

**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

ARCADIO SOTTO DÍAZ

Diciembre de 2008



**UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL**

Índice

Capítulo 1 Resumen	1
Capítulo 2 Introducción	9
2.1 Problemática de los contaminantes orgánicos en el agua	11
2.2 Desarrollo histórico de la tecnología de membranas	17
2.3 Membranas	21
2.3.1 Clasificación de las membranas	21
2.4 Procesos de separación con membranas para el tratamiento del agua	26
2.5 Factores que afectan el rechazo de soluto en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa	31
2.5.1 Influencia de las propiedades de la membrana y del soluto	34
2.5.2 Adsorción	43
2.5.3 Influencia de las condiciones operacionales	46
Capítulo 3 Objeto y Alcance de la Investigación	51
Capítulo 4 Metodología Experimental	55
4.1 Reactivos	57
4.2 Membranas de nanofiltración y ósmosis inversa	60
4.3 Instalaciones Experimentales	62
4.3.1 Sistema de flujo Cruzado	62
4.3.2 Sistema de flujo lineal y adsorción	64
4.4 Procedimientos Experimentales	67
4.4.1 Preparación de las disoluciones de estudio	67
4.4.2 Pretratamiento de las membranas	67

Índice

4.4.3 Puesta a punto de las membranas	68
4.4.4 Determinación del flujo de permeado de las membranas	69
4.4.5 Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas	70
4.4.6 Determinación del rechazo de solutos orgánicos	70
4.4.7 Determinación del rechazo salino	72
4.4.8 Limpieza de las membranas	72
4.5 Determinación de las Isotermas de Adsorción	75
4.6 Métodos Instrumentales de Análisis	77
4.6.1 Espectroscopía de absorción molecular ultravioleta-visible	77
4.6.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	79
4.6.3 Determinación de la cantidad de carbono total	80
4.6.4 Espectroscopía ATR-FTIR	81
4.6.5 Medida del ángulo de contacto	82
4.6.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	83
4.6.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
4.7 Programa de Simulación Molecular Hyperchem 7.5	86
Capítulo 5 Resultados Experimentales	89
5.1 Caracterización físico-química de las membranas	91
5.1.1 Medida del Ángulo de Contacto	91
5.1.2. Caracterización superficial de las membranas	91
5.1.3 Espectroscopía ATR-FTIR	95
5.2. Verificación y puesta a punto de las membranas	100
5.2.1. Desarrollo de la compactación en membranas de NF/OI	100
5.2.2. Flujo de permeado y rechazo de disoluciones salinas	101
5.3. Determinación de la permeabilidad al agua	105
5.4 Caracterización de membranas por transferencia de masa	108

Índice

5.4.1 Determinación del Peso Molecular de Corte (PMC)	108
5.4.2 Determinación del tamaño medio de poro	109
5.4.3 Estudio del Rechazo Salino	114
5.5 Estudio del flujo de permeado de disoluciones acuosas en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa	117
5.5.1 Membranas de Nanofiltración	120
5.5.2 Membranas de Ósmosis Inversa	126
5.6. Estudio del rechazo de soluto por membranas de nanofiltración y ósmosis inversa	135
5.6.1 Membranas de Nanofiltración	135
5.6.2 Membranas de Ósmosis Inversa	141
5.6.3 Estudio de la correlación entre rechazo y propiedades del soluto	148
5.7 Influencia de las condiciones operacionales	155
5.7.1 Influencia de la presión transmembrana	155
5.7.2 Influencia de la concentración de soluto	165
5.7.3 Influencia de la temperatura	168
5.7.4 Influencia del pH de la disolución	170
5.8 Adsorción	176
5.8.1 Relación de la adsorción con las propiedades del soluto	176
5.8.2 Relación de la adsorción con el rechazo	179
5.8.3 Determinación de las isothermas de adsorción	180
Capítulo 6 Conclusiones y Recomendaciones	185
Capítulo 7 Anexos	195
Chapter 8 Scope and Summary of the Dissertation	199
Capítulo 9 Bibliografía	237

