

**Universidad Rey Juan Carlos**

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2008/09**

**Trabajo de Fin de Carrera**

**ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN  
MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE NANOFILTRACIÓN Y  
ÓSMOSIS INVERSA: CINÉTICA Y EQUILIBRIO**

**Autor: DANIEL PRIETO ALONSO**

**Directores: JESÚS M. ARSUAGA FERRERAS**

**ARCADIO SOTTO DÍAZ**

*ÍNDICE*

<b>1. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Problemática de los contaminantes orgánicos en agua</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Tratamientos tradicionales y avanzados en depuración de aguas</b>	<b>5</b>
2.2.1 Tratamientos tradicionales	5
2.2.2 Tratamientos avanzados	7
<b>2.3 Tecnologías de membranas en el tratamiento del agua</b>	<b>12</b>
2.3.1 Concepto de membrana	12
2.3.2 Clasificación de las membranas	13
2.3.3 Procesos de separación con membranas	16
2.3.4 Ventajas en la utilización de membranas	18
<b>2.4 Factores que afectan al rechazo de compuestos orgánicos en membranas de NF/OI</b>	<b>19</b>
2.4.1 Introducción	19
2.4.2 Propiedades físico-químicas de la membrana	19
2.4.3 Propiedades físico-químicas del soluto	20
2.4.4 Interacciones membrana-soluto	20
<b>2.5 Adsorción de contaminantes orgánicos en membranas de NF/OI</b>	<b>22</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Reactivos</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Membranas ( NF-90 Y BW-30)</b>	<b>25</b>
<b>4.3 Procedimiento experimental</b>	<b>26</b>
4.3.1 Estudio de adsorción	26
4.3.2 Estudio del rechazo experimentado por las membranas de NF/OI	28
<b>4.4 Técnicas de análisis</b>	<b>31</b>
4.4.1 Espectrofotometría UV-Vis	31
4.4.2 Espectroscopia ATR-FTIR	32
4.4.3 Medida del ángulo de contacto	32
4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido	33

<b>5. RESULTADOS</b>	<b>35</b>
<b>5.1 Caracterización físico-química de las membranas</b>	<b>35</b>
5.1.1 Medida del ángulo de contacto	35
5.1.2 Caracterización superficial de las membranas	35
<b>5.2 Estudio cinético de la adsorción</b>	<b>41</b>
<b>5.3 Estudio del equilibrio de la adsorción</b>	<b>48</b>
<b>5.4 Estudio del funcionamiento de membranas de NF y OI</b>	<b>54</b>
5.4.1 Evolución temporal del flujo de permeado	54
5.4.2 Evolución temporal del rechazo de soluto	55
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>61</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>63</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>67</b>
<b>A.1 Espectros de absorción UV de los compuestos analizados</b>	<b>67</b>
<b>A.2 Calibrados obtenidos para los compuestos analizados</b>	<b>68</b>

## **1. RESUMEN**

Este proyecto forma parte de una línea de investigación que se desarrolla en la actualidad en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos sobre tratamientos Avanzados de Depuración de Aguas Residuales.

Actualmente, el tratamiento de aguas con membranas se presenta como una alternativa factible al tratamiento de contaminantes orgánicos por oxidación catalítica, ya que algunos de ellos, como los ácidos carboxílicos, presentan un fuerte carácter refractario. El uso de este tipo de tecnología en el estudio de la retención de determinados solutos, reconocidos como contaminantes prioritarios, encierra una gran relevancia social y científica, debido a las posibles aplicaciones que se pueden derivar del mismo.

En la presente investigación se seleccionaron para su estudio dos membranas comerciales, una para tratamientos de nanofiltración (NF-90), y otra para tratamientos de ósmosis inversa (BW-30). La elección de las mismas estuvo basada en su reconocida aplicación al tratamiento de disoluciones acuosas orgánicas. El uso de las mismas en nuestro caso se justifica por el rango pesos moleculares y otras propiedades fisicoquímicas de los compuestos orgánicos que son objeto de interés en el grupo de investigación.

Por su parte, se escogieron dos solutos orgánicos fenólicos, 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol, como representantes de este conjunto de contaminantes reales.

La caracterización tanto física como química es muy importante para alcanzar el máximo rendimiento de las membranas. Por ello, se realizó un estudio detallado mediante espectroscopia ATR-FTIR y microscopía electrónica de barrido para obtener la rugosidad superficial, así como medidas del ángulo de contacto para determinar el carácter hidrofóbico de la capa activa. Se observó que la membrana más hidrófoba, BW-30, presentaba una tipología más rugosa.

Otro aspecto determinante, es la velocidad de adsorción de los solutos sobre las membranas. Debido a esto, se hizo un estudio para obtener las curvas cinéticas correspondientes y compararlas con las previsiones de los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y 2. Sistemáticamente se encontró que los datos cinéticos experimentales se ajustaban adecuadamente a cinéticas de pseudo-orden 2, las cuales predicen valores teóricos de cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio, bastante cercanos a los obtenidos de forma experimental.

Para completar el estudio de la adsorción, se determinaron las isothermas de equilibrio lo que permitió llevar a cabo una modelización de las curvas obtenidas. Se utilizaron como isothermas modelo las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.

Por último, se evaluó el comportamiento de las membranas de NF/OI mediante ensayos con una instalación experimental basada en la tecnología de flujo cruzado en continuo, que permite obtener la evolución temporal tanto del flujo de permeado como del rechazo de soluto. Ha resultado evidente, a la vista de los resultados experimentales, una correlación directa entre el rechazo de un soluto y su capacidad de adsorción sobre las membranas.

Igualmente, se determinaron experimentalmente algunos aspectos prácticos relevantes de cara al uso futuro de la membrana a escala industrial, tales como la eficiencia en la producción de permeado por medio de la caída de flujo relativa al agua pura o la reversibilidad de la membrana para su reutilización mediante el porcentaje de pérdida originado.

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1 Problemática de los contaminantes orgánicos en agua**

La escasez de agua es un problema creciente y cada vez más preocupante para la humanidad, ya que es un bien necesario para el desarrollo. Los suministros de agua pueden estar limitados en cantidad o en calidad. El agua no está uniformemente distribuida en el planeta. Aproximadamente el 97 % del agua total de la Tierra está contenida en los océanos, cuyo elevado contenido en sal, hace que sea un recurso virtualmente inútil para el consumo. Un 2 % está presente como hielo en los casquetes polares y en los glaciares. Un 0,3 % está presente en la atmósfera y sólo un 0,1 % en ríos y lagos. Los acuíferos subterráneos tan sólo contienen un 0,6 %, casi la mitad del agua subterránea se encuentra a más de 800m de profundidad.

Aproximadamente hay 6000 millones de personas en el mundo, para las que hay  $5 \cdot 10^{15}$  m<sup>3</sup> de agua en ríos, lagos y acuíferos superficiales para sus necesidades. Estas aguas, si no están seriamente polucionadas, pueden tratarse por medios convencionales para conseguir nuevamente agua potable. Pero, la especie humana, debido a la falta de planificación y al empleo de prácticas irresponsables, ha polucionado y sigue polucionando los suministros disponibles de agua, provocando una escasez adicional de este elemento esencial para nuestra existencia.

El análisis anterior supone que todas las fuentes mundiales de recursos de agua están disponibles para todo el mundo, pero esto no se cumple, por lo que hay zonas del planeta que están sujetas a serias y recurrentes sequías. En áreas con escasez de agua, el incremento del tratamiento de aguas residuales municipales para su reutilización como agua potable se ha convertido indirecta e industrial directa, así como el reciclaje interno, sea convertido en un medio atractivo para optimizar los suministros de agua existentes.

Actualmente, debido al crecimiento de las ciudades, a los hábitos de consumo y al desarrollo de la industria, están aumentando los contaminantes de tipo orgánico generados por el hombre. Un caso importante, son los COPs, Compuestos Orgánicos Persistentes, sustancias químicas tóxicas, persistentes y bioacumulables en los organismos, que causan efectos diversos en la salud humana y en el medioambiente en general. Además, poseen un alto poder refractario ante la degradación natural del agua, debido a lo cual persisten en el medioambiente. Dada su importancia, organismos e instituciones competentes en esta materia los han catalogado y clasificado en seis familias o grupos: detergentes, fenoles, plaguicidas, aceites, organoclorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Posteriormente, se ha limitado su concentración máxima en agua para garantizar de esta forma la salubridad, calidad y limpieza del agua. La capacidad de los métodos convencionales de tratamiento de aguas, tratamientos físicos, biológicos y químicos, se han visto superados debido a las exigencias actuales, por lo que es necesario el desarrollo y utilización de nuevos métodos de depuración enfocados hacia los nuevos contaminantes.

## 2.2. Tratamientos tradicionales y avanzados en depuración de aguas

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno.

### 2.2.1 Tratamientos tradicionales

El tratamiento de aguas es una práctica que se lleva realizando desde la antigüedad, y hoy en día resulta fundamental con vistas a conservar nuestra calidad de vida. Son muchas las técnicas que se llevan a cabo y con el paso de los años, se ha mejorado mucho, tanto en el conocimiento, como en el diseño de las mismas.

Todos los procesos de tratamientos de aguas comprenden una serie de operaciones unitarias que se clasifican dentro de tres grandes grupos dependiendo de su fundamento operacional. Así, tenemos operaciones: físicas, químicas y biológicas.

#### ✓ *Operaciones físicas o mecánicas*

El agua lleva materia en suspensión que puede ser de muy diversa índole, desde partículas de varios centímetros, muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). También la concentración de los mismos, tanto en el agua a tratar como en el agua una vez tratada, juega un papel fundamental a la hora de la elección del tratamiento más conveniente.

Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse y se llevan a cabo mediante operaciones mecánicas. Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos. A continuación se describen las operaciones unitarias más habituales. La utilización de una u otra es función de las características de las partículas (tamaño, densidad, forma, etc.) así como de la concentración de las mismas.

**Desbaste o cribado**, eliminación de gruesos y partículas finas flotantes.

**Desarenado**, eliminación de arenas y otras sustancias sólidas densas en suspensión.

**Desengrasado**, eliminación de grasas y aceites flotantes.

**Homogeneización de caudales**, para laminar caudales y cargas contaminantes.

**Mezclado**, para homogeneizar composiciones.

**Sedimentación**, eliminación de sólidos con mayor densidad que el agua.

**Flotación**, eliminación de sólidos no sedimentables, flotándolos con técnicas de aireación.

**Filtración**, para eliminar sólidos en suspensión con tamaños superiores a 10  $\mu\text{m}$ .

✓ ***Operaciones químicas***

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras) orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación) hasta extremadamente pequeñas cantidades de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (pesticidas) pero necesaria su eliminación dado su carácter peligroso.

**Neutralización**, se equilibra el pH añadiendo ácidos o bases dependiendo de lo que sea necesario.

**Floculación – precipitación**, eliminación de materia orgánica disuelta, coloidal y compuestos de fósforo.

**Precipitación**, eliminación de metales pesados.

**Oxidación**, para transformar materia orgánica tóxica y destruir microorganismos patógenos.

✓ ***Operaciones biológicas***

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales.

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio,

la presencia de oxígeno disuelto en el agua. Este último aspecto será clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente. En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos:

**Sistemas aerobios**, la presencia de  $O_2$  hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.

**Sistemas anaerobios**, en este caso el aceptor de electrones puede ser el  $CO_2$  o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono en su estado más reducido,  $CH_4$ . La utilización de este sistema, tendría, como ya se explicará, como ventaja importante, la obtención de un gas combustible.

**Sistemas anóxicos**, se denominan así los sistemas en los que la ausencia de  $O_2$  y la presencia de  $NO_3$ , hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en  $N_2$ , elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación). Teniendo en cuenta todos estos aspectos, existe una gran variedad de formas de operar, dependiendo de las características del agua, así como de la carga orgánica a tratar.

### 2.2.2 Tratamientos avanzados

Los tratamientos avanzados se enfocan hacia la oxidación de la materia orgánica persistente en el agua y que sigue contaminándola, hay varias formas de generar la oxidación, a continuación describiremos brevemente los aspectos más importantes de cada técnica.

#### ✓ *Oxidación Química*

**Incineración:** Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Aunque los costes de inmovilizado son elevados, la tecnología está bien establecida. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con otra operación de separación previa que concentre el contaminante.

**Oxidación húmeda no catalítica (WAO):** La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radicalica, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilo como agentes oxidantes indirectos. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico. La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5-10% del carbono orgánico total (Total Organic Carbon, TOC) del efluente de partida.

**Oxidación húmeda catalítica (CWAO):** En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la práctica totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejorar el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

**Oxidación húmeda supercrítica (SWAO):** En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.10 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650° C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s). Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos.

✓ **Procesos avanzados de oxidación (AOP)**

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced Oxidation Processes = AOP) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO<sup>•</sup> y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O<sub>3</sub>), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), radiación ultravioleta y fotocatalisis.

**Ozonización en medio alcalino:** El ozono es inestable en agua: tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de autodescomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica.

**Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>):** La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone. La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radicalica.

**Métodos ozono-ultravioleta: O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV:** La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante.

**Peróxido de hidrógeno y catalizador (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>):** La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente FeSO<sub>4</sub>, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). La interacción con la forma reducida del hierro genera en última

instancias radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro.

**Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ):** El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe (III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó en el epígrafe anterior.

**Oxidación avanzada con ultrasonidos ( $\text{O}_3/\text{US}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ ):** Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000°C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{H}^\bullet$ . Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeras fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial.

**Métodos electroquímicos:** Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos.

**Ozonización catalítica ( $\text{O}_3/\text{Cat.}$ ):** La catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada ofrece con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos (como el proceso Fenton) la ventaja de la facilidad de separación del producto. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), metales u óxidos soportados ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA. La actividad catalítica está directamente relacionada con la

capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el papel de los catalizadores sólidos es complejo y los resultados experimentales sugieren la coexistencia de diferentes mecanismos de ozonización.

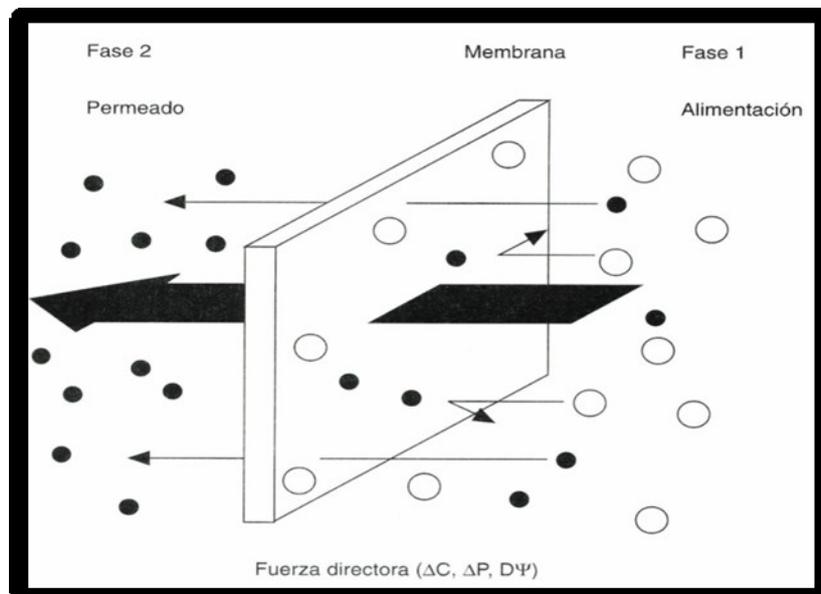
**Procesos fotocatalíticos ( $O_3/TiO_2/UV$  y  $H_2O_2/TiO_2/UV$ ):** La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica.

## 2.3. Tecnologías de membranas en el tratamiento del agua

### 2.3.1 Concepto de membrana

Una membrana puede definirse como una película delgada que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia. Esta definición incluye la de membrana permeoselectiva e implica que existe una diferencia de potencial químico entre ambas fases debido a una fuerza impulsora originada por una diferencia de concentración o de presión. Es importante resaltar que la membrana no actúa como un material pasivo, sino como un material funcional y por ello hay que tener muy en cuenta sus propiedades y su posible influencia sobre el proceso de adsorción, en el apartado 2.4 se profundizará más sobre este aspecto.

Podemos simplificar la acción de la membrana en la figura 2.1.

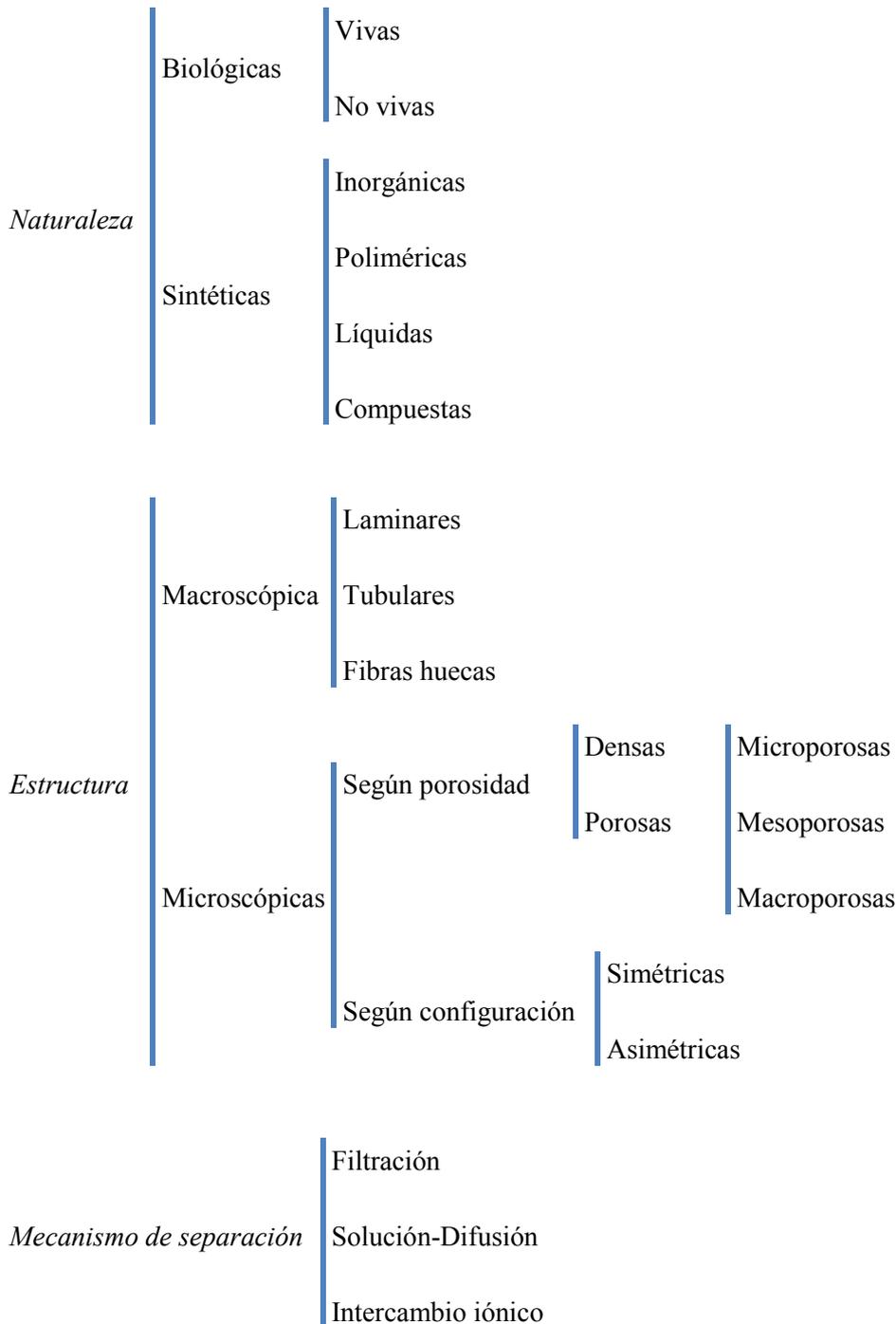


**Figura 2.1. Esquema de una membrana**

La definición anterior puede considerarse que es a nivel macroscópico, pero el proceso de separación se da a nivel microscópico, por ello a continuación haremos una clasificación de membranas para mejorar la comprensión del concepto.

