Skelton R. y Skerratt G. (1999), "Water Treatment Using Membrane Systems", *Water 21, Magazine of the International Water Association*, Nov.-Dec. 33-35

Slovak, Robert. (2002) "¿Cuánto tiempo deben durar mis membranas de OI?. Incrustación y sentido común". *Agua Latinoamérica*, Vol.2 No. 1 pp. 36-42

Snoeyink, V.L. y Jenkins, D. (1990). "Química del Agua", Editorial Limusa, México. ISBN 968-18-1608-0

Song, L. (1998) "Flux decline en crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling". *Journal of Membrane Science*. Vol. 139, pp183-200

Spiegler K.S. (1996). "Principles of Desalination", Academic Press, New York and London.

Taylor J.S., Thompson D.M. y Carswell J.K. (1987) "Applying Membrana Processes To GroundWater Sources for Trihalometane Precursos Control", *Journal American Water Works Association*, 79(8):72-82.

Taylor J. S., Duranceau S. J., Barret W. M. y Goigel J.F. (1989), "Assessment Of Potable Water Membrane Applications And Research Needs", American Water Works Association, Research Foundation. E.U.

The Merck Index. (1976). 9th ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc.,. pp. 984

Tchobanoglous G. y Schoeder E., 1987, "WATER QUALITY: characteristics, modeling, modification." Addison-Wesley Publishing company, E.U.

Torok Melisa. (1994). "The Filtration Spectrum", *Filtration News*, 01 May 1994

Um M.J., Yoon S. H., Lee C. H. Chung K. Y., y Kim J. (2001). "Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater" *Water Research* Vol. 35 No. 17 pp. 4095-4101.

Wagner J. (2001). "Membrane Filtration Handbook; Practical Tips and Hints", segunda edición, Osmonic, Inc. USA.

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

Yanagishita H., Arai J., Sandoh T., Negishi H., Kitamoto D., Ikegami T., Haraya K., Idemoto Y., Koura N. (2004). "Preparation of polyimide composite membranes grafted by electron beam irradiation". *Journal of Membrane Science*. Vol. 232, pp 93-98.

Zander A. K. Y Curry N. K. (2001). "Membrane and solution effects on solute rejection and productivity" *Water Research* Vol. 35 No. 18 pp. 4426-4434.

Zhao Z., Li J., Zhang D., Chen C. (2004). "Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration by low temperature plasma I. Graft of acrylic acid in gas". *Journal of Membrane Science*. Vol. 232, pp1-8

PATENTES CONSULTADAS

OFICINA DE PATENTES DE ESTADOS UNIDOS

Inventor (es)	Fecha de Emisión	No. patente	Título
Bresler Sidney	01/02/1972	3' 639,231	Desalination process
Cavanaugh et al.	03/09/1918	1' 277,695	Soilproof Fabric and process of making
Grimme Henry	04/12/1973	3' 776,842	Water Cleaning Treatment
Jennings James	01/11/1975	3' 917,526	Combined Foam Flotation and membrane separation processing
Johnson et al.	04/03/1969	3' 431,201	Hiperfiltration Process Having Ion Exchange Pretreatment
Loeb et al	12/05/1964	3' 133,132	High flow porous membranes for separating water from saline solutions
Malm et al.	19/09/1967	3' 342,728	Desalinization of Water
Reichel et al.	28/12/1943	2' 337,927	Apparatus for making tubing
Schramm A.F.	15/07/1952	2' 603,575	Method of making a stiffened permeable resin coated fibrous sheet.
Weber George	17/12/1940	2' 225,024	Dialyzing apparatus

OFICINA DE PATENTES DE JAPON

Inventor (es)	Fecha de Emisión	No. patente	Título
Fumio et al.	26/04/1994	04'265,781	Method for Backwashing Ultrafilter Membrane
Kohei et al.	28/05/1983	56'186,951	Restoring Method for Capacity of Ultrafiltration Membrane
Mitsuru et al.	24/09/1985	59'043,534	Process for Washing Ultrafiltration Membrane Module
Seiji et al.	19/06/1989	62'313,655	Washing of Ultrafiltration Membrane
Shigeo et al.	22/06/1983	56'104,531	Method for Backwashing Ultrafiltration Membrane Apparatus Used in Treatment of Sweet Water
Yasuo et al.	17/03/1983	56'142,496	Method for Restoring Capacity of Ultrafiltration module