Capítulo 1

Resumen

La presente tesis doctoral se inserta dentro de la línea investigación de Tratamiento de Aguas, que se desarrolla en el Grupo de Investigación de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA). Los laboratorios de dicho grupo pertenecen al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, adjunto a la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET) de la Universidad Rey Juan Carlos. La investigación que se presenta en estas páginas ha sido financiada a través del proyecto REMTAVARES (Red Madrileña de Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales con Contaminantes no Biodegradables, S-0505/AMB/ 03959) de la Comunidad de Madrid y un proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia (Tratamiento mediante procesos fotocatalíticos combinados con membranas de aguas contaminadas con sustancias peligrosas prioritarias, CTQ2006-04720).

En la actualidad uno de los principales problemas medioambientales que afecta nuestra existencia es la creciente contaminación de las aguas. El incremento exponencial de la actividad humana en los ámbitos agrícola e industrial en estos últimos años, ha provocado la creciente aparición en las aguas residuales de un número de contaminantes no biodegradables altamente nocivos para nuestra salud. Por esta razón, las autoridades competentes en materia de seguridad medioambiental establecen normas cada vez más restrictivas en cuanto a la concentración de los contaminantes tanto en las aguas residuales que se vierten en nuestro entorno, como en la calidad del agua de consumo. Como ejemplo es posible citar que la concentración de fenol por la Comunidad Europea está fijada en 5 µg/L para agua de consumo humano y en 2 mg/L en cualquier tipo de vertidos.

Si a la creciente presión de la regulación jurídica sumamos la escasez del agua y el incremento en la demanda de la misma, la aplicación de tratamientos alternativos como los llamados procesos de oxidación avanzada y la tecnología de membranas emergen como tecnologías imprescindibles en el actual tratamiento de aguas residuales.

La utilización de procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis han demostrado su eficacia en el tratamiento de aguas residuales con una carga de contaminantes tóxicos de hasta 150 mg/L. Sin embargo, la aparición de cadenas de ácidos carboxílicos como productos intermedios de la oxidación catalítica, genera altos tiempos de residencia

y la mineralización incompleta de los contaminantes, debido al carácter refractario de estos ácidos ante la oxidación química. Es por ello, que los procesos de membrana aplicados al tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos pueden ser una vía de solución a la separación selectiva de los mismos, con vistas a optimizar la degradación de estos contaminantes. 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, amén de las posibles aplicaciones que se puedan derivar del mismo.

Para el desarrollo de este objetivo, la presente investigación se ha dividido en diferentes bloques, que se exponen a continuación.

1. Diseño, instalación y puesta punto de un sistema de filtración de flujo cruzado.

Dada la inexistencia de este tipo de tecnología en los laboratorios donde se ha realizado esta investigación por la novedad de a misma, fue preciso el montaje y la puesta a punto de un sistema de filtración por flujo cruzado, que se asemeje a la configuración real de las instalaciones de membranas comerciales. La puesta a punto de la instalación (planta piloto a escala de laboratorio) fue ardua, dado las prestaciones que ofrece la misma en cuanto al control de la presión, temperatura y flujo de alimentación. La celda de membrana adquirida permite el estudio del funcionamiento de todo el espectro de filtración por membranas a presión. Los resultados de flujo de permeado y rechazo salino que aportan los fabricantes de las membranas fueron reproducidos en dicha planta piloto.

2. Caracterización físico-química de las membranas

Se seleccionaron cuatro membranas comerciales, dos de nanofiltración: NF 270 y NF 90 y dos de ósmosis inversa: TFC HR y BW 30. La elección de las mismas estuvo basada en su reconocida aplicación al tratamiento de disoluciones acuosas orgánicas. En este caso, el rango de pesos moleculares y otras propiedades de los compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos seleccionados en este estudio propiciaban el uso de las mismas.