### 2.3.2 Clasificación de las membranas

Una clasificación simple atendiendo a criterios generales como son: su naturaleza, su estructura y el mecanismo de separación es la siguiente.



**Figura 2.2. Clasificación de membranas según su naturaleza, estructura y mecanismo de separación.**

### ***Membranas según su naturaleza***

- ❖ *Biológicas*, forman parte de los seres vivos y son esenciales para nuestra vida. Sus funciones y comportamiento son muy variados debido a que están presentes en numerosos órganos y niveles.
- ❖ *Sintéticas*, membranas artificiales creadas para una aplicación particular y cuyo desarrollo está de moda por la gran versatilidad que presentan.

### ***Membranas según su estructura***

- ❖ *Macroscópica*, dependiendo de la configuración que adopten en función del proceso en cual intervienen.
- ❖ *Microscópica*, se diferencian en función de su porosidad, concepto muy importante ya que dependiendo del tamaño de poro, el mecanismo de separación es uno u otro, entre otros pueden ser: nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF) u ósmosis inversa (OI).

### ***Membranas según el mecanismo de separación***

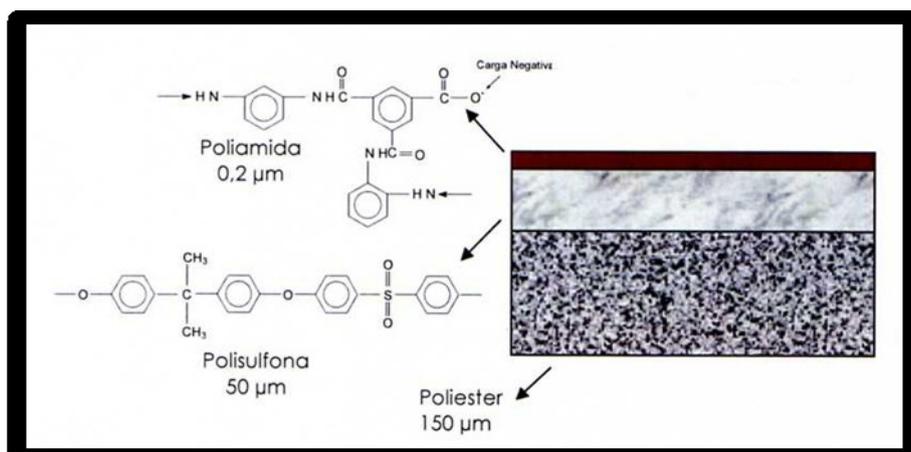
- ❖ *A través de membranas porosas*, la separación se fundamenta en el tamaño de poro que posee la membrana.
- ❖ *A través de membranas densas*, la difusión de especies tiene lugar en el volumen libre de que está presente entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana.
- ❖ *A través de intercambio iónico*, son membranas no porosas, son geles muy hinchados portadores de cargas positivas (intercambio aniónico) o negativas (intercambio catiónico).

En la presente investigación se han utilizado y estudiado membranas poliméricas, son el tipo de membranas más estudiadas y desarrolladas, debido a la gran versatilidad y selectividad que aportan los polímeros. Pueden estas compuestas de diversos polímeros sintéticos como acetato de celulosa, polisulfona, poliamida o polietersulfona.

Las propiedades de una membrana polimérica dependen fundamentalmente de dos factores: la naturaleza físico-química del polímero, que establece las posibles interacciones con los compuestos que se quieren separar, y el método de obtención de la misma, que determina su estructura.

Las membranas asimétricas están formadas por dos capas: una capa delgada (película) soportada sobre otra capa subyacente más espesa y porosa. La película superficial es responsable de las principales funciones de la membrana, el flujo y la selectividad sólo depende de esta capa, a pesar de su espesor, de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ , lo cual corresponde al 1 % del espesor total. El 99% restante corresponde a la capa subyacente que presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y sólo actúa como soporte mecánico.

El tamaño molecular, forma y características químicas de un compuesto orgánico han demostrado tener influencia en la tasa de permeado a través de una membrana por un compuesto orgánico. Los polímeros más usados en la fabricación de membranas comerciales son: acetato de celulosa (AC), poliamida (PA), polivinilalcohol (PVA), polietersulfona (PES), entre otros. Excepto las membranas de AC, las demás son membranas compuestas de película fina (TFC, siglas en inglés), con una capa superior activa densa depositada sobre un soporte asimétrico. En la figura 2.3 que mostramos a continuación se puede ver con detalle la estructura de una membrana TFC y su composición.



**Figura 2.3. Esquema de una membrana compuesta de película fina (TFC)**

La membrana ha sido preparada mediante un proceso de polimerización interfacial, dicho proceso se lleva a cabo mediante la reacción de dos monómeros (prepolímeros) muy reactivos en la interfase de dos disolventes inmiscibles. La membrana se sumerge en una solución acuosa que contiene un monómero o prepolímero (1), el film se sumerge después en un segundo baño que contiene un solvente no miscible en agua con el otro monómero o prepolímero (2). La reacción tiene lugar en la interfase y da lugar a una densa capa superior.

La capa superior activa y la capa subyacente están constituidas por materiales poliméricos distintos, cada capa de la membrana es optimizada individualmente en el proceso de síntesis. La

optimización del funcionamiento de una membrana se mide a través de su selectividad, grado de permeación y estabilidad, tanto térmica como física.

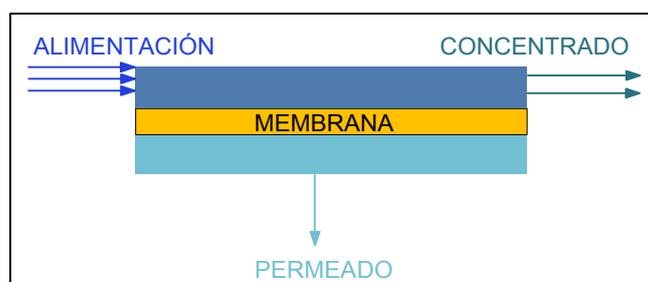
La concentración del polímero es un factor importante, ya que un incremento de esta conduce a una disminución de la porosidad y por tanto a un menor flujo de agua.

### 2.3.3 Procesos de separación con membranas

Las membranas y las operaciones con membranas tienen un amplio campo de aplicación en el mundo industrial, en nuestro caso nos centraremos en las aplicaciones que tienen para la depuración de aguas.

Los procesos en los que intervienen las membranas se escogen en cada caso particular atendiendo a factores tales como; tamaño de las partículas que se desean separar, naturaleza química del soluto y afinidad por la membrana, la concentración de la disolución y la influencia de la temperatura o el pH.

Se define una operación de membrana como aquella en la que una corriente de alimentación se divide en dos: un permeado, parte de la disolución que ha pasado a través de la membrana, y un concentrado, que es la parte de disolución que no la ha atravesado. Las operaciones de membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o suspensión y para fraccionar una mezcla.



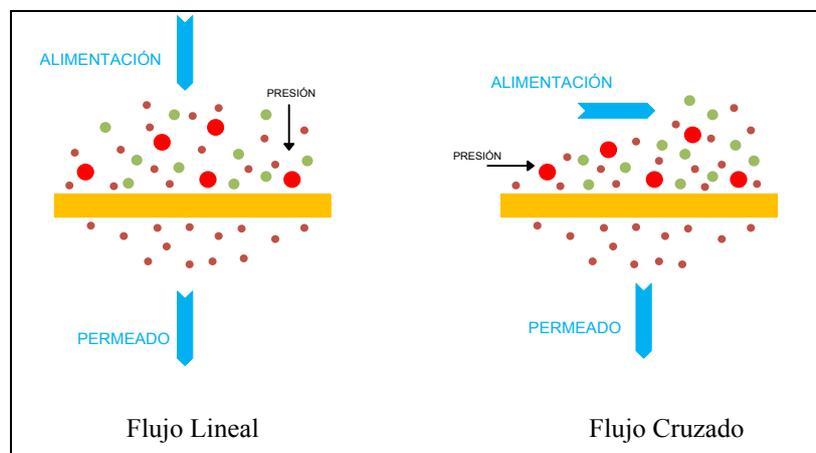
**Figura 2.4. Esquema de una operación con membranas.**

Puede considerarse una clasificación general, tabla 2.1, de las operaciones de membrana más habituales en el tratamiento de aguas, considerando los parámetros: fuerza directora, mecanismo de separación y estructura de la membrana.

**Tabla 2.1. Operaciones de membrana técnicamente relevantes en tratamiento de aguas**

Operación	Fuerza Impulsora	Mecanismo separación	Estructura de membrana
Microfiltración	Presión	Cribado	Macroporos
Ultrafiltración	Presión	Cribado	Mesoporos
Nanofiltración	Presión	Solución/difusión+exclusión	Microporos
Ósmosis inversa	Presión	Solución/difusión+exclusión	Densa
Pervaporación	Actividad	Solución-difusión	Densa
Arrastre	Actividad	Evaporación	Macroporos
Destilación	Actividad	Evaporación	Macroporos
Diálisis	Actividad	Difusión	Mesoporos
Electrodialísis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico	Intercambio iónico

Un aspecto importante que hay que destacar en las operaciones con membranas, es la forma de llevar a cabo el mecanismo de filtración, hay dos formas de hacerlo. *Flujo lineal*, donde la corriente alimento pasa frontalmente por la membrana, por lo que las direcciones del flujo y del campo de fuerzas coinciden. La otra forma de hacerlo es con *Flujo cruzado*, la corriente alimento pasa de forma perpendicular a la membrana. Con flujo lineal, el flujo se va impidiendo a medida que aumenta el tiempo, ya que se va depositando sustancia sobre la superficie de la membrana, para el caso de flujo cruzado la deposición de sustancia es menor.



**Figura 2.5. Tipos de mecanismo de filtración**

#### **2.3.4 Ventajas en la utilización de membranas**

Como se ha podido comprobar, la utilización de membranas ha experimentado un aumento considerable en las últimas décadas, esto se debe a que presentan numerosas ventajas:

- La separación tiene lugar a temperatura ambiente sin cambio de fase, lo que ofrece una ventaja energética comparada con otras operaciones aplicadas a la concentración o purificación como la destilación.
- La separación no necesita la adición de productos químicos, este aspecto es muy favorable de cara a la calidad del producto.
- Las membranas pueden ser muy específicas hacia la separación de un tipo concreto de compuesto.
- Es un campo aún por descubrir, debido a la gran variedad de polímeros que se pueden usar para su fabricación y los aditivos que se les puede añadir para modificar su comportamiento.
- A medida que aumentan las investigaciones en cuanto a la tecnología de membranas se reducen costes y aumentan eficacias, con lo cual pueden cubrir mayores demandas.
- Las membranas pueden trabajar en continuo, son fácilmente escalables y combinables con otros procesos.

## 2.4. Factores que afectan al rechazo de compuestos orgánicos en membranas de NF/OI

### 2.4.1 Introducción

Actualmente el conocimiento sobre las particularidades que encierra el rechazo de compuestos orgánicos en el tratamiento con membranas es grande y diverso y por ello hay investigaciones tanto a escala de laboratorio como a escala industrial [9, 10].

En el fenómeno del rechazo o la retención de compuestos orgánicos por membranas de alta presión, como ósmosis inversa o nanofiltración influyen diversos aspectos que hacen del mismo un complejo de interacciones donde no sólo influyen las condiciones del proceso y las interacciones membrana-soluto, sino también las propiedades físico-químicas de los compuestos y de la membrana. Resultan destacables la exclusión estérica, la repulsión electrostática, los efectos de la disolución sobre la membrana y el soluto [11]. A continuación, se analizan los más relevantes.

### 2.4.2 Propiedades físico-químicas de la membrana

Las propiedades que mayor influencia aportan al rechazo de compuestos orgánicos son: su composición, peso molecular de corte (PMC), porosidad y grado de desalinización.

La composición y el material que conforma las membranas, como hemos dicho anteriormente, es determinante en el funcionamiento de las mismas ante el rechazo, ya que define características de la membrana como porosidad, permeabilidad o densidad. Para el tratamiento del agua las más utilizadas son las membranas poliméricas de acetato de celulosa y las de poliamida [12].

Otra propiedad característica de más membranas es el peso molecular de corte (PMC), que se define como el peso molecular de un soluto que fue rechazado en un 90% [15, 16], dependiendo del protocolo seguido la definición puede variar entre el 60% y el 90%. Hay variaciones de las características del soluto que pueden condicionar la determinación del PMC, como pueden ser, su concentración, el tipo de solvente empleado o el flujo de alimentación. El PMC se basa en la observación de que el tamaño de las moléculas aumenta en proporción a su peso molecular, lo cual supone que las moléculas de mayor tamaño son rechazadas más fácilmente que las de tamaño más pequeño y además difundirán más lentamente. 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 pueden alterar el resultado, ya que afectan al tamaño, forma y flexibilidad del soluto [17, 18].

La porosidad de la membrana es otro parámetro que puede ayudar en la estimación de la separación de los compuestos orgánicos. La porosidad se expresa en general como la densidad de poros, la distribución de tamaño de poro (DTP) y el número efectivo de poros (N) en la capa superior de la membrana. Kosutic [19], estudió la porosidad de algunas membranas y demostró que la estructura porosa era un parámetro dominante en el rendimiento de la membrana. También pudo observar que para aquella membrana con el tamaño de poro más pequeño no siempre se alcanzaba el mayor rechazo. La conclusión a la cual llegaron es que las membranas retenían solutos disueltos mediante dos mecanismos, restricción de la difusión de soluto a través de la membrana y obstaculizando estéricamente y químicamente el transporte a través de sus poros, [18, 20, 21].

Otro parámetro importante que define una membrana, es el grado de salinización, este se determina a partir del rechazo experimentado por la membrana en un rango de concentraciones entre 500 y 2000 mg/L de determinadas especies salinas como cloruro de sodio o sulfato magnésico. Es un parámetro importante, junto con el PMC, y por lo tanto debe tenerse en cuenta a la hora de elegir la membrana, membranas con el mismo PMC pueden tener distintos grados de desalinización [20].

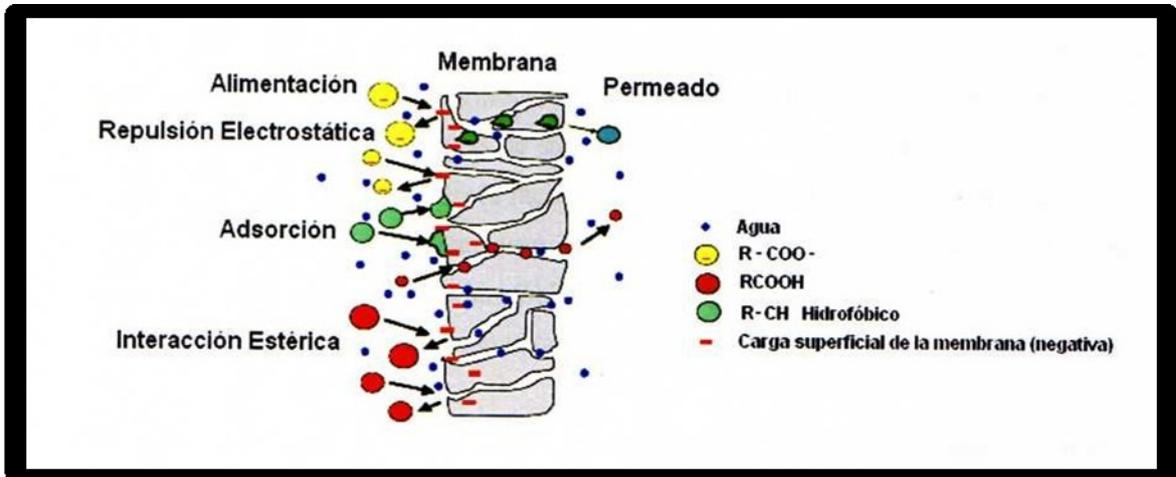
#### **2.4.3 Propiedades físico-químicas del soluto**

Una propiedad determinante sobre la efectividad de la membrana en el rechazo de compuestos orgánicos es la difusividad de los solutos a través de la misma. Como consecuencia, hay que tener en cuenta las propiedades del soluto (forma y tamaño, carga y concentración) y del disolvente. Existen una gran variedad de modelos teóricos y empíricos que describen y determinan la difusividad. Ozaki y Li [22], fueron pioneros en relacionar los valores de rechazo con la composición química y estructura molecular de los solutos orgánicos.

#### **2.4.4 Interacciones membrana-soluto**

Dentro de la amplia gama de factores que pueden afectar a la eficiencia de la membrana hacia un determinado soluto, Van der Bruggen [17] establece 10 categorías diferentes para relacionar las propiedades físico-químicas del soluto y la membrana y que permiten estimar sus interacciones, se pueden destacar tres grandes interacciones entre la membrana y el soluto: los impedimentos estéricos, las repulsiones electrostáticas y la adsorción. Estas interacciones vienen determinadas por las propiedades del soluto (forma y tamaño, carga y concentración), la

membrana (PM, tamaño, PMC, porosidad, etc.) y del disolvente (pH, concentración, resistividad, etc.) [23]. A continuación se muestra la figura 2.6 que aclara esta conclusión.



**Figura 2.6. Posibles interacciones en la interfase membrana-soluto.**

El tamaño del soluto y el de los poros de la membrana determinan principalmente los impedimentos estéricos. Los solutos con un PM superior al PMC de la membrana son generalmente rechazados en un 90% y los solutos con PM más bajo al PMC podrán permear a través de la membrana.

Otra de las interacciones que se puede dar y que afectan a la eficiencia de la membrana son las repulsiones electrostáticas, se dan entre la carga de los solutos y la carga superficial de la membrana (negativa). Hay muchos estudios [23, 24, 25] que llegan a la conclusión de que este tipo de interacción es determinante para el estudio del fenómeno del rechazo.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". La adsorción de una especie química (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas (membrana) y el adsorbato. La adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de la membrana puede determinar, en muchos casos, el funcionamiento de la misma.

## 2.5. Adsorción de contaminantes orgánicos en membranas de NF/OI

El carácter hidrófilo de una membrana se determina mediante la medida del ángulo de contacto que se forma en la interfase entre una gota de agua y la superficie de la membrana. La adsorción de solutos orgánicos se ve favorecida en membranas de mayor hidrofobicidad, [26, 27].

Para estudiar la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de las membranas, debemos obtener las correspondientes isothermas de adsorción; curvas obtenidas experimentalmente que muestran la concentración adsorbida por superficie ( $m^2$  de membrana) frente a la concentración de soluto en equilibrio, todo ello a temperatura constante. Tras una serie de suposiciones teóricas se han establecido diferentes modelos a través de los cuales se ajusta la isoterma obtenida experimentalmente. Los modelos matemáticos empleados con mayor frecuencia son las isothermas de adsorción de Langmuir y la de Freundlich que describiremos a continuación.

### *Isoterma de adsorción de Langmuir*

En 1916, Irving Langmuir deduce una ecuación a partir de unas suposiciones teóricas donde la cantidad adsorbida de un compuesto aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción. Las suposiciones que hace son las siguientes:

- La adsorción sobre la superficie se produce en posiciones definidas y localizadas.
- La superficie es homogénea desde el punto de vista energético, es decir, la energía de adsorción es igual y constante en todos los sitios de adsorción.
- Cada sitio puede acomodar una única molécula (o átomo) de adsorbato.
- No existe interacción entre moléculas (o átomos) vecinos adsorbidos.

La ecuación es la siguiente:

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad [2.1]$$

Siendo,

$Q$ , es la capacidad de intercambio en el equilibrio.

$Q_m$ , constante de afinidad relacionada con los sitios ocupados y libres del adsorbente.

$b$ , constante de equilibrio del proceso.

$C$ , concentración de equilibrio del soluto en el líquido

*Isoterma de adsorción de Freundlich*

La ecuación para describir la adsorción de un soluto sobre un adsorbente que propone Freundlich es de tipo potencial y es la siguiente:

$$Q = k \cdot C^n \quad [2.2]$$

Donde,

$Q$ , es la capacidad de intercambio en el equilibrio.

$k$ , constante experimental del proceso.

$C$ , concentración de equilibrio del soluto en el líquido.

$n$ , constante adimensional.

El modelo que propone Freundlich, a diferencia del de Langmuir, no tiene un fundamento teórico simple y está basado más bien en observaciones experimentales.

Cabe mencionar dos aspectos sobre las suposiciones a partir de las cuales se determina la ecuación del modelo. La primera es que el modelo Freundlich no impone ningún requerimiento sobre que la saturación o recubrimiento de la superficie por parte de la primera monocapa, debe aproximarse a un valor constante. Por otro lado, la isoterma implica que la energía de distribución de los sitios de adsorción es de tipo exponencial.

### **3. OBJETIVOS**

En este proyecto nos hemos centrado en el estudio de la influencia de la adsorción en el rechazo de compuestos orgánicos fenólicos (2-Nitrofenol y 2-Clorofenol) por parte de dos tipos de membranas comerciales: NF-90 de nanofiltración y BW-30 de ósmosis inversa. Para llevar a cabo este fin se ha subdividido la investigación en los siguientes objetivos:

- Caracterización superficial de las membranas estudiadas (NF-90 y BW-30), por medio de la determinación del ángulo de contacto, y análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Estudio cinético de adsorción para evaluar qué factores condicionan la velocidad de adsorción sobre las membranas y obtener el tiempo de equilibrio. Para ello, se emplearán disoluciones de los compuestos orgánicos fenólicos con una concentración inicial de 100 ppm.
- Determinación de la cantidad adsorbida individualmente por cada uno de los compuestos en condiciones de equilibrio al que se llega tras un contacto disolución-membrana de 24 horas bajo agitación constante a temperatura regulada.
- Evaluación de la capacidad de adsorción de las membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa mediante la obtención de las isothermas de adsorción completas.
- Determinación experimental del rechazo de los compuestos orgánicos por parte de las membranas en condiciones de flujo cruzado en continuo.
- Análisis de la correlación existente entre la adsorción y el rechazo experimentado por los diferentes solutos en las membranas NF-90 y BW-30.
- Estudio del funcionamiento de membranas de NF y OI mediante la observación de la evolución temporal del flujo de permeado y de la evolución temporal del rechazo de soluto.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Reactivos

Para el desarrollo de la investigación se han empleado solutos modelo y representativos de contaminantes reales. A continuación se muestran algunas de sus características más relevantes.

**Tabla 4.1. Propiedades físico-químicas de los solutos orgánicos de interés**

Compuesto	Fórmula	Pureza	PM(g/mol)	$D_{eff}$ (nm)	$pK_a$	Log P
2-Clorofenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	98%	128,56	2,16	8,5	2,15
2-Nitrofenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	98%	139,11	2,11	7,14	1,79

### 4.2 Membranas (NF-90 Y BW-30)

Para el estudio y determinación de las isotermas de adsorción se decidió emplear dos tipos de membranas comerciales muy utilizadas en la depuración de aguas: NF-90 y BW-30.

Las membranas seleccionadas pueden ser catalogadas como membranas de película fina (TFC), se componen de una capa fina de poliamida, sintetizada a través de un proceso de polimerización interfacial, apoyada sobre una capa porosa de polisulfona. La membrana NF-90 es típicamente para operaciones de nanofiltración, aunque su comportamiento también es muy bueno en ósmosis inversa. La membrana BW-30 está indicada para ósmosis inversa. En la siguiente tabla se muestran las propiedades más importantes de las membranas estudiadas.

**Tabla 4.2. Propiedades de las membranas utilizadas NF-90 y BW-30**

Membrana	NF-90	BW-30
Material	Poliamida	Poliamida
Permeabilidad al agua (L/m <sup>2</sup> hbar) (25°C)	11,2	2,2
Ángulo de contacto (°)	42,5	62
PMC (Da)	200	N/A
Rugosidad media (nm)	63,2	93,0
Resistencia a la Temperatura (° C)	35	45
Intervalo de pH	4-11	2-11

### 4.3 Procedimiento experimental

#### 4.3.1 Estudio de adsorción

##### *Preparación de las disoluciones*

Todas las disoluciones acuosas empleadas para los ensayos han sido preparadas siguiendo el mismo procedimiento, dilución directa en agua Milli-Q.

En ningún caso fue necesario emplear, además de la agitación, algún procedimiento adicional para la preparación de las disoluciones. Para el estudio de la adsorción de los distintos compuestos orgánicos, se prepararon disoluciones desde 10 ppm hasta 800 ppm.

##### *Instalación experimental*

Para el estudio del fenómeno de adsorción se ha empleado una celda fabricada con acero inoxidable con el objetivo de minimizar la posible adsorción de los compuestos sobre sus paredes. La instalación está provista de un agitador magnético en su interior que mantiene la disolución homogénea mediante continua agitación a 600 rpm. La capacidad volumétrica de la celda es de  $0,15 \text{ E-}03 \text{ m}^3$  y su área efectiva es de  $0,20\text{E-}03 \text{ m}^2$ . La membrana se sitúa en el fondo de la instalación sobre un bloque de teflón, que actúa como soporte.



Figura 4.1. Fotografía de la celda empleada en los estudios de adsorción

### *Estudio de la adsorción*

Cada membrana, antes de poder ser empleada recibe un pretratamiento, se sumerge en agua Milli-Q durante 24 horas para eliminar la capa superficial protectora. Transcurrido ese tiempo, se coloca en la celda experimental y se asegura el área de contacto con un aro de plástico de 0,05m de radio, con lo cual el área efectiva de la membrana será de 0,002m<sup>2</sup>. Se realizan ensayos con disoluciones de distintas concentraciones, introduciendo 100 mL en la celda y se mantienen en continua agitación durante 24 horas. Se toma una muestra de la disolución antes de introducirla y otra muestra después de las 24 horas en las que disolución y la capa activa de la membrana han estado en contacto directo.

Finalmente, mediante una técnica de análisis se determinará la diferencia de concentración que se obtiene entre la muestra de la disolución de inicio y la muestra de la disolución final.

En este caso, la técnica utilizada ha sido la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta-visible. Lo primero que se hizo fue un calibrado del equipo, obteniendo las rectas de calibrado correspondientes a cada compuesto con concentraciones desde 0 a 100 ppm, ver Anexo 2.

Para la determinación de las isothermas se trabajó con concentraciones superiores a 100 ppm, por lo que fue necesario hacer una dilución 1:10 de las muestras, para estar dentro del rango de la recta de calibrado.

El espectrofotómetro que empleamos, nos daba directamente las concentraciones de inicio ( $C_i$ ) y la concentración de equilibrio ( $C_{eq}$ ) en ppm o mg/L, pasamos las unidades a mmol/L dividiendo por el peso molecular del compuesto correspondiente para poder obtener la adsorción de la membrana mediante la fórmula 4.1.

$$Q = \frac{[(C_i - C_{eq}) - (C_i - C_b)] \cdot V}{A} \quad [4.1]$$

Siendo,  $C_i$  y  $C_{eq}$ , las concentraciones inicial y de equilibrio de la disolución ensayada,  $V$ , el volumen de la disolución, será de 100 mL en todos los experimentos,  $A$ , el área efectiva de la membrana, es decir, superficie de la membrana que está en contacto con la disolución, es un valor fijo también de 0,002m<sup>2</sup>.  $C_b$ , es un factor corrector (blanco) que tiene en cuenta las posibles pérdidas por evaporación y por adsorción sobre las paredes de la celda de los compuestos.

### 4.3.2 Estudio del rechazo experimentado por las membranas de NF/OI

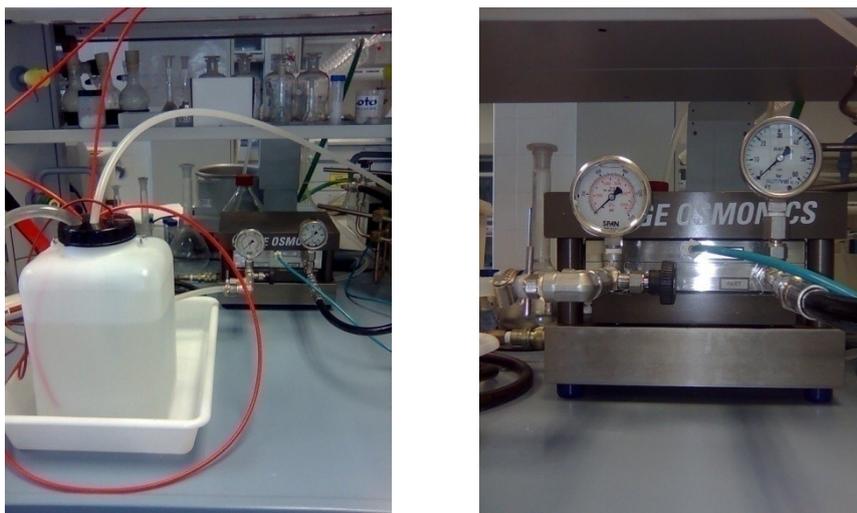
#### *Preparación de las disoluciones*

Todas las disoluciones acuosas empleadas para los ensayos han sido preparadas siguiendo el mismo procedimiento, dilución directa en agua Milli-Q. Al igual que en la adsorción en ningún caso fue necesario emplear, además de la agitación, algún procedimiento adicional para la preparación de las disoluciones.

Para el estudio del rechazo de los distintos compuestos orgánicos, se prepararon disoluciones de 100 ppm.

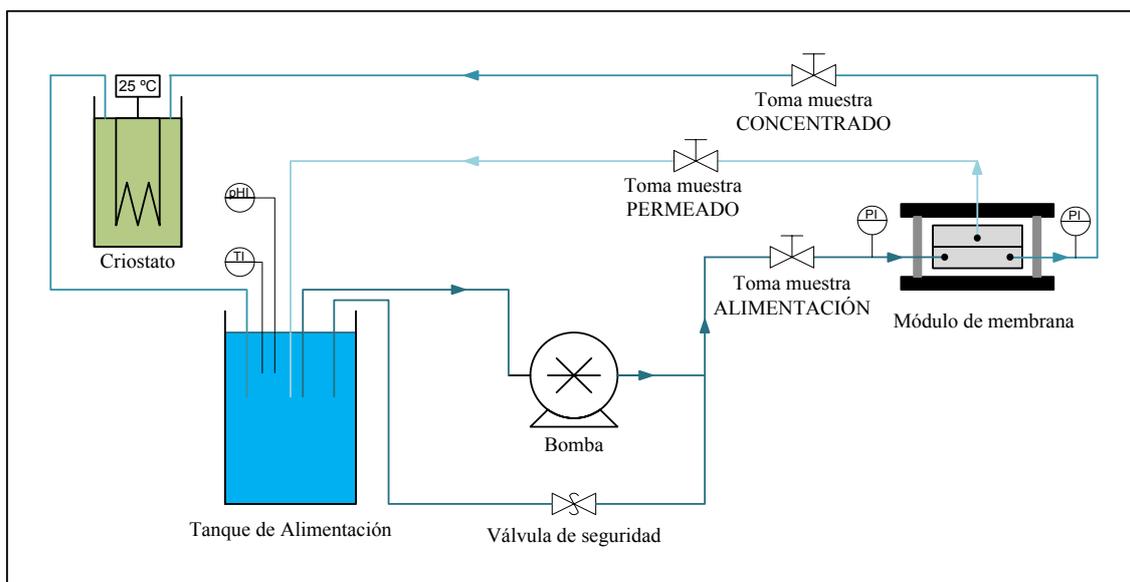
#### *Instalación experimental*

El sistema experimental, Figura 4.2, usado en este caso, se basa en la tecnología de flujo cruzado en continuo. La instalación es la siguiente.



**Figura 4.2. Fotografías la instalación.**

A continuación se muestra un esquema simplificado del sistema, con la circulación de las corrientes con toda la valvulería e instrumentación correspondiente incluida.



**Figura 4.3. Sistema de flujo cruzado en continuo.**

Una bomba de desplazamiento positivo impulsa el fluido desde un tanque de alimentación hasta el módulo de membrana. La instalación está protegida por un sistema de seguridad que consta de dos válvulas, una de tipo todo-nada y otra de seguridad, tarada en 42 bar. La alimentación pasa a través del módulo de membrana, generándose dos fases, un permeado que traspasa la membrana y un concentrado que recorre en forma paralela su superficie. Existen tres tomas de muestra, una para cada fase, que permiten retirar volúmenes de éstas. El concentrado se recircula al tanque de alimentación pasando previamente por un sistema de refrigeración, constituido por un criostato acoplado a una sonda de temperatura sumergida en el tanque de alimentación, de esta forma se mantiene constante la temperatura en la instalación.

El volumen del tanque de alimentación es de 10 L. En las tomas de muestra no se retiran más de 10 mL y en ningún caso se sobrepasa el 1% del volumen de inicial de la disolución, por lo que la concentración de alimentación se mantiene constante.

#### ***Puesta a punto y operación***

La membrana antes de poder ser usada necesita ser sumergida en agua durante 24 horas previas a su uso, para de esta forma eliminar la capa superficial protectora de la cual está provista. Esta capa evita el posible deterioro u oxidación que pueda sufrir la capa activa de la membrana.

Transcurridas las 24 horas necesarias, se coloca en el módulo de membrana y se le pasa agua Milli-Q durante 1 ó 2 horas, a 20 bares de presión y a 25° C. Con esta operación lo que hacemos es compactar la membrana. Se toman medidas de caudal de permeado hasta que el flujo de agua

se estabiliza y permanece constante. Al tener la membrana compactada evitamos futuras variaciones no deseadas en el volumen de la misma que puedan alterar su funcionamiento.

***Determinación del rechazo***

Los valores de rechazo en porcentaje se calculan mediante la siguiente ecuación.

$$R(\%) = \left[ 1 - \frac{C_p}{C_c} \right] \cdot 100 \quad [4.2]$$

Siendo,

$R$ , rechazo generado por la membrana.

$C_p$ , concentración de permeado.

$C_c$ , concentración de concentrado.

#### 4.4 Técnicas de análisis

Todas las medidas de concentraciones han sido realizadas empleando un espectrofotómetro ultravioleta-visible.

##### 4.4.1 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta-visible se emplea frecuentemente en el análisis de muestras medioambientales en fase acuosa. La determinación de la concentración de analito presente en una muestra se basa en el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, que establece una relación de proporcionalidad directa entre absorbancia ( $A$ ) y concentración de especies absorbentes ( $C$ ).

$$A = a \cdot b \cdot C \quad [4.3]$$

Donde

$a$ , es una constante, la absorptividad

$b$ , es el camino óptico o distancia recorrida por la radiación a través del medio absorbente

$C$ , es la concentración

Dependiendo del tipo de analito estudiado, se utiliza la radiación correspondiente a la región visible (longitudes de onda,  $\lambda$ , comprendidas entre 400 y 750 nm) o la región ultravioleta del espectro electromagnético (longitudes de onda,  $\lambda$ , comprendidas entre 200 y 400 nm). Esta última se emplea en el análisis de especies que contienen grupos aromáticos, debido a que sus absorbancias máximas aparecen a  $\lambda < 350$  nm.

Para poder realizar los análisis, primero se obtuvo el espectro en zonas cercanas al UV (200 a 400 nm) para poder determinar un máximo o mínimo de absorbancia. Este valor de longitud de onda es utilizado en la obtención del correspondiente calibrado para cada compuesto con muestras preparadas a concentración conocida.

El equipo utilizado en la realización del trabajo fue un espectrofotómetro V-630 que se muestra a continuación en la Figura 4.4.



**Figura 4.4. Fotografía del espectrofotómetro Jasco V-630**

#### **4.4.2 Espectroscopia ATR-FTIR**

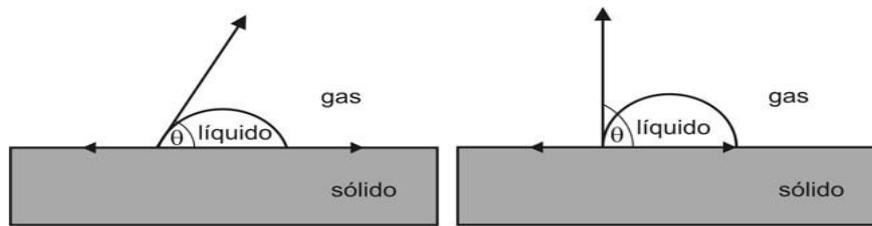
Método instrumental de análisis que se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la muestra. La radiación infrarroja abarca un intervalo desde longitudes de onda de 0,5 mm hasta 1 mm, sus aplicaciones se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La más utilizada es, con mucha diferencia, la región del infrarrojo medio, entre 2 y 20 mm, puesto que es la de mayor interés para el caso de compuestos orgánicos. La frecuencia de vibración depende de la naturaleza química de los átomos implicados en la vibración y del tipo de vibración.