El estudio de la composición química de las membranas se realizó a través de la espectroscopía IR, apreciándose diferencias en la composición de la capa activa de la membrana NF 270 respecto a las restantes. Las medidas de ángulo de contacto realizadas sobre sus capas activas reflejaron que las membranas BW 30 y NF 90 presentaban el mayor carácter hidrófobo. Se realizó un estudio de la rugosidad superficial de las membranas mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido, observándose que las membranas más hidrófobas presentaban una topología superficial más rugosa.

3. Caracterización física de las membranas por transferencia de masa

La determinación del Peso Molecular de Corte (PMC) es de vital importancia como medida del rechazo orgánico en procesos de membranas generados por presión. Dado que en ósmosis inversa no es aplicable esta predicción, los resultados encontrados para las membranas de nanofiltración NF 270 y NF 90, 330 y 180 Da respectivamente, fueron coherentes con los valores de rechazo experimentados por las mismas ante los compuestos de interés. En este caso se usaron solutos inertes como polietilenglicoles para una distribución creciente de pesos moleculares.

Igualmente se predijo el radio medio de poro de estas membranas mediante el modelo termodinámico de Spiegler-Kedem y el modelo de flujo de poro (SHP). Fueron usados como solutos inertes azúcares estándares en predicciones de este tipo. Para la membrana NF 270 fue predicho un valor de 0,38 nm, siendo éste menor que los 0.44 nm observados para la NF 90. Cualitativamente, dicha correlación se corresponde con la predicción del PMC.

Otro descriptor común en el funcionamiento de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa es el rechazo salino. Se obtuvieron las secuencias de rechazo de las cuatro membranas ante disoluciones de NaCl, Na₂SO₄ y CaCl₂. Sólo la membrana NF 270 fue coherente con los postulados del principio de exclusión de Donan.

4. Estudio del flujo de permeado y el rechazo de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

El rendimiento de una membrana está condicionado a sus niveles de producción (caudal de permeado) y rechazo de las especies objeto de estudio. Por este motivo, se estudió la evolución del flujo de permeado y el rechazo para un intervalo de 3 h, en los que las membranas alcanzaran un estado estacionario en su funcionamiento. Dicho estudio se realizó para 17 solutos de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

El estudio de la variación del flujo se realizó a través de la evolución temporal del flujo de la disolución relativo al flujo de agua pura. En general, los menores valores se encontraron en las membranas más hidrófobas BW 30 y NF 90. Las mayores caídas de flujo, en general, se observaron para los compuestos con mayor hidrofobicidad molecular. Particularmente, las mayores pérdidas de flujo se observaron para disoluciones de compuestos nitroderivados del fenol. Se distinguió además, para cada una de las membranas una disminución creciente del flujo según la secuencia de sustitución hidroxilo-cloro-nitro en el anillo bencénico. Los ácidos carboxílicos mostraron, en general, un comportamiento más regular en la evolución temporal del permeado, siendo similares a los obtenidos para los compuestos fenólicos. Dentro del grupo de los ácidos, los dicarboxílicos provocaron pérdidas de flujo superiores a las observadas en las disoluciones de ácidos monocarboxílicos.

En cuanto al rechazo, como era de esperar, las membranas de ósmosis inversa mostraron valores superiores a las de nanofiltración. El rechazo de los compuestos fenólicos fue superior al de los ácidos carboxílicos. La membrana NF 270 exhibió una pobre retención hacia todos los solutos estudiados. En coherencia con los resultados observados en la pérdida de flujo, la secuencia de sustitución de los grupos funcionales hidroxilo-cloro-nitro mostró una tendencia decreciente en el rechazo. En el caso de la membrana NF 90 se observó además un comportamiento regular según la posición de cada grupo sustituido en el anillo aromático para la sucesión 4-3-2.

Sobre el estudio de la influencia de las propiedades físico-químicas de los solutos sobre el funcionamiento de las membranas, la hidrofobicidad molecular, expresada a partir del coeficiente de reparto octanol-agua, resultó ser la característica de los compuestos predominante en las tendencias de flujo y rechazo observadas.