Cada molécula o grupo funcional tiene una o varias absorciones características a una longitud de onda determinada, La cantidad de radiación absorbida se mide como el porcentaje de transmitancia o de absorbancia y a partir del espectro podremos identificar los grupos funcionales de cada muestra.

Cuando un haz pasa de un medio más denso a otro menos denso, se produce una reflexión. Se distinguen dos formas de obtener el espectro, reflectancia difusa y reflectancia total atenuada (ATR). En este caso, se ha utilizado la reflexión ATR, ésta funciona de la siguiente forma, la radiación incide sobre un cristal plano de alto índice de refracción y totalmente reflejada.

#### **4.4.3 Medida del ángulo de contacto**

Una gota de líquido colocada sobre una superficie plana tiene formas distintas dependiendo de la naturaleza del líquido y de las fuerzas que se ponen en juego entre el la superficie sólida y el líquido. El ángulo de contacto es una medida de la humectación de la superficie sólida por un líquido, se define como el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido - gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas.



**Figura 4.5. Esquema de las tensiones presentes en el equilibrio de fases sólido-agua-aire.**

Sí hay repulsión, el líquido tendrá la tendencia a formar un glóbulo, con un ángulo de contacto elevado entre su superficie y la tangente de su curvatura lo que resulta que el sólido no se humecta; por el contrario sí la adhesión entre la gota de líquido y el sólido es favorable, el ángulo de contacto resultará pequeño, la gota se extiende, y se dice que el sólido es mojado por el líquido. El sólido es tanto más mojable, cuanto más agudo sea el ángulo y viceversa.

En el caso de las membranas, ocurre lo mismo cuando se aplica una gota de agua a la superficie de la membrana, la gota de agua adoptará una forma determinada con un ángulo de contacto característico. Cuanto mayor sea la humectación, menor será el ángulo de contacto, lo cual indicará que ambas superficies tienen gran afinidad.

El interés de la medida del ángulo de contacto para las membranas reside en que éste está relacionado con el grado de hidrofobicidad/hidrofilidad. Las superficies hidrófobas, muestran valores mayores de dicha magnitud.

#### 4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Técnica de análisis que permite observar y caracterizar superficies de materiales orgánicos e inorgánicos, ofreciendo información morfológica del material analizado. Esta técnica permite realizar estudios de aspectos morfológicos en zonas microscópicas de diversos materiales, además del análisis de las imágenes obtenidas. Todo esto se consigue mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés).

El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra

corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

Para el caso de las membranas, esta técnica permite determinar la estructura superficial de las mismas, así como estimar la porosidad y la distribución de tamaño de poro. Esta estimación se consigue mediante el uso de programas de tratamiento estadístico de imágenes.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Caracterización físico-química de las membranas

#### 5.1.1 Medida del ángulo de contacto

En la siguiente tabla se muestran los resultados experimentales de las medidas del ángulo de contacto para las membranas comerciales seleccionadas en este estudio.

**Tabla 5.1. Resultados de las medidas de ángulo de contacto**

Membrana	1	2	3	4	5	Promedio
<b>NF-90</b>	64,2	60,4	62,5	63,2	63,1	<b>62,7</b>
<b>BW-30</b>	72,4	72,0	71,5	76,4	68,7	<b>72,2</b>

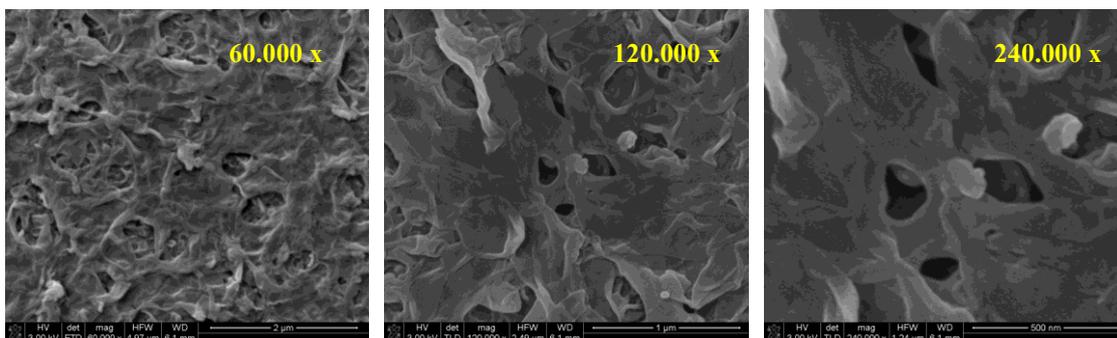
El ángulo de contacto aumenta en correspondencia con el carácter hidrófobo de la superficie presente en la interfase sólido-líquido. Los resultados muestran que la superficie de la membrana BW-30 es más hidrófoba que la superficie de la NF-90, ya que su ángulo de contacto es mayor.

Los valores de los ángulos de contacto son similares a los mostrados por otros autores consultados en la bibliografía, [42, 43].

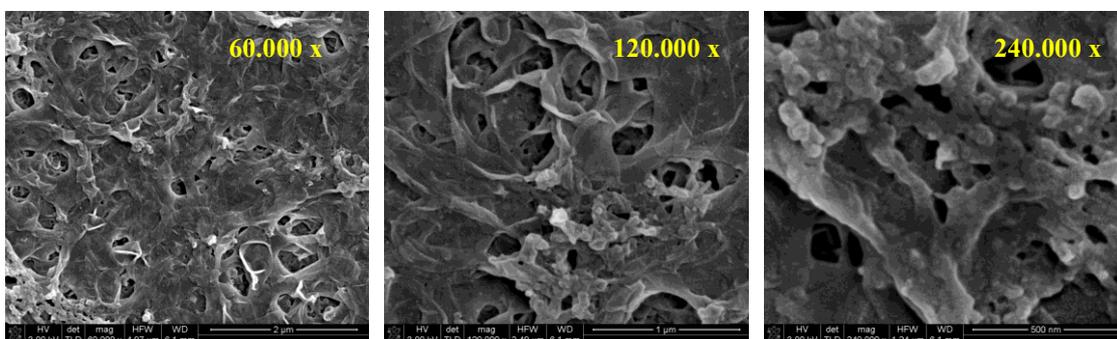
#### 5.1.2 Caracterización superficial de las membranas

Con el fin de profundizar en la caracterización de las membranas, se muestran las imágenes obtenidas por el SEM de las membranas utilizadas en el estudio. Se seleccionaron membranas de cada tipo con vistas a analizar la rugosidad de su superficie antes y después de estar contacto con 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol, ambos a la misma concentración de 200 ppm.

➤ *Membrana NF-90 limpia*



➤ *Membrana NF-90 tras utilización con 2-Nitrofenol (200 ppm)*



➤ *Membrana NF-90 tras utilización con 2-Clorofenol (200 ppm)*

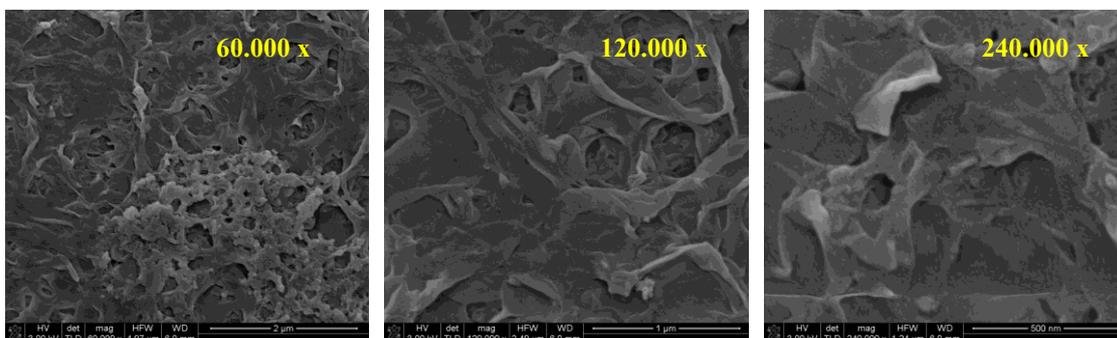
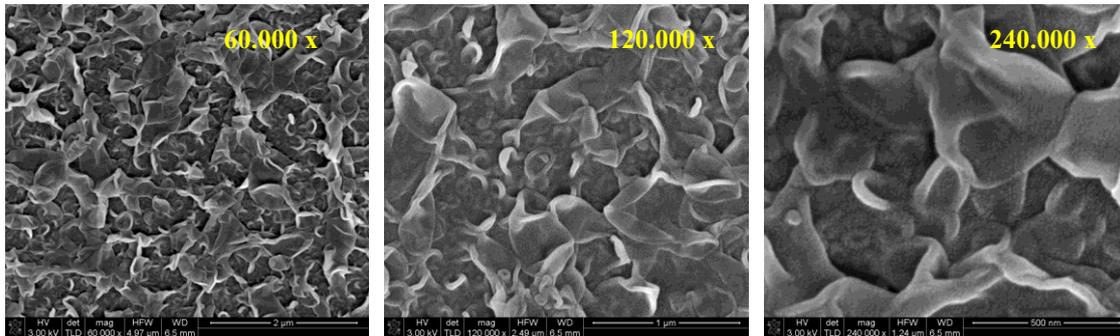
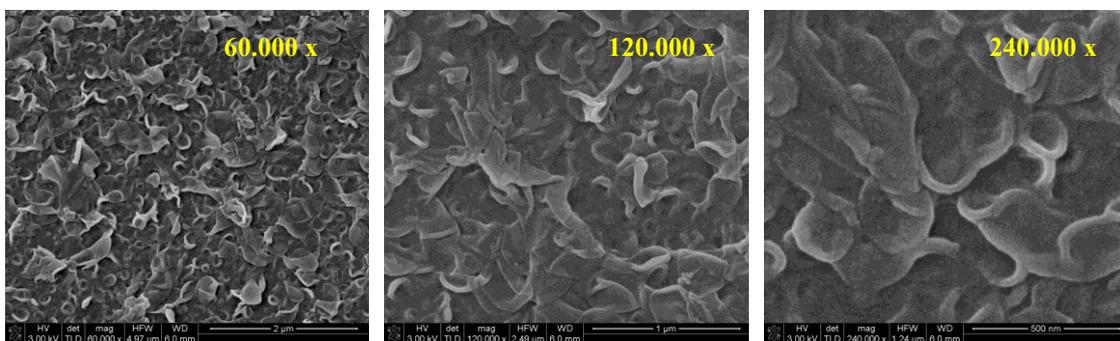


Figura 5.1. Imágenes de SEM de la membrana NF-90 limpia y usada con 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol a 200 ppm a los siguientes aumentos: 60000 x, 120000 x y 240000 x.

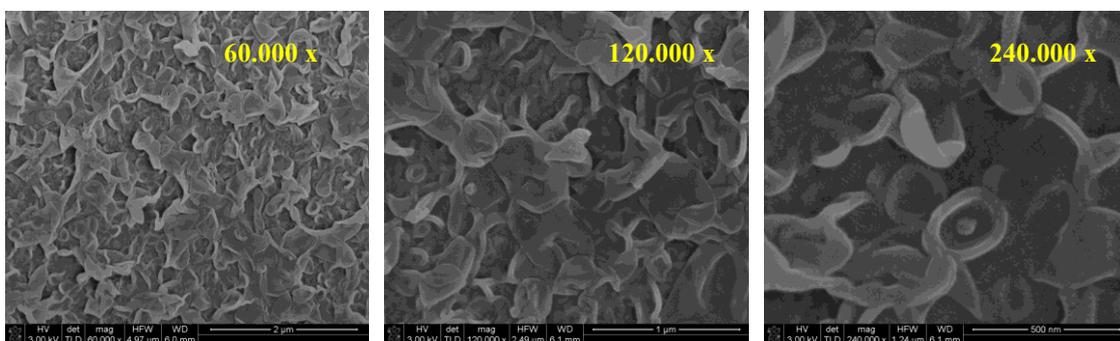
➤ *Membrana BW-30 limpia*



➤ *Membrana BW-30 tras utilización con 2-Nitrofenol 200 ppm*



➤ *Membrana BW-30 tras utilización con 2-Clorofenol 200 ppm*



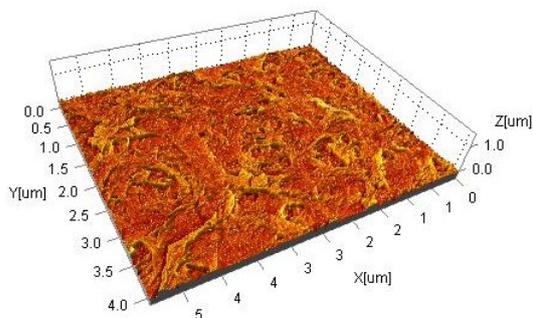
**Figura 5.2. Imágenes de SEM de la membrana BW-30 limpia y usada con 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol a 200 ppm a 60000 x, 120000 x y 240000 x.**

Se observan diferencias apreciables entre los dos tipos de membranas, la NF-90 y la BW-30, ya que esta última no es porosa y la NF-90 si lo es, lo cual se aprecia en las imágenes.

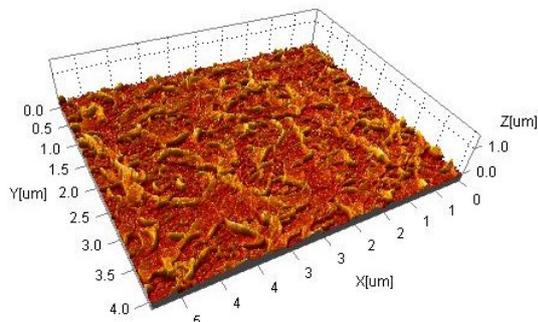
Se decidió procesar las fotografías obtenidas por SEM mediante la aplicación Scanning Probe Image Processor (SPIP) para obtener perfiles de las superficies en 3D y estimar la rugosidad de las membranas. Las imágenes que se procesaron fueron las tomadas a 60.000 x (aumentos) ya

que mostraban una superficie bastante representativa del total de la membrana. En la figura 5.3 se presentan las imágenes.

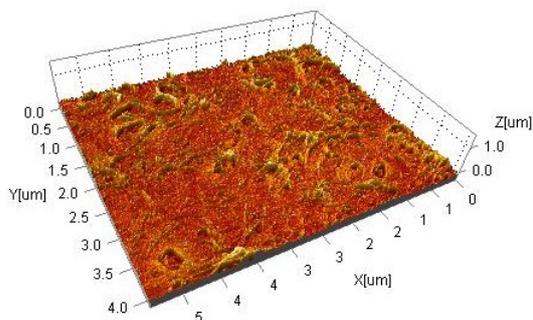
*NF-90 limpia*



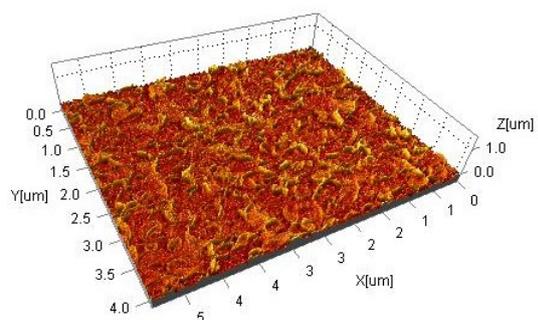
*BW-30 limpia*



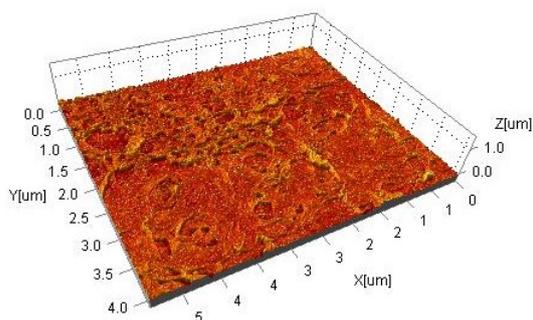
*NF-90 con 2-Nitrofenol*



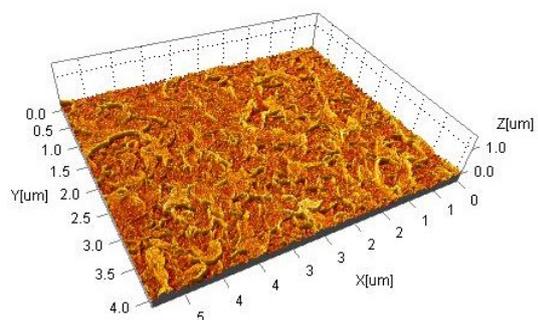
*BW-30 con 2-Nitrofenol*



*NF-90 con 2-Clorofenol*



*BW-30 con 2-Clorofenol*



**Figura 5.3. Imágenes en 3D de la superficie de las membranas obtenidas mediante el procesador SPIP a partir de las fotografías SEM de 60.000 x.**

El procesamiento de las imágenes tomadas a partir de SEM proporciona valores de rugosidad expresadas por superficie, es decir, como densidad superficial de poros ( $S_q$ ).

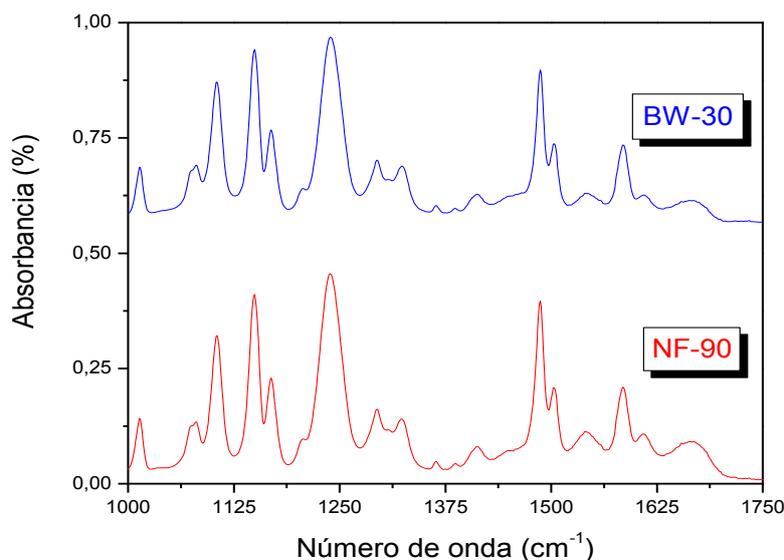
En la siguiente tabla 5.2 se recogen los resultados obtenidos.

**Tabla 5.2. Medidas de rugosidad media de las membranas por SEM**

	NF-90 Limpia	NF-90 Nitrofenol	NF-90 Clorofenol	BW-30 Limpia	BW-30 Nitrofenol	BW-30 Clorofenol
$S_q(\text{nm})$	35.5	42.9	29.0	49.6	44.6	43.7
$S_q(\text{nm})$	45.5	57.8	38.3	63.1	57.2	54.5

A la vista de los valores obtenidos de  $S_q$ , podemos concluir que la membrana BW-30 presenta valores de rugosidad más altos. Además, se observa que tras su utilización, se modifica la rugosidad de ésta, especialmente cuando el soluto utilizado contiene cloro, la rugosidad disminuye, podemos suponer que este compuesto deteriora claramente la capa activa de la membrana. Este hecho es coherente con investigaciones realizadas en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, donde tras emplear membranas en la retención de solutos clorados la capa activa de las mismas se degradó alterando su cristalinidad, rugosidad, hidrofobicidad, así como su capacidad de retención ante sólidos orgánicos [44, 45].

Con el fin de profundizar en la caracterización físico-química de las membranas comerciales utilizadas en este proyecto de investigación y dada la escasa información aportada por los fabricantes acerca de la composición química de las mismas, se ha llevado a cabo la caracterización del espectro vibracional de las membranas mediante espectroscopía ATR-FTIR.



**Figura 5.4. Espectro vibracional ATR-FTIR de las membranas NF-90 y BW-30 en el intervalo 1000-1750  $\text{cm}^{-1}$ .**

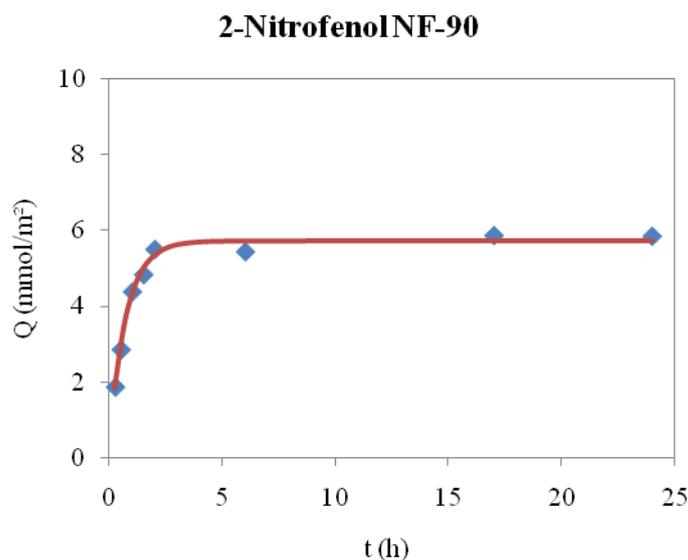
Los espectros observados muestran una gran similitud entre sí, en cuanto a la distribución de los diferentes modos de vibración (bandas). La profundidad del haz en la espectroscopía ATR-FTIR suele estar alrededor de  $1\mu\text{m}$ . Considerando que el espesor de la capa activa de las membranas oscila entre 50 y 300 nm, los espectros observados son más bien una representación promedio de la composición química de la capa activa, más la capa de polisulfona subsiguiente en la estructura asimétrica de las membranas. Las capas activas de las membranas están compuestas totalmente de poliamida cruzada.

## 5.2 Estudio cinético de la adsorción

Dada la importancia que encierra la velocidad con la que un determinado compuesto se adsorbe sobre una membrana en la estabilidad del funcionamiento de la misma, hemos decidido profundizar en su comprensión.

Para la realización del estudio cinético se prepararon disoluciones de 100 ppm de los compuestos elegidos, 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol. Se tomaron medidas de concentración a distintos intervalos de tiempo desde 0 a 24 horas. La cantidad de moles adsorbidos se calcula mediante la fórmula 4.1, como fue explicado anteriormente en el apartado de metodología experimental.

A continuación, se representan los resultados experimentales obtenidos junto con el mejor ajuste posible en función de la tendencia de los datos. Se muestra la adsorción de 2-Nitrofenol en la membrana NF-90 en la gráfica 5.1.



**Gráfica 5.1. Datos cinéticos experimentales de la adsorción de 2-Nitrofenol en la membrana NF-90 ajustados al mejor modelo**

Cabe decir sobre la curva experimental que tiene una pendiente bastante pronunciada y que prácticamente en dos horas se llega a la saturación de la membrana, alcanzando unos 6 mmol/m<sup>2</sup> de soluto adsorbido en el equilibrio.

Se decide ajustar los datos a dos modelos cinéticos potenciales, pseudo-orden 1 y pseudo-orden 2, ya que pueden ser los modelos que mejor resultados den, a la vista de la curva generada por los datos experimentales y en concordancia con la bibliografía consultada [37, 38, 39].

- *Modelo Orden 1*

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad [5.1]$$

Donde,

$Q_e$ , son los moles adsorbidos por metro cuadrado una vez alcanzado el equilibrio

$Q_t$ , son los moles adsorbidos por metro cuadrado a cada tiempo

$k_1$ , pseudo-constante cinética de orden 1

$t$ , tiempo

- *Modelo Orden 2*

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [5.2]$$

Donde,

$Q_e$ , son los moles adsorbidos por metro cuadrado una vez alcanzado el equilibrio

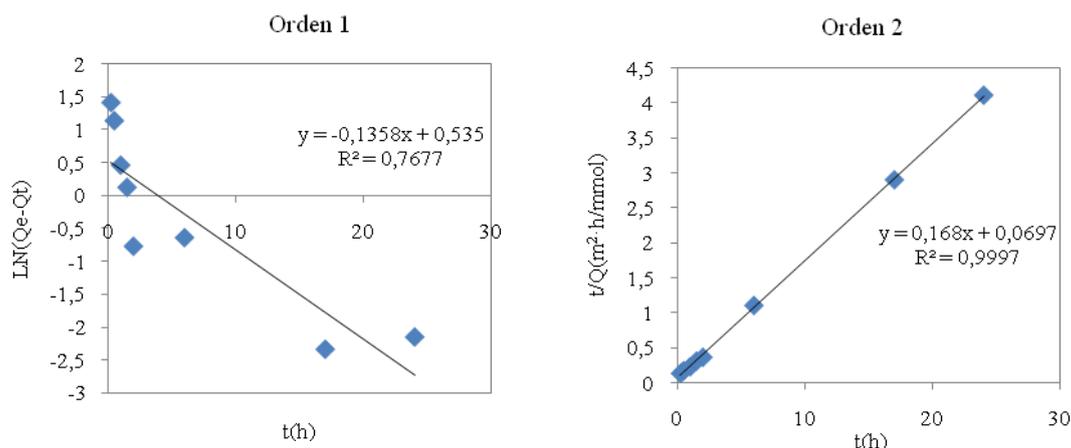
$Q_t$ , son los moles adsorbidos por metro cuadrado a cada tiempo

$k_2$ , pseudo-constante cinética de orden 2

$t$ , tiempo

Los datos se representan y se ajustan por regresión lineal obteniendo su correspondiente factor de regresión lineal ( $R^2$ ).

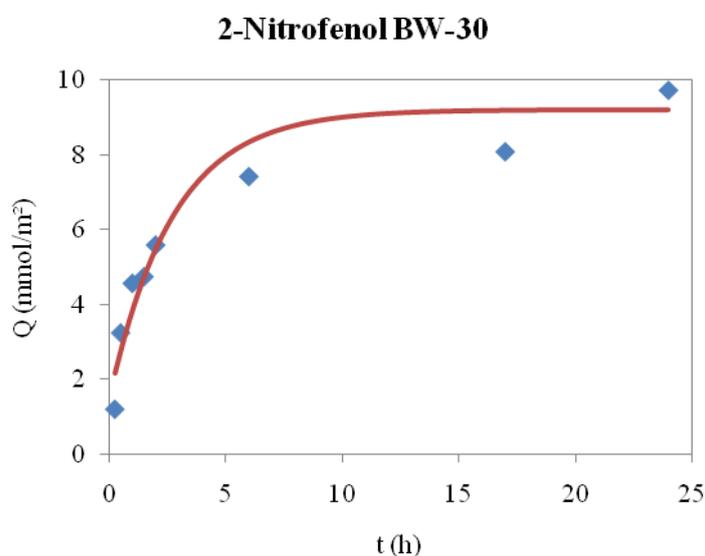
A continuación se muestran los resultados obtenidos para la disolución de 2-Nitrofenol adsorbido sobre la membrana NF-90.



**Figura 5.5. Representación del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y de orden 2 del 2-Nitrofenol en la membrana NF-90**

Atendiendo al coeficiente de regresión lineal, los resultados se ajustan mejor al pseudo-modelo de orden 2.

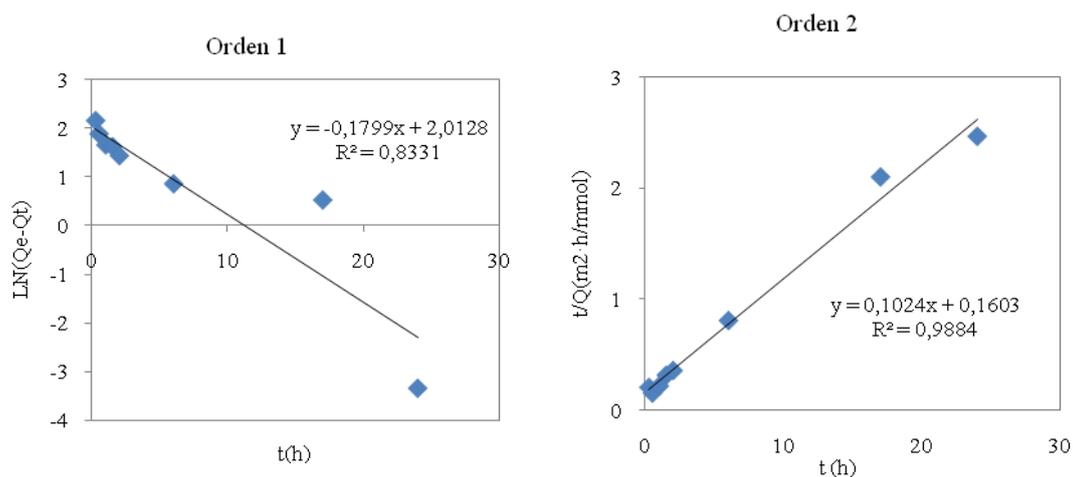
Se procede de la misma forma para tratar todos los datos obtenidos experimentalmente de los demás compuestos y restantes membranas. A continuación en la gráfica 5.6, se presentan los resultados experimentales obtenidos junto con el mejor ajuste posible en función de la tendencia de los datos del 2-Nitrofenol en la membrana BW-30.



**Gráfica 5.2. Datos cinéticos experimentales de la adsorción de 2-Nitrofenol en la membrana BW-30 ajustados al mejor modelo**

La pendiente de los datos obtenidos para el 2-Nitrofenol adsorbido sobre la membrana BW-30, es menor que la conseguida para la membrana NF-90, la cantidad adsorbida en el equilibrio también es mayor, de unos 9 mmol/m<sup>2</sup> alcanzándose en un tiempo mayor, cercano a las cinco horas.

Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y pseudo-orden 2.



**Figura 5.6. Representación del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y de pseudo-orden 2 del 2-Nitrofenol en la membrana BW-30**

De nuevo, el mejor ajuste se genera con el modelo cinético de pseudo-orden 2.

Se recogen todos los valores de las variables de los modelos en la siguiente tabla con el fin de simplificar y facilitar su análisis y evaluación.

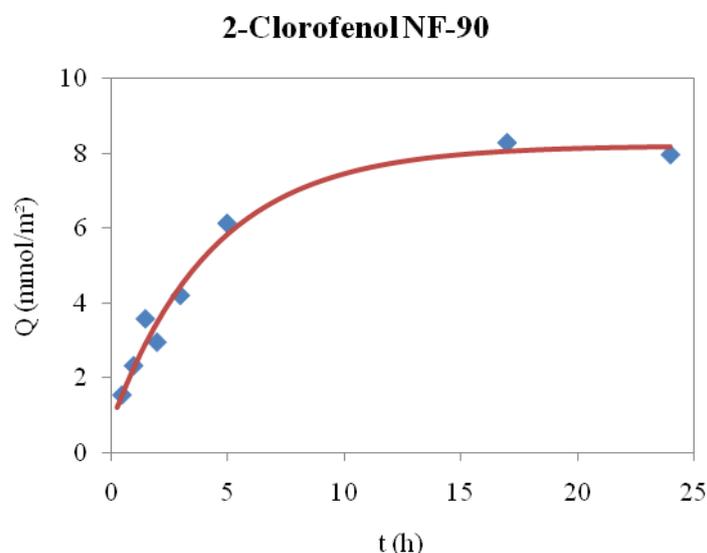
**Tabla 5.3. Parámetros característicos de los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y 2 para 2-Nitrofenol adsorbido en membranas NF-90 y BW-30 calculados por regresión lineal**

Membrana	Orden 1			Orden 2		
	$Q_e$	$k1$	$R^2$	$Q_e$	$k2$	$R^2$
NF-90	1,71	0,14	<b>0,7677</b>	5,95	0,40	<b>0,9997</b>
BW-30	7,48	0,18	<b>0,8331</b>	9,77	0,06	<b>0,9884</b>

En función de los valores del coeficiente de regresión lineal obtenidos, se puede concluir que los datos obtenidos para el 2-Nitrofenol se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-orden 2

tanto para la membrana NF-90 como para la BW-30, por lo tanto el modelo cinético de pseudo-orden 2 es el más indicado para describir la adsorción del 2-Nitrofenol en membranas NF-90 y BW-30. Esta afirmación se basa en el valor del coeficiente de regresión lineal y se ratifica con los valores teóricos obtenidos según el modelo de pseudo-orden 2 de la cantidad adsorbida de soluto en el equilibrio ( $Q_e$ ) son muy similares a los observados experimentalmente.

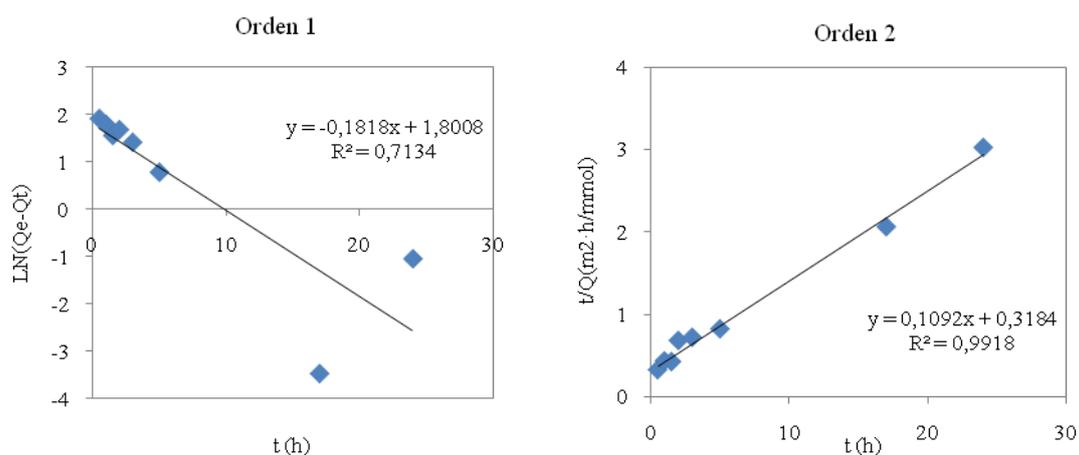
Se presentan los resultados experimentales obtenidos junto con el mejor ajuste posible en función de la tendencia de los datos para el 2-Clorofenol en la membrana NF-90.



**Gráfica 5.3. Datos cinéticos experimentales de la adsorción de 2-Clorofenol en la membrana NF-90 ajustados al mejor modelo**

Destaca la mayor suavidad de la pendiente de la curva, respecto a las anteriores, en este caso la saturación de la membrana se alcanza también más tarde, entorno a las diez horas con una cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio de unos 8 mmol/m<sup>2</sup>.

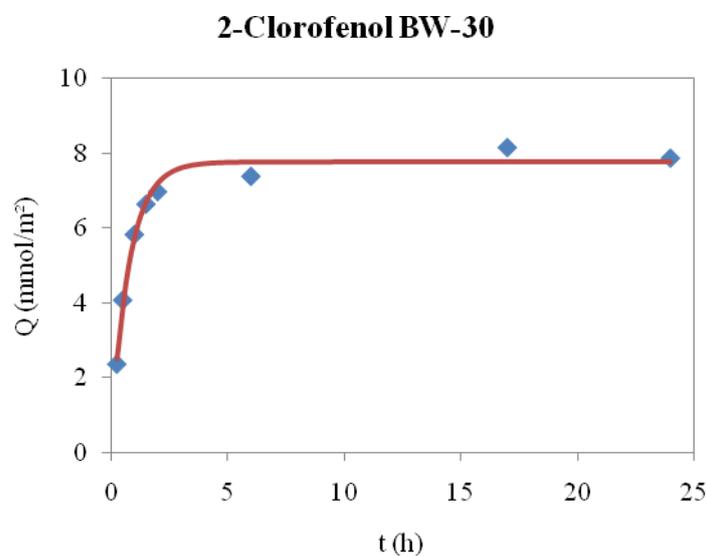
A continuación, se realizan los correspondientes ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y pseudo-orden 2, mostrándose su resultado en la figura 5.7.



**Figura 5.7. Representación del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y de pseudo-orden 2 del 2-Clorofenol en la membrana NF-90**

Como muestra la figura 5.7, el ajuste es mejor para el modelo cinético de pseudo-orden 2.

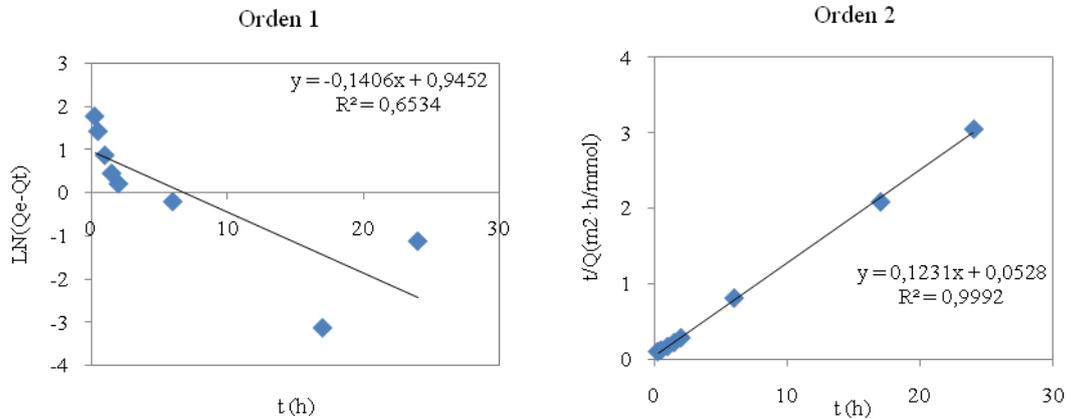
Se presentan los resultados experimentales obtenidos junto con el mejor ajuste posible en función de la tendencia de los datos para el 2-Clorofenol en la membrana BW-30.