5. Influencia de las variables de operación

En este sentido, se estudió la influencia de la presión, la temperatura, la concentración y el pH de la disolución para la membrana NF 90.

El efecto de la presión sobre el flujo relativo al agua y el rechazo mostró en casi todos los casos una relación lineal entre los mismos y la presión aplicada. A partir de dichas medidas experimentales y haciendo uso de los modelos de capa límite y de Spiegler-Kedem se pudo valorar la pobre influencia del fenómeno de concentración en nuestro sistema experimental.

El efecto de la temperatura se realizó para disoluciones simples y mezclas de fenol con otros ácidos. Respecto a la temperatura, debido a la variación que experimenta la viscosidad de la disolución, el rechazo de la membrana disminuyó. En cuanto a las mezclas los ensayos mostraron como la fuente protónica no es determinante en el rechazo, sólo el valor final del pH de la disolución.

La influencia del pH entonces fue estudiada en disoluciones de fenol y resorcinol en un intervalo de pH de 2 a 10. Dado que la membrana TFC HR no mostró una gran sensibilidad ante las variaciones del pH, se estudio el efecto del mismo sobre el rechazo y el flujo de membranas de nanofiltración. Resultó interesante constatar cómo las membranas NF 270 y NF 90 mostraban un mínimo aparente en el rechazo alrededor del punto isoeléctrico de las mismas. Y que en el entorno de ese mismo valor de pH las membranas mostraban las máximas cuotas de flujo de permeado.

6. Estudio de la correlación adsorción-rechazo

Se midieron las isotermas de equilibrio para algunos compuestos fenólicos según la adsorción de los mismos sobre la membrana NF 90. A partir del diferente comportamiento mostrado por algunos compuestos ligeramente hidrofóbicos como el fenol y el nitrofenol, de otros más hidrófobos como son el caso de los clorofenoles, se realizó una modelización de las isotermas obtenidas para los mismos según las ecuaciones de Freudlinch y Langmuir.

Se realizaron además, medidas de adsorción para todos los compuestos fenólicos a la misma concentración de equilibrio. Desvelando una correlación proporcional entre el rechazo y la cantidad adsorbida. Así

mismo, se evaluó el efecto de algunas propiedades de los solutos sobre la adsorción, encontrando que la hidrofobicidad molecular, en concordancia con lo anteriormente expuesto, era el parámetro más importante en la adsorción de los compuestos elegidos.

Capítulo 2

Introducción

2.1 Problemática de los contaminantes orgánicos en el agua

Siempre que se aprecia una imagen de nuestro planeta, como la que se presenta en la figura 2.1, se repara en la amplia extensión de sus mares, en su forma cuasiesférica, y así, en una infinidad de sensaciones que despierta toda la belleza que encierra esta fotografía. Sin embargo, pocos son los que se detienen en un descubrimiento de vital importancia para nuestra existencia: nuestro planeta no posee un sistema de emergencia en caso de catástrofes, no tiene botes salvavidas.



Figura 2.1. Imagen del planeta Tierra tomada por el satélite GOES [UCAR, 1990]

Uno de los principales problemas medioambientales que afecta la existencia de nuestra especie es la creciente contaminación de las aguas. La prevención de muchas enfermedades contagiosas como el cólera y la fiebre tifoidea, se recoge en la historia como la primera señal de conciencia del hombre frente a la contaminación de las aguas. Este fenómeno surge como consecuencia de la acción conjunta de determinados procesos sociales, entre los cuales cabe destacar: el crecimiento de las ciudades, el desarrollo de la industria y los actuales hábitos de consumo. Día a día se generan un mayor número de contaminantes cuyos efectos nocivos alcanzan el medio que nos rodea. Debido al crecimiento poblacional y al desmesurado aumento de la urbanización en estos últimos años en muchas zonas del planeta y especialmente en España, la aparición de nuevas fuentes de aguas residuales se ha convertido en una preocupación de primer orden para las autoridades competentes.

Sobre los contaminantes orgánicos baste decir, que en su gran mayoría aquellos que son peligrosos para nuestra salud son producidos por el hombre. Investigaciones realizadas en Austria, Brasil, Canadá, Croacia, Inglaterra, Alemania, Grecia, Italia, España, Suiza, los Países Bajos y Estados Unidos descubrieron más de 80 productos farmacéuticos en las aguas residuales de las ciudades, en concentraciones de hasta 1 µg/L [Carballa, 2004].

Sólo en este siglo, se contabiliza en más de catorce millones la cifra de compuestos orgánicos sintetizados. En consecuencia, muchos de estos compuestos sintéticos son encontrados en las aguas residuales de nuestras comunidades. En el futuro esta situación puede empeorar, no sólo porque permanezcan inalterables los niveles actuales de producción, sino por la aparición de nuevos compuestos orgánicos, generados a partir de la degradación y combinación de los primarios. Un caso particular a tener en cuenta es el de los llamados Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), cuya denominación se basa en su alto poder refractario ante la degradación natural, exhibiendo un elevado tiempo de permanencia en el medio ambiente (bioacumulación), y por consiguiente, un aumento de su concentración en la cadena trófica [Orozco, 2004].

En el año 1990 se establece en España a través del Real Decreto 1138/1990 la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de las aguas potables de consumo público. En el mismo se esboza una clasificación para los compuestos orgánicos delimitados en seis grupos de familias:

- ❖ Detergentes
- ❖ Fenoles
- ❖ Plaguicidas
- ❖ Aceites
- ❖ Organoclorados
- ❖ Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Años más tarde, en el Real Decreto 140/2003 se dictan los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano. Igualmente se establecen las normas reguladoras del sistema de depuración y tratamiento de agua, garantizando su salubridad, calidad y limpieza.

Por primera vez se fijan los valores máximos de concentración permitidos para compuestos individuales, entre ellos los trihalometanos (formados en el agua cuando se procede a su desinfección con cloro) cuya concentración máxima como grupo debe ser inferior a 150 µg/L y para el año 2009 debe reducirse a 100 µg/L. Algunos hidrocarburos clorados utilizados como disolventes, totalmente ausentes en las leyes anteriores en esta nueva norma aparecen especialmente indicados.

Si a lo expresado anteriormente se le añade el uso desproporcionado de pesticidas en la agricultura, la capacidad de los métodos convencionales de tratamiento de agua (biológico y oxidación química) ven superadas sus capacidades de desinfección según las exigencias actuales. Es por ello, que la utilización de métodos alternativos como las llamadas tecnologías o procesos de oxidación avanzada aparecen como aplicaciones emergentes y en algunos casos, indispensables en el tratamiento del agua en muchos países industrializados.

La mayoría de los procesos de oxidación avanzada utilizan combinaciones de diferentes fuentes de $\bullet\text{OH}$ como el ozono (O_3) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), así como diferentes fuentes de energía: radiación ultravioleta (UV) y ultrasonido. La oxidación de los compuestos contaminantes se logra a partir de la elevada reactividad que exhiben los radicales $\text{OH}\cdot$ como agentes oxidantes. Entre estos métodos creemos propicio destacar la fotocatalisis y los procesos Fenton por su contrastada efectividad en la mineralización de muchos contaminantes orgánicos [Zazo, 2005]. Una de sus ventajas radica en su capacidad de tratar efluentes con bajas concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO). No obstante, debido al alto coste energético en el caso de la fotocatalisis (lámparas UV) y de algunas de las materias primas necesarias para la implementación del proceso Fenton (peróxido de hidrógeno), la mayor rentabilidad de éstos se alcanza mediante la integración de los mismos con algunos de los tratamientos convencionales [Farré, 2006; Mater, 2007].