**Gráfica 5.4. Datos cinéticos experimentales de la adsorción de 2-Clorofenol en la membrana BW-30 ajustados al mejor modelo**

En este caso, la pendiente de los datos experimentales es bastante más pronunciada, la saturación se alcanza a las dos horas, llegando a una cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio de  $8 \text{ mmol/m}^2$ .

Se procede al ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y orden 2.



**Figura 5.8. Representación del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y de pseudo-orden 2 del 2-Clorofenol en la membrana BW-30**

De nuevo el mejor ajuste es el que genera el modelo cinético de pseudo-orden 2

En la tabla 5.4 se recogen todos los valores de las variables de los modelos usados con el fin de simplificar y facilitar su análisis y evaluación.

**Tabla 5.4. Parámetros característicos de los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y 2 para 2-Clorofenol adsorbido en membranas NF-90 y BW-30 calculados por regresión lineal**

Membrana	Orden 1			Orden 2		
	$Q_e$	$k1$	$R^2$	$Q_e$	$k2$	$R^2$
NF-90	6,05	0,18	<b>0,7134</b>	9,16	0,03	<b>0,9918</b>
<b>BW-30</b>	2,57	0,14	<b>0,6534</b>	8,12	0,29	<b>0,9992</b>

En función de los valores del coeficiente de regresión lineal obtenidos, se puede concluir, al igual que en el caso anterior, los datos obtenidos para el 2-Clorofenol se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-orden 2 tanto para la membrana NF-90 como para la BW-30, por lo tanto el modelo cinético de pseudo-orden 2 es el más indicado para describir la adsorción del 2-Clorofenol en membranas NF-90 y BW-30. Se adsorbe más cantidad de 2-Clorofenol en la membrana NF-90 que en la BW-30, algo que era de esperar, ya que como se ha dicho en varias ocasiones la NF-90 es una membrana porosa y la BW-30 no.

### 5.3 Estudio del equilibrio de la adsorción

A partir de las isothermas obtenidas experimentalmente se puede modelar la adsorción de los compuestos ensayados en la membrana a través de predicciones de los modelos de Freundlich y Langmuir. Estos modelos son los más usados para explicar los sistemas de adsorción líquido-sólido, en los que se relaciona la cantidad de líquido retenida frente a la su concentración en el equilibrio. Las ecuaciones y sus formas linealizadas son las siguientes.

<i>Ecuación Freundlich</i>	<i>Forma Freundlich linealizada</i>	
$Q = k \cdot C^n$	$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C$	[5.3]

Siendo,

$Q$ , la capacidad de intercambio en el equilibrio.

$k$ , constante experimental del proceso.

$C$ , concentración de equilibrio del soluto en el líquido.

$n$ , constante adimensional.

<i>Ecuación Langmuir</i>	<i>Forma Langmuir linealizada</i>	
$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$	$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C}{Q_m}$	[5.4]

Donde,

$Q$ , es la capacidad de intercambio en el equilibrio.

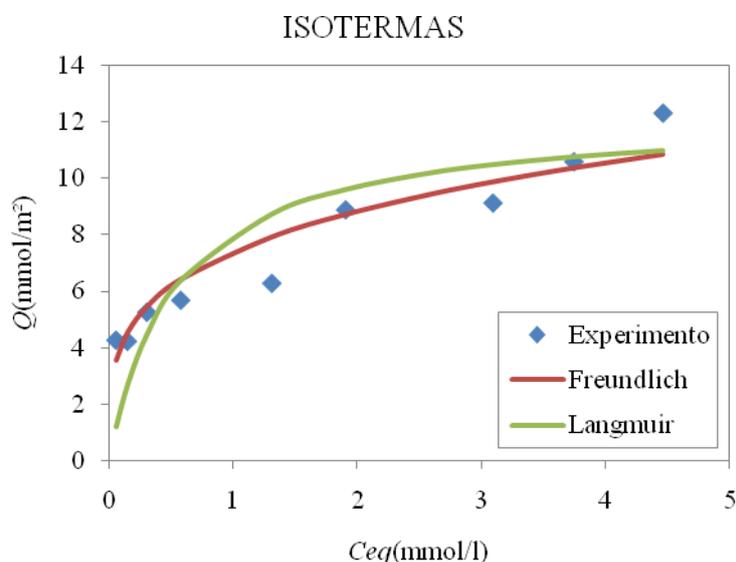
$Q_m$ , constante de afinidad relacionada con los sitios ocupados y libres del adsorbente.

$b$ , constante de equilibrio del proceso.

$C$ , concentración de equilibrio del soluto en el líquido

A continuación se representan los resultados experimentales para cada soluto y sus correspondientes membranas junto con sus ajustes representando las isothermas teóricas de Freundlich y de Langmuir con los parámetros característicos obtenidos por medio del ajuste por regresión lineal.

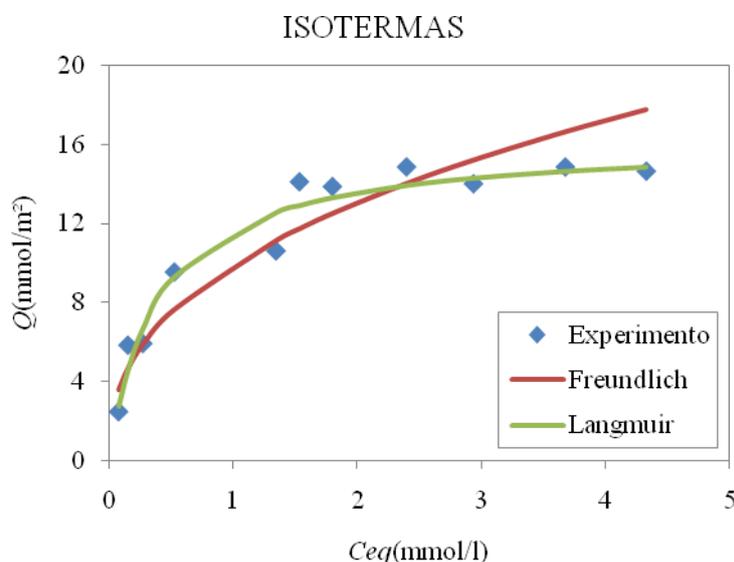
- 2-Nitrofenol, membrana NF-90



**Gráfica 5.5. Datos experimentales de la isoterma de adsorción de 2-Nitrofenol en la membrana NF-90 ajustados los modelos de Freundlich y de Langmuir**

Cabe destacar a la vista de la gráfica 5.5, que los datos obtenidos en los ensayos no se ajustan claramente a ninguno de los modelos en concreto. No es una isoterma claramente de tipo Freundlich ni tampoco es una isoterma tipo Langmuir ya que no se alcanza la meseta de la curva cuando se alcanza la saturación de la membrana. Por lo tanto, podría haber dos explicaciones posibles viendo la tendencia de los resultados experimentales, la primera es que la adsorción se produzca por capas, donde se podrían ajustar a un doble o triple Langmuir, dependiendo de si se forman dos o tres capas. La otra posibilidad es que el ajuste sea de tipo Freundlich y los valores de soluto obtenidos experimentalmente para 100 y 300 ppm estén por debajo de la línea de ajuste del modelo.

- 2-Nitrofenol, membrana BW-30



**Gráfica 5.6. Datos experimentales de la isoterma de adsorción de 2-Nitrofenol en la membrana BW-30 ajustados los modelos de Freundlich y de Langmuir**

La adsorción sobre la membrana BW-30 no genera tantas dudas como para la NF-90, ya que se descarta el ajuste al modelo de Freundlich, en este caso si se observa una meseta clara que indica la saturación de la isoterma, con lo cual es de tipo Langmuir. Ahora bien, en este caso, a la vista de la forma de la curva se podría asemejar a un modelo doble-Langmuir como consecuencia de que la adsorción se produzca por capas, habiendo dos sitios preferenciales de adsorción.

**Tabla 5.5. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich calculados por el método del mejor ajuste para las membranas NF-90 y BW-30 con el 2-Nitrofenol**

Membrana	Freundlich			Langmuir		
	$k$	$n$	$\mathcal{E}$	$Q_m$	$b$	$\mathcal{E}$
NF-90	7,44	0,31	1,15	9,85	4,33	1,06
BW-30	10,85	0,42	1,16	17,48	2,31	0,66

Se ha efectuado un ajuste directo a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir sin linealizar por el método del mejor ajuste empleando la herramienta *Solver* del programa *Microsoft Excel*. En la tabla 5.5 se recogen los resultados para ambas isotermas. También se ha realizado el ajuste a

partir de las ecuaciones de las isothermas linealizadas mediante mínimos cuadrados obteniendo el correspondiente valor del coeficiente de regresión lineal. En la tabla 5.6 se resumen los parámetros característicos más relevantes del ajuste realizado.

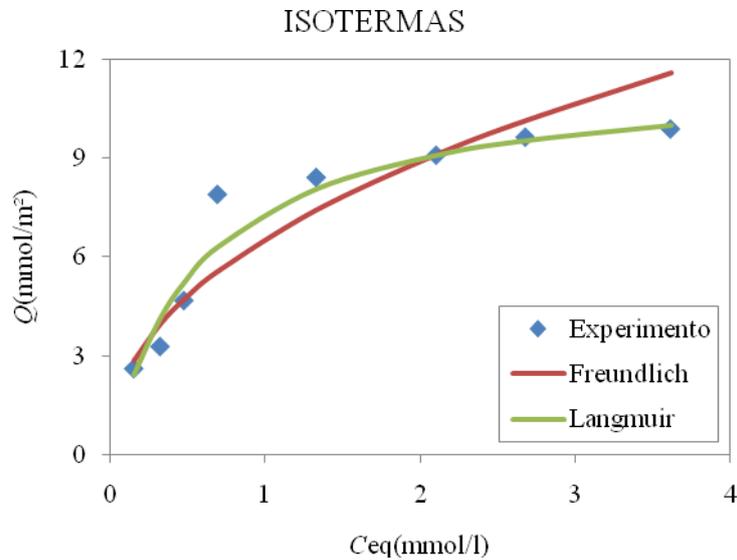
**Tabla 5.6. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich calculados por regresión lineal para las membranas NF-90 y BW-30 con el 2-Nitrofenol**

Membrana	Freundlich			Langmuir		
	$k$	$n$	$R^2$	$Q_m$	$b$	$R^2$
NF-90	7,38	0,26	0,8815	12,31	1,86	0,9347
BW-30	9,87	0,40	0,8974	16,21	2,55	0,9906

De acuerdo con los resultados obtenidos de los ajustes, la adsorción del 2-Nitrofenol sobre las membranas NF-90 y BW-30, se ajusta mejor al modelo descrito por la isoterma de Langmuir que la de Freundlich, siendo coherente el ajuste por los dos métodos empleados.

De la misma forma que se han tratado los datos experimentales para el 2-Nitrofenol, se procede con el 2-Clorofenol. A continuación, se presentan los datos experimentales ajustados a los modelos de las isothermas seleccionadas, Freundlich y Langmuir, representándolas con sus parámetros característicos obtenidos por medio del ajuste por regresión lineal.

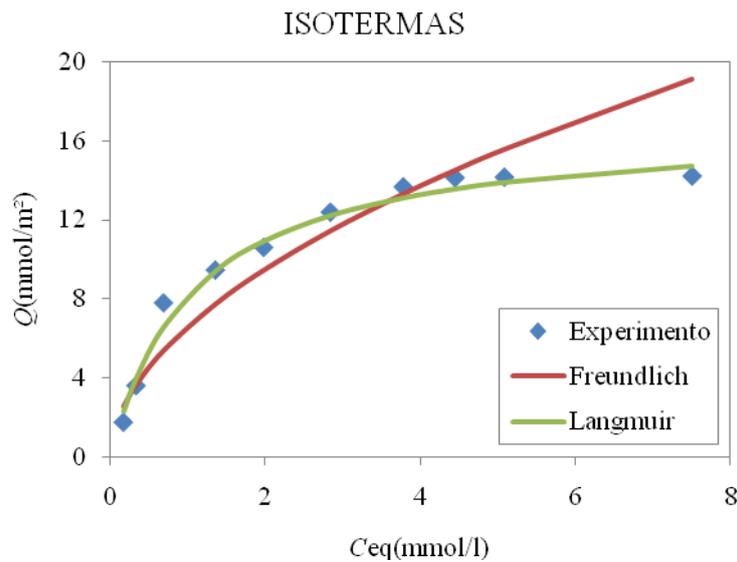
- 2-Clorofenol, membrana NF-90



**Gráfica 5.7. Datos experimentales de la isoterma de adsorción de 2-Clorofenol en la membrana NF-90 ajustados los modelos de Freundlich y de Langmuir**

Vemos en la gráfica 5.7, como los datos experimentales se ajustan bastante bien al modelo de isoterma de Langmuir, se aprecia que se alcanza el equilibrio indicando que se ha saturado.

- 2-Clorofenol, Membrana BW-30



**Gráfica 5.8. Datos experimentales de la isoterma de adsorción de 2-Clorofenol en la membrana BW-30 ajustados los modelos de Freundlich y de Langmuir**

De nuevo, a la vista de la gráfica 5.8, el mejor ajuste para los datos ensayados es el modelo de Langmuir, se observa cómo se alcanza la saturación de la curva entorno a una concentración de equilibrio de 4 mmol/l, adsorbiéndose en la membrana BW-30 cerca de los 14 mmol/m<sup>2</sup> de 2-Clorofenol.

En la siguiente tabla 5.7 se recogen los resultados para ambas isotermas del método de ajuste directo mediante *Microsoft Excel*.

**Tabla 5.7. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich calculados por el método del mejor ajuste para las membranas NF-90 y BW-30 con el 2-Clorofenol**

Membrana	Freundlich			Langmuir		
	$k$	$n$	$\mathcal{E}$	$Q_m$	$b$	$\mathcal{E}$
NF-90	6,76	0,36	1,06	11,99	1,66	0,76
BW-30	7,80	0,37	1,34	17,15	0,94	0,58

A continuación la tabla 5.8 muestra el resumen de los parámetros del ajuste por regresión lineal.

**Tabla 5.8. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich calculados por regresión lineal para las membranas NF-90 y BW-30 con el 2-Clorofenol**

Membrana	Freundlich			Langmuir		
	$k$	$n$	$R^2$	$Q_m$	$b$	$R^2$
NF-90	6,53	0,44	0,8924	11,63	1,71	0,9868
BW-30	6,61	0,53	0,9027	16,83	0,94	0,9920

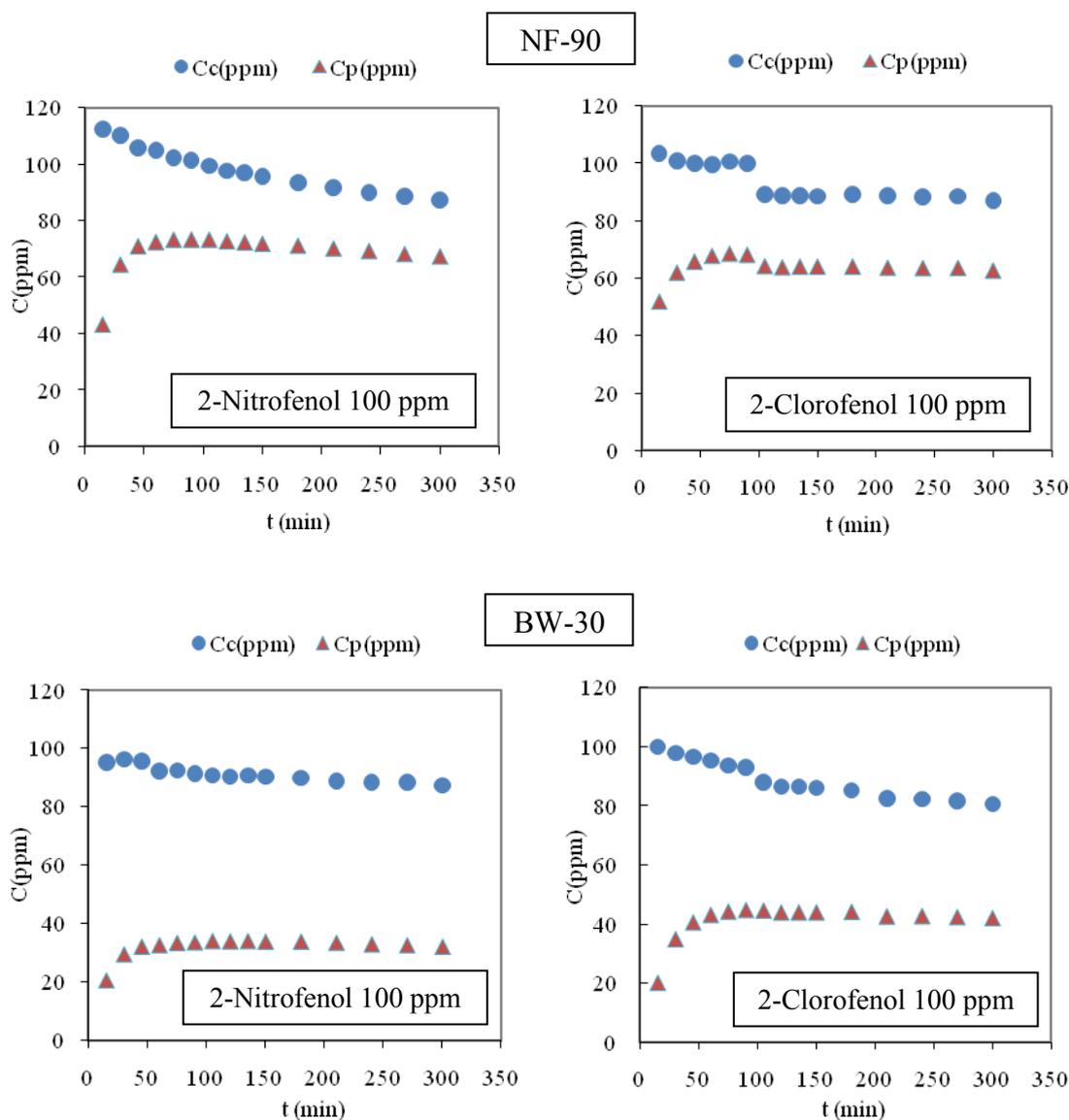
De acuerdo con los resultados obtenidos de los ajustes, la adsorción del 2-Clorofenol sobre las membranas NF-90 y BW-30, se ajusta mejor al modelo descrito por la isoterma de Langmuir, siendo coherente el ajuste por los dos métodos empleados.