Uno de los mayores inconvenientes que contrae la utilización de los procesos de oxidación avanzada, es la aparición de compuestos intermedios, altamente refractarios a la oxidación húmeda, durante la degradación de los compuestos orgánicos primarios. La posible presencia de una oxidación parcial (formación de compuestos intermedios), condiciona la eficacia del proceso debido a los diferentes

grados de resistencia a la oxidación que exhiben los compuestos que se forman. La rápida aparición en el proceso de compuestos fácilmente biodegradables, los cuales presentan un alto poder refractario hacia la oxidación, dificulta la eficiencia del proceso, es decir, entorpece la mineralización completa de los contaminantes [Mantzavinos, 1996]. En conclusión, por una parte nos enfrentamos a una manifiesta resistencia a la degradación biológica de los contaminantes a tratar, lo que nos conduce a la utilización de los PAO, y por otra, al alto poder refractario de algunos de los productos intermedios de dicho proceso, que en cambio, resultan fácilmente biodegradables.

Como posible solución se propone la integración de la tecnología de membranas en un proceso global de oxidación, como fase intermedia entre la oxidación catalítica y la biológica, con el fin de separar de la corriente a aquellos productos catalíticos resistentes a la biodegradación, devolviéndolos a la fase inicial, mientras que los productos intermedios son conducidos a un biorreactor. Una representación esquemática de dicho proceso de integración se ofrece en la figura 2.2. Uno de los trabajos pioneros sobre procesos integrados Oxidación-Membrana (OXIMEM) recurría a la utilización de membranas de nanofiltración, al tomar como producto inicial disoluciones de polietilenglicol en un intervalo de pesos moleculares entre 62 y 10000 g/mol [Hellebrand, 1997].

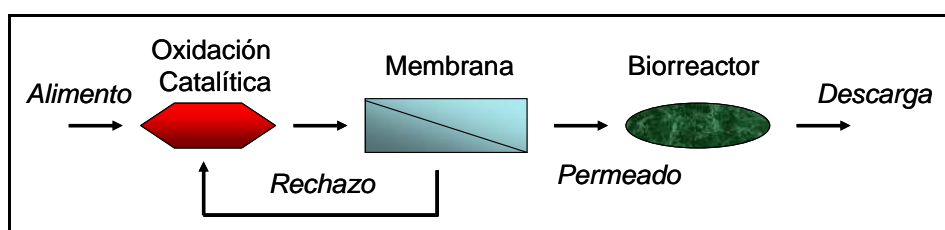


Figura 2.2. Principio de integración de procesos de oxidación/membranas

Una de las limitaciones que presentaba el sistema mostrado en la figura 2.2, reconocida por los propios autores, residía en la condición de que los compuestos intermedios de la oxidación debían presentar un tamaño molecular varias veces menor al de los productos de partida. De esta manera destacaban la dificultad de tratar, por esta vía, numerosos efluentes de contaminantes prioritarios, como es el caso de los compuestos fenólicos, debido a la similitud en tamaño que presentan los compuestos intermedios de la oxidación con los primarios.

En la oxidación fotocatalítica del fenol, los compuestos intermedios más comunes son: catecol, hidroquinona, resorcinol, benzoquinona, ácido maleico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, etc. Los productos primarios tipo quinonas (muy resistentes al tratamiento biológico) una vez formados, se transforman rápidamente en ácidos carboxílicos, siendo éstos refractarios a la oxidación total a H₂O y CO₂. En la figura 7.1 mostrada en los anexos se presenta un esquema propuesto de la oxidación catalítica del fenol [Zazo, 2005].