El 2-Nitrofenol se adsorbe en mayor proporción que el 2-Clorofenol en ambas membranas, este hecho se puede explicar debido a que la membrana a pH ácidos superiores a su punto isoeléctrico, como es el caso que nos ocupa, se carga con polaridad negativa, por ello los grupos funcionales de los compuestos más polares, el 2-Nitrofenol, tienen una mayor afinidad por ella, adsorbiéndose en mayor cantidad. También puede haber interacciones específicas entre los grupos Nitro del soluto y los grupos Amino de la Poliamida de la membrana.

## 5.4 Estudio del funcionamiento de membranas de NF y OI

### 5.4.1 Evolución temporal del flujo de permeado

En la figura 5.9 se muestran los resultados correspondientes a la variación de concentración en el tiempo de permeado y de concentrado, el tiempo total del ensayo es fue de 5 horas, tiempo en el cual ya estaban estables las concentraciones de ambos.



**Figura 5.9. Evolución temporal de las concentraciones de permeado y de concentrado**

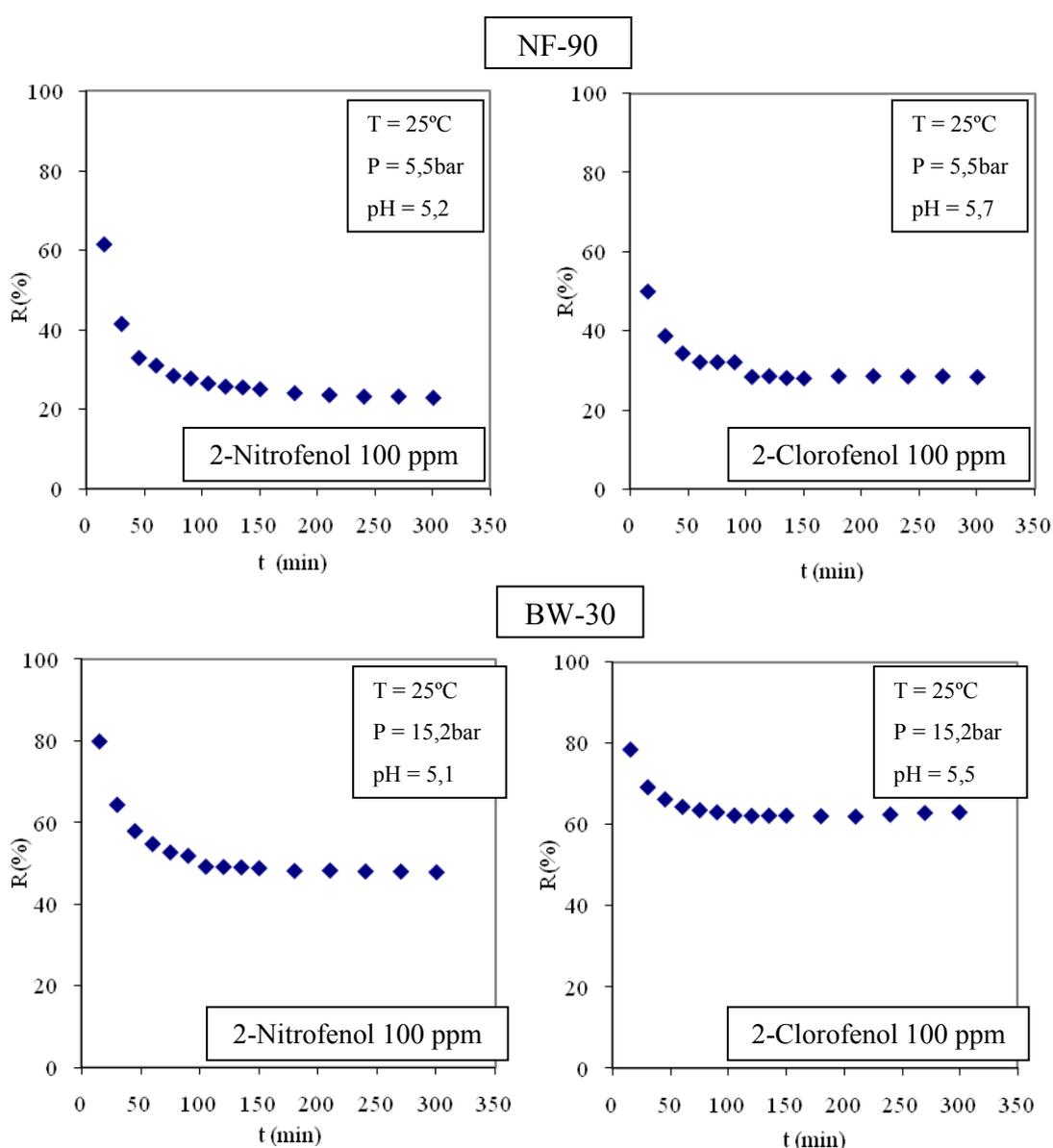
Se observan variaciones de las concentraciones tanto de concentrado como de permeado debido a los fenómenos que se dan sobre la superficie de la membrana de adsorción-difusión ya que la concentración de la disolución no es la misma que la concentración en las proximidades de la

superficie de la membrana, una vez transcurrido un tiempo ambas concentraciones llegan a un equilibrio a partir del cual ya se mantiene constante la concentración de permeado.

Si comparamos ambas membranas, deducimos que las concentraciones de permeado que se alcanzan con la BW-30 son menores que con la NF-90, lo cual está asociado a sus diferencias en porosidad.

#### 5.4.2 Evolución temporal del rechazo de soluto

A continuación se muestran las gráficas correspondientes al rechazo de los compuestos.



Fig

ura 5.10. Evolución temporal del rechazo de las disoluciones de 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol para las membranas ensayadas NF-90 y BW-30

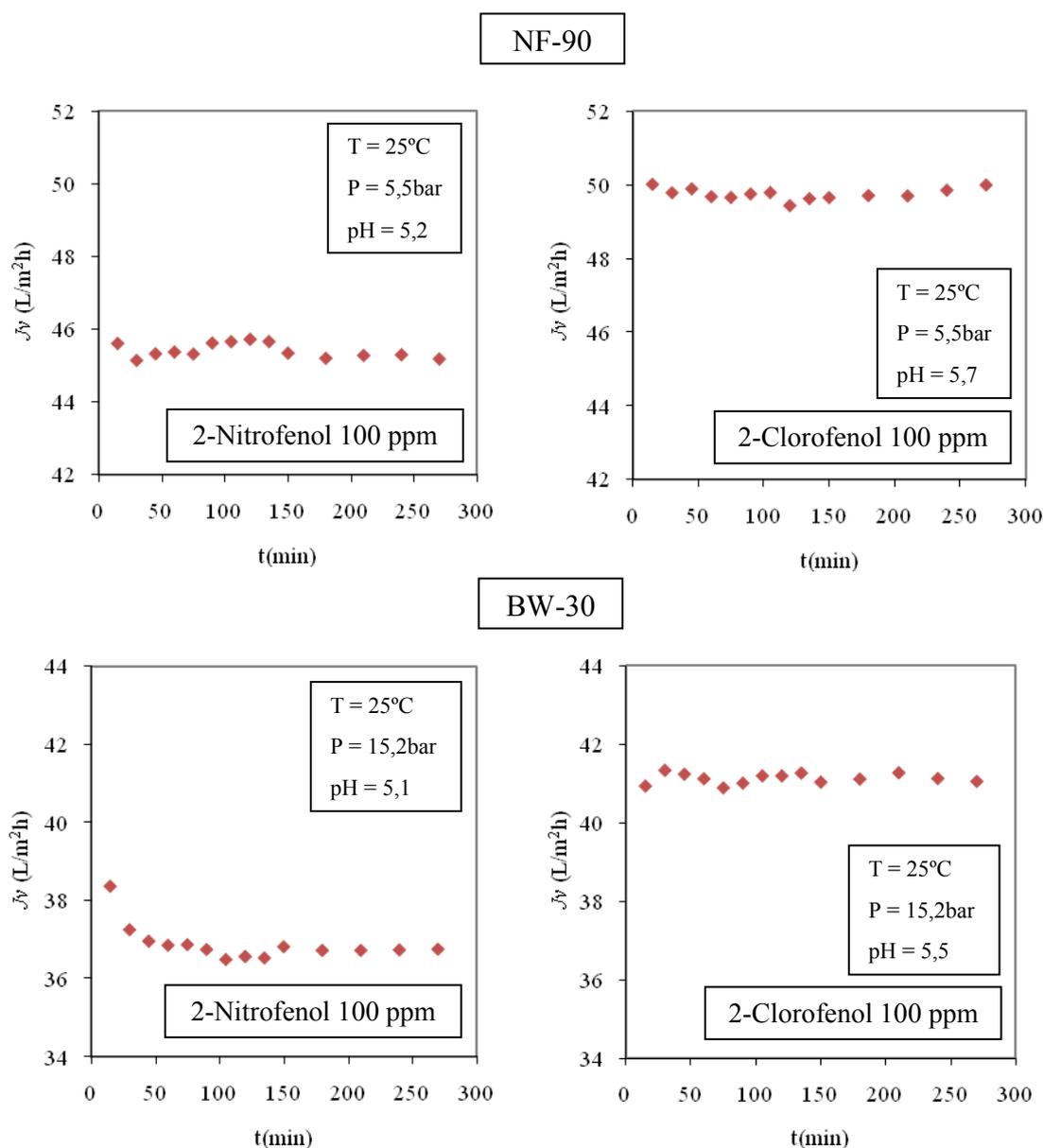
En las gráficas anteriores se observa una disminución gradual en los niveles de rechazo con el transcurso del tiempo hasta las dos horas aproximadamente que la membrana exhibe un régimen estacionario en su funcionamiento. Este fenómeno se asocia a un aumento de la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana debido a la adsorción. Con la evolución temporal del rechazo podemos comprobar el efecto negativo que tiene la adsorción sobre el mismo, ya que provoca una caída en el rechazo. La relación entre rechazo y adsorción es inversamente proporcional, por lo tanto el compuesto que se adsorba con más intensidad sobre la membrana, ofrecerá menores valores de rechazo. Mientras más cercano están los solutos de la membrana con mayor facilidad permea a través de la misma. En el apartado 5.3, donde se estudió el equilibrio de adsorción mediante la determinación de las isoterms, se pudo comprobar que el 2-Nitrofenol presenta mayor adsorción que el 2-Cloro. Viendo la figura 5.10, de los rechazos, se puede ratificar la afirmación anterior, el 2-Nitrofenol presenta valores de rechazo menores debido a que se adsorbe mejor tanto en la membrana NF-90 como en la BW-30.

La caída del rechazo es consecuencia de que la concentración en la superficie de la membrana no es la misma que la disolución, que es la que medimos experimentalmente, por este motivo la concentración tarda un tiempo en estabilizarse, este tiempo es el que necesitan las moléculas de soluto para recubrir la superficie de la membrana alcanzándose un equilibrio entre la concentración de la disolución y la de la “monocapa” formada. A partir de este momento la permeación sólo depende de la difusividad del soluto. De nuevo, el 2-Nitrofenol ofrece caídas del rechazo mayores, entorno a un 35 %, debido a que se adsorbe más que el 2-Clorofenol, que son del 20% en ambas membranas.

Por otro lado, hay que añadir que el hecho de que la retención del 2-Nitrofenol sea mayor, puede explicarse según interacciones específicas entre los grupos Nitro del soluto y los grupos Amino de la Poliamida de la membrana.

Si comparamos ambas membranas, el rechazo de la BW-30 es muy superior el obtenido con la NF-90 para ambos solutos.

La figura 5.11 muestra la evolución del flujo de permeado durante el experimento, se observa que se mantiene en un valor más o menos constante.

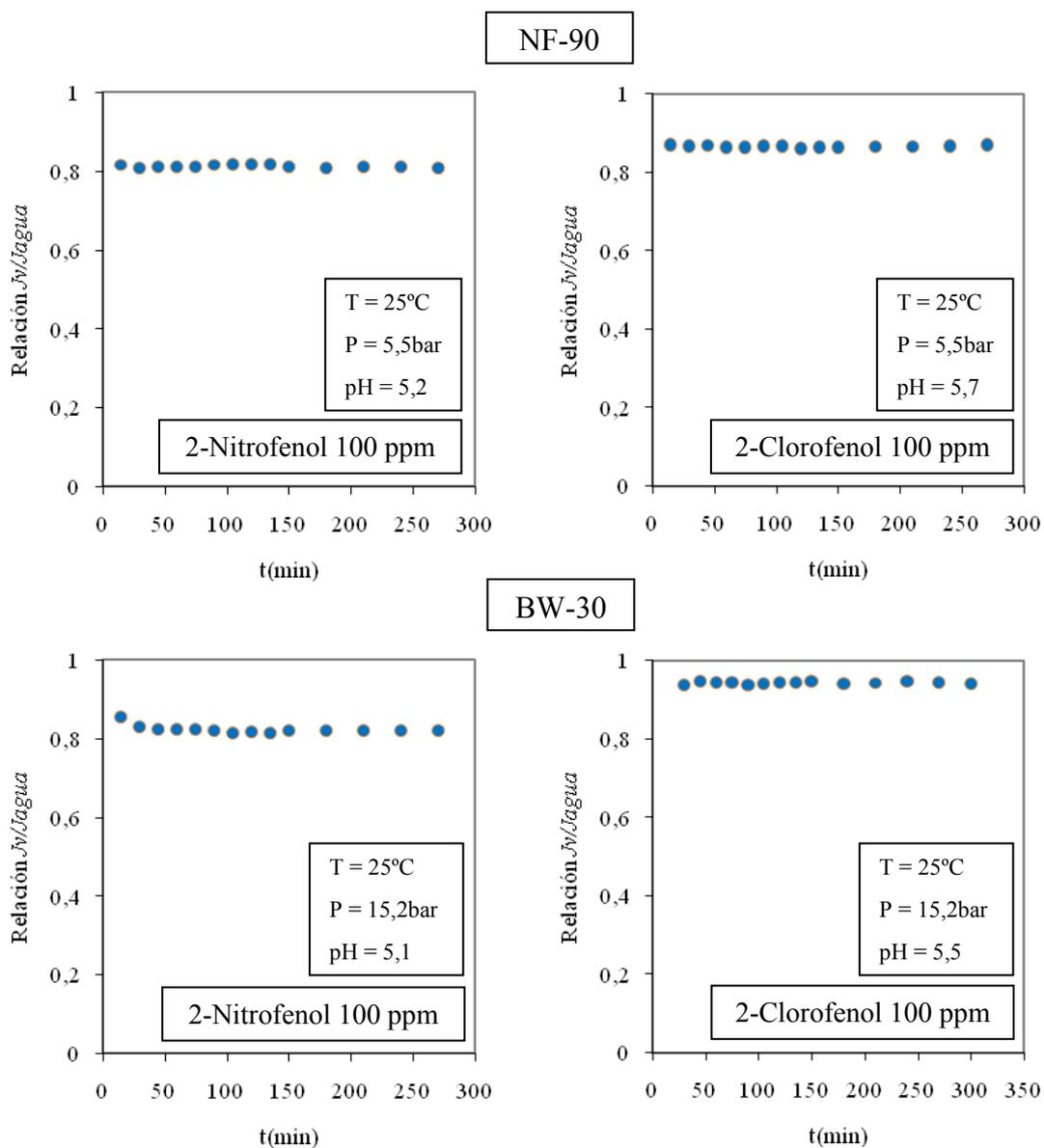


**Figura 5.11. Evolución temporal del flujo de permeado de las disoluciones de 2-Nitrofenol y 2-Chlorofenol para las membranas seleccionadas NF-90 y BW-30**

Como se aprecia en las figuras anteriores es mayor el flujo de permeado de la NF-90, esta membrana es porosa y resulta más sensible a la acción mecánica de la presión, se emplea en operaciones de nanofiltración, mientras que la BW-30 está considerada como una membrana densa (no porosa) por ello el flujo que pasa a través de ella es menor y se emplea en operaciones de ósmosis inversa.

Además, destaca la diferencia de flujo de permeado que presentan los dos compuestos usados para una misma membrana, el 2-Clorofenol tiene un mayor flujo, unas cinco unidades mayor, que el 2-Nitrofenol debido a que, como hemos dicho anteriormente, se adsorbe menos sobre la membrana y permea más cantidad tanto en la NF-90 como en la BW-30.

Otro aspecto importante en el estudio del funcionamiento de membranas de NF/OI es la evolución temporal del flujo relativo como una medida de la caída de flujo respecto al máximo que registra la membrana para agua ultrapura. Esta medida resulta interesante, de cara a la eficiencia en la producción.



**Figura 5.12. Evolución temporal del flujo relativo al agua para las disoluciones de 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol.**

Las mayores caídas de flujo se producen cuando pasa 2-Nitrofenol a través de las membranas, en la NF-90, genera una caída del 20 %, mientras que en la BW-30, la caída del flujo es del 18%. En cambio, el 2-Clorofenol, presenta porcentajes menores, en la NF-90 es del 13% y el la BW-30 del 6 %. De nuevo, la justificación es que se retiene más el 2-Nitrofenol, al ser un compuesto más polar, a medida que va pasando flujo a través de la membrana, se va depositando sobre la misma, lo cual genera valores menores de flujo relativo. También, a medida que pasa el tiempo la hidrofobicidad de la membrana va aumentando y por ende, haciéndose más resistente al paso del agua. La membrana a pH ácidos superiores a su punto isoelectrico, como es el caso que nos ocupa, se carga con polaridad negativa, por ello los grupos funcionales de los compuestos más polares, el 2-Nitrofenol, tienen una mayor afinidad por la misma.

A continuación, se muestran las medidas que se tomaron del flujo de agua a través de la membrana antes y después de su utilización. Con esto se pretende obtener el porcentaje de pérdida “irreversible” de flujo que ocasiona la disolución al paso por la membrana debido al ensuciamiento que genera. El porcentaje de pérdida se calculará tomando como dato de referencia el correspondiente a un tiempo de 120 minutos considerando que ha pasado el tiempo necesario para la estabilización del flujo. Se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Pérdida} = \frac{J_{\text{agua inicial}} - J_{\text{agua final}}}{J_{\text{agua inicial}}} \cdot 100 \quad [5.5]$$

Los resultados obtenidos para la membrana NF-90 se presentan en la siguiente tabla 5.9.

**Tabla 5.9. Medidas del flujo de agua antes después de utilizar la membrana NF-90**

<i>t</i> (min)	2-Nitrofenol		2-Clorofenol	
	<i>J</i> <sub>agua inicial</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)
15	55,40	50,94	57,99	54,33
30	55,79	51,22	57,18	54,88
45	55,66	50,59	57,79	55,58
60	55,56	50,63	57,28	55,26
75	55,77	50,43	57,52	54,78
90	56,03	50,23	57,40	55,06
105	55,76	50,68	57,60	54,98
120	55,88	50,65	57,46	54,93

Los resultados obtenidos para la membrana BW-30 se presentan en la siguiente tabla 5.10.

**Tabla 5.10. Medidas del flujo de agua antes después de utilizar la membrana BW-30**

<i>t</i> (min)	2-Nitrofenol		2-Clorofenol	
	<i>J</i> <sub>agua inicial</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)	<i>J</i> <sub>agua final</sub> (L/m <sup>2</sup> h)
15	44,26	42,36	43,98	42,66
30	45,26	42,54	44,04	42,94
45	44,77	42,29	43,83	42,80
60	44,34	41,90	43,94	43,27
75	44,09	41,99	43,86	43,00
90	44,62	41,91	44,93	43,08
105	44,60	42,07	44,18	43,02
120	44,82	41,86	43,60	42,94

Calculamos los porcentajes de pérdida para la NF-90 y la BW-30 que generan el 2-Nitrofenol y el 2-Clorofenol mediante la ecuación 5.5, presentamos los resultados en la tabla 5.11.

**Tabla 5.11. Porcentajes de pérdida generados en las membranas NF-90 y BW-30.**

Membrana	% Pérdida	
	2-Nitrofenol	2-Clorofenol
NF-90	9,36%	4,40%
BW-30	6,60 %	1,51%

El 2-Clorofenol genera menos pérdida en la membrana tanto para la NF-90 como para la BW-30 que el 2-Nitrofenol. Esto está en concordancia con las conclusiones obtenidas anteriormente, el 2-Nitrofenol ensucia más la membrana, debido a que su adsorción sobre la membrana es mayor.

Cabe destacar, que es interesante que una membrana tenga un porcentaje de pérdida lo menor posible, para que pueda ser reutilizada. Siempre habrá cierta irreversibilidad que no se podrá recuperar, pero ésta debe ser la menor posible. Otra posibilidad para intentar recuperar la eficiencia total de la membrana es utilizar agentes limpiadores que suelen ser ácidos o bases, pero esta acción conllevará un coste adicional.

## 6. CONCLUSIONES

A través de los diferentes estudios desarrollados en la presente memoria, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Según los valores del ángulo de contacto la superficie de la membrana BW-30 es más hidrófoba que la superficie de la NF-90, ya que su ángulo es mayor.
- Los valores obtenidos de  $S_q$ , indican que la membrana BW-30 es más rugosa que la NF-90. Además, se observa que tras su utilización, se modifica la rugosidad de la membrana, disminuyendo la misma, especialmente cuando el soluto utilizado contiene cloro, ya que deteriora claramente la capa activa.
- La comparación del espectro vibracional de las membranas mediante espectroscopía ATR-FTIR muestra una gran similitud en cuanto a la distribución de los diferentes modos de vibración, dado que las capas activas de ambas membranas están compuestas totalmente de poliamida cruzada.
- Los resultados de velocidad de adsorción obtenidos para 2-Nitrofenol y 2-Clorofenol se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-orden 2, tanto para la membrana NF-90 como para la BW-30.
- La isoterma de adsorción obtenida para el 2-Nitrofenol en la membrana NF-90 no alcanza la saturación por lo que se puede ajustar al modelo Freundlich o a un modelo doble Langmuir, ya que se aprecian dos posibles sitios de adsorción. La isoterma del 2-Nitrofenol en la membrana BW-30 se ajusta mucho mejor a un modelo de Langmuir que no al de Freundlich, pero también se sugiere la posibilidad de que existan dos sitios diferentes de adsorción. Ambas isotermas del 2-Clorofenol, se ajustan al modelo de Langmuir, pues se alcanza claramente la saturación de la membrana.
- El rechazo de la BW-30 es muy superior el obtenido con la NF-90 para ambos solutos. Además, la adsorción tiene un efecto negativo sobre el rechazo, ya que provoca en este una caída. La relación entre rechazo y adsorción es inversa de modo que el compuesto que se adsorbe con más facilidad, en nuestro caso el 2-Nitrofenol, ofrece menores valores de rechazo.
- El 2-Clorofenol genera menos pérdida de producción (caída de flujo) en la membrana que el 2-Nitrofenol, tanto para la NF-90 como para la BW-30. Se atribuye este efecto a su menor adsorción sobre las membranas.

En cuanto a posibles trabajos futuros que desarrollen la investigación descrita en esta memoria, nos parece interesante mencionar los siguientes aspectos:

- Sería beneficioso intentar ampliar los conocimientos sobre el estudio cinético con el fin de determinar qué mecanismos de transporte son los predominantes en los fenómenos de difusión variando las condiciones en las cuales se obtienen los datos de velocidad de adsorción y utilizando membranas con porosidades muy distintas.
- Siguiendo con el estudio cinético, pueden hacerse ensayos a distintas temperaturas para poder obtener pseudo-energías de activación del proceso de adsorción.
- Debería ampliarse el estudio del equilibrio de adsorción iniciado variando factores que influyen claramente sobre el funcionamiento de membranas de NF/OI, tales como pH de la disolución, temperatura y presión de operación.
- Puede ampliarse el estudio sobre la evolución del rechazo y la influencia de la adsorción para mezclas de varios solutos combinados, ya que en la realidad, no solo está presente un solo agente contaminante en aguas residuales reales.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] American Water Works Association, Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission. Tratamiento del agua por procesos de membrana. (1999).
- [2] A.I.Schäfer, A.G. Fane, T.D.Waite. Nanofiltration principles and applications. (2005).
- [3] R.W.Baker. Membrane technology and applications. (2004).
- [4] D.D.Do. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. (1998).
- [5] M. Fariñas Iglesias. Ósmosis inversa, fundamentos, tecnología y aplicaciones. (1999).
- [6] Christopher Bellona, Jörg E. Drewes. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science* 249 (2005) 227–234.
- [7] Pei Xu, Jörg E. Drewes, Tae-Uk Kim, Christopher Bellona, Gary Amy. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications *Journal of membrane Science* 279 (2006) 165–175.
- [8] Christopher Bellona, Jörg E. Drewes. Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: A pilot-scale study. *Water research* 41 (2007) 3948 – 3958.
- [9] T.Salvenson, D. A. Requa, D. R. Whitley, G. Tchobanoglous. Potable versus reclaimedwater quality, regulatory issues, emerging concerns. *Proceedings of the Annual Conference Water Environment Federation, WEFTEC, Anaheim, CA, (2000).*
- [10] K. L. Alexander, S. Alt, E. Owens, M. V. Patel, L. McGovern. Low fouling reverse osmosis membranes: evidence to the contrary on microfiltered secondary effluent. *Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, Atlanta, GA, (2003).*
- [11] C. Bellona, J. E. Drewes. P. Xu, G. Amy. Factors affecting the rejection of organic solute during NF/RO treatment. *Water Research* 38, (2004) 2795-2809.
- [12] J. P. Robison, E. S. Tarleton, C. R. Millington, y A. Nijmeijer. Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 230 (1-2), (2004) 29-37.
- [13] Pei Xu, Jörg E. Drewes, Tae-Uk Kim, Christopher Bellona, Gary Amy. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 165–175.
- [14] Long D. Nghiem and Andrea I. Schäfer Nanofiltration of Hormone Mimicking Trace Organic Contaminants *Separation Science and Technology*, 40: 2633–2649, (2005).

- [15] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms y C. Vandecasteele. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination* 117, (1998), 139-147.
- [16] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms y C. Vandecasteele. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of membrane science* 156 (1), (1999),29-41.
- [17] B. Van der Bruggen, A. Verliefde, L. Braeken, E. R. Cornelissen, K. Moons, J. Q. Verdeck, H.J. Van Dijk, and G. Amy. Assesment of semi-quantitative method of the rejection of organic compounds in aqueous solution in nanofiltration. *Journal of Chemical Technology and Biothechnology* 81, (2006), 1166-1176(A).
- [18] Mohammad y N. Ali. Understanding the steric and charge contributions in NF membranes using increasing MWCO polyamide membranes. *Desalination* 147, (2002) 205-212.
- [19] K. Kosutic, B. Kunst. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination* 142, (2002), 47-56.
- [20] Y. Kiso, T. Kitao, K. Jinno, y M. Miyagi. The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes. *Journal of membrane science* 74 (1-2), (1992),95-103.
- [21] R. Najm y R. Trussel. NDMA formation in water and wastewater. *Journal of American Water Works Association*, 93(2), (2001), 92-99.
- [22] Ozaki H, Li H. Rejection of organic compounds by ultralow pressure reverse osmosis membrane. *Water research* 36,(1),(2002), 123-130.
- [23] J. M. Arsuaga, M. J. López-Muñoz, A. Sotto, G. del Rosario. Retention of phenols and carboxylic acids by nanofiltration/reverse osmosis membranes: sieving and membrane-solute interaction effects. *Desalination*, (2006).
- [24] Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, y K. Nishimura. Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of membrane science* 182 (1-2), (2001), (A),205-214.
- [25] Y. Kiso, Y. Sugiura, T. Kitao, y K. Nishimura. Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of membrane science* 192 (1-2), (2001) (B),1-10.
- [26] L. Braeken, R. Ramaekers, Y. Zhang, G. Maes, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Journal of Membrane Science* 252, (1-2), (2005),185-203.

- [27] T. Wintgens, M. Gallenkemper, T. Melin. Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. *Water science Technology* 48(3), (2003), 127-134.
- [28] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 251–263.
- [29] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heijman, J.Q.J.C. Verberka, G.L. Amyc, B. Van der Bruggen, J.C. Van Dijk. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 52–66.
- [30] K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen. Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 51–65.
- [31] Katleen Boussu, Céline Kindts, Carlo Vandecasteele, and Bart Van der Bruggen Surfactant Fouling of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms *ChemPhysChem* (2007), 8, 1836 – 1845.
- [32] Katleen Boussu, Jérémie De Baerdemaeker, Charles Dauwe, Marc Weber, Kelvin G.L ynn, Diederik Depla, Steliana Aldea, Ivo F.J. Vankelecom, Carlo Vandecasteele, and Bart Van der Bruggen Physico-Chemical Characterization of Nanofiltration Membranes *ChemPhysChem* (2007), 8, 370 – 379.
- [33] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Elsevier Science. Desalination* 147 (2002) 281-288
- [34] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds *Separation and Purification Technology* 29 (2002) 23–31.
- [35] Jae-Hyuk Kim, Sejoong Kim, Chung-Hak Lee, Heock-Hoi Kwon, Sangho Lee. A novel nanofiltration hybrid system to control organic micro-pollutants: application of dual functional adsorbent/catalyst. *Science Direct. Desalination* 231 (2008) 276–282.
- [36] Kiran Kumar, S. Venkata Mohan, P.N. Sarma. Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: Kinetic and mechanistic evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 820–828.

- [37] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Kobya. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 480–487.
- [38] Ahmet Sar, Mustafa Tuzen. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1004–1011.
- [39] Guifang Liu, Jun Ma, Xuchun Li, Qingdong Qin. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1275–1280.
- [40] Katsuki Kimura, Gary Amy, Jörg Drewes, Yoshimasa Watanabe. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science* 221 (2003) 89-101.
- [41] Qiang Yu, Ruiqi, Shubo Deng, Jun Huang, Gang Yu. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctane activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water research* 43 (2009) 1150-1158.
- [42] Nghiem L. D, Coleman P. J. NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: Transport mechanisms and the influence of membrane fouling. *Separation and Purification Technology* 62, (2008) 709-716.
- [43] Pontiéa M, Dachab H, Leparcc J, Hadsif M, Lhassanib A. Novel approach combining physic-chemical characterizations and mass transfer modeling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. *Desalination* 221, (2008) 174-191.
- [44] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review, *Separation and Purification Technology* 63 (2) (2008) 251.
- [45] N.P. Soice, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, A.D. Norman, Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis, *Journal of Membrane Science* 243 (1–2) (2004) 345–355.
- [46] A. Sotto Díaz. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos, Tesis doctoral, (2009)

## APÉNDICES

### A.1 Espectros de absorción UV de los compuestos analizados

Se determinó el espectro correspondiente para cada compuesto a una concentración de 100 ppm mediante el espectrofotómetro Jasco V-630 y su software Spectra manager. Con cada espectro se eligió una longitud de onda máxima para posteriormente realizar las medidas de absorbancia. A continuación se muestra el espectro con su máximo correspondiente.

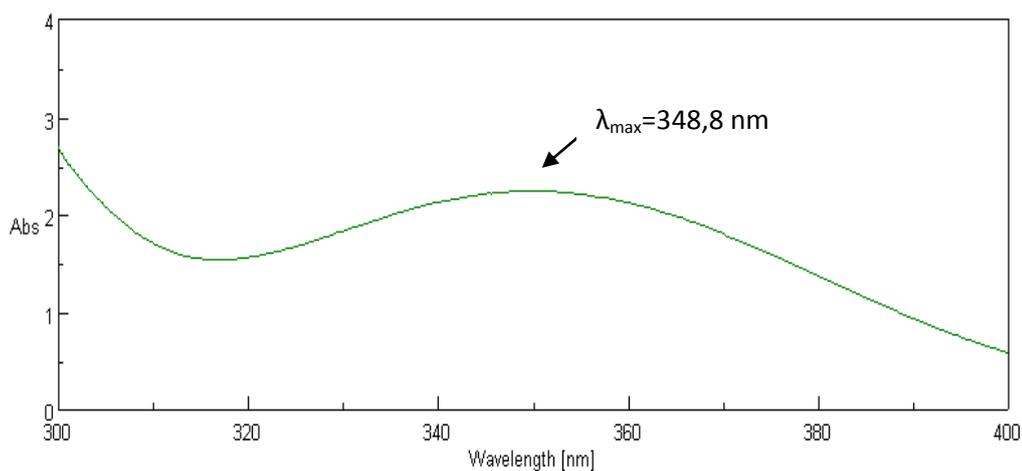


Figura 1. Espectro de absorción del 2-Nitrofenol,  $\lambda_{\max}= 348,8 \text{ nm}$

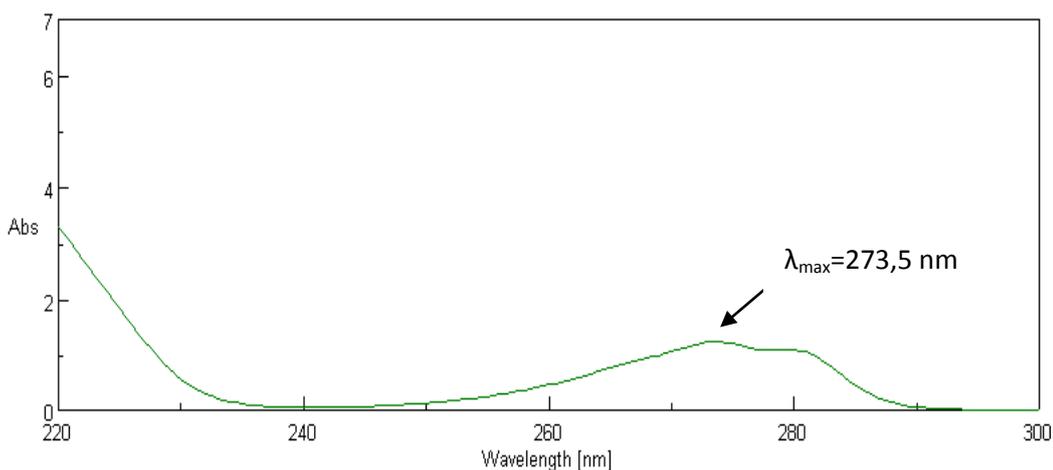
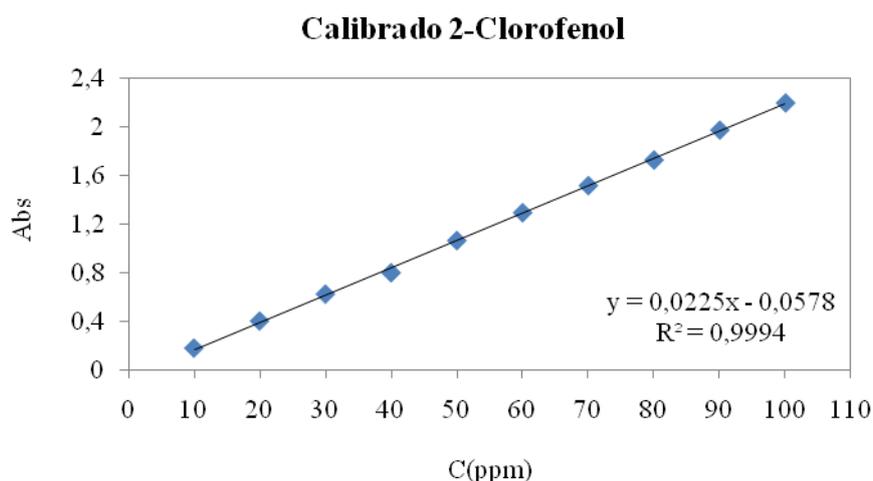


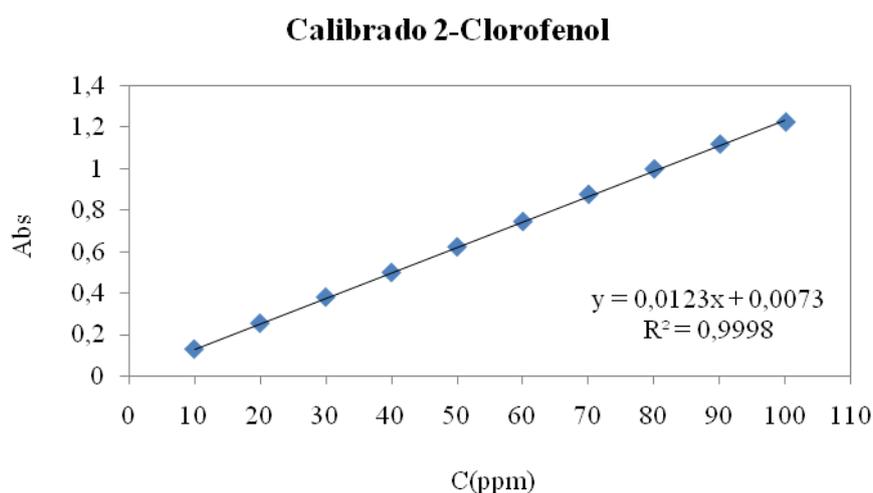
Figura 2. Espectro de absorción del 2-Clorofenol,  $\lambda_{\max}= 273,5 \text{ nm}$

## A.2 Calibrados obtenidos para los compuestos analizados

Se prepararon distintas disoluciones de 2-Nitrofenol y de 2-Clorofenol, con concentraciones desde 0 ppm (mg/L) hasta 100 ppm (mg/L), midiéndose en cada caso correspondiente, la absorbancia de la disolución para una longitud de onda determinada previamente. En ambos casos se obtuvieron buenos coeficientes de correlación ( $R^2$ ).



Gráfica 1. Recta de calibrado para el 2-Nitrofenol



Gráfica 2. Recta de calibrado para el 2-Clorofenol