Entre los ácidos más resistentes a la oxidación química destacan los ácidos dicarboxílicos cuyo peso molecular (ácido oxálico, 90,04 g/mol) es similar al de los compuestos aromáticos iniciales (fenol, 94,11 g/mol). A la vista del tamaño similar que muestran los compuestos iniciales e intermedios de la oxidación, la selectividad en el rechazo de la membrana se convierte en un objeto de estudio prioritario. La búsqueda de posibles mecanismos de separación y el estudio de los diferentes factores que afectan al rechazo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular es, en esencia, el motivo de inspiración de esta investigación

Los procesos de membrana pueden utilizarse para concentrar o extraer materia orgánica residual y sólidos disueltos. Allí donde los procesos de membrana han sido instalados con éxito, puede haber ventajas considerables sobre los sistemas tradicionales de tratamiento. Donde se puede aplicar un tratamiento selectivo, puede retirarse de la corriente del proceso un lote de especies vitales para su reutilización. Así mismo, la posible disminución en la concentración de determinados contaminantes en agua, puede favorecer considerablemente la efectividad en la eliminación de los mismos en determinados procesos de oxidación dedicados al tratamiento de aguas. En este sentido, las modernas membranas de alto rechazo tienen la capacidad de retener contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en el agua [Ahmad, 2004].

Si a la creciente presión de la regulación jurídica que establece las normas para el tratamiento de aguas potables y residuales, sobre la desinfección y subproductos de ésta, sumamos la escasez del agua y el incremento actual en la demanda de la misma, la aplicación de la tecnología de membranas resulta de primordial interés y necesidad.

Los actuales requerimientos acerca de la eficiencia y la calidad del agua propician el uso de la tecnología de membranas al exhibir grandes beneficios en cuanto a diseño (economía espacial) y rapidez (economía temporal). La facilidad que aporta este tipo de tecnología en la separación selectiva de los diferentes solutos disueltos en el agua, a partir de la libertad de diseño de las mismas, permite alcanzar estándares rigurosos en la calidad del agua a bajo precio. Por ejemplo, considerando las reglamentaciones sobre los niveles máximos de los productos orgánicos sintéticos, especialmente pesticidas, como la atracina, sólo a través de este tipo de tecnología se pueden alcanzar las exigentes cuotas de concentración (1 µg/L).

Entre otras ventajas que muestra la tecnología de membranas destacan la facilidad de que sus operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y que no precisa, generalmente, de la adición de productos químicos agresivos al medio ambiente.

En fin, considerando la facilidad que aporta la tecnología de membranas como barrera excepcional en el flujo de contaminantes y su posible complementariedad con algunos de los tratamientos anteriormente citados como la fotocatalisis [Azrague, 2007] y el tratamiento biológico [Rautenbach, 1995], en la presente investigación se propone el estudio del funcionamiento de algunas membranas comerciales de nanofiltración y ósmosis inversa ante el flujo y el rechazo de disoluciones acuosas de compuestos orgánicos de bajo peso molecular: compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

2.2 Desarrollo histórico de la tecnología de membranas en el tratamiento de agua

Los primeros estudios relacionados con membranas se remontan al siglo XVIII. El eminente físico francés Jean Antoine Nollet (1700-1770) fue el primero en acuñar la palabra “ósmosis” para describir el permeado del agua a través de un diafragma, estableciendo los principios básicos de dicho proceso en 1748 [Nollet, 1752]. Años más tarde, el mismo autor [Nollet, 1770] observó una tendencia preferencial de la membrana al permeado del agua usando mezclas de ésta con alcoholes.

Dutrochet (1776-1847) en sus trabajos sobre el flujo espontáneo de líquidos a través de barreras permeables, encontró que existía una relación directa entre la permeabilidad preferente de un determinado fluido y la altura que éste podía alcanzar en un tubo capilar vertical [Dutrochet, 1827].

Durante el siglo XIX y hasta principios del siglo pasado la investigación sobre membranas estuvo centrada en el estudio de sus propiedades como “barrera física” y en el desarrollo de importantes teorías y leyes fenomenológicas relacionadas con los procesos de membrana, algunas de las cuales se recogen en la tabla 2.1 [Mulder, 1996].

Tabla 2.1. Descubrimientos científicos relevantes relacionados con procesos de membrana

Año	Ecuación Fenomenológica	Modelo Teórico
1855	Fick: Transporte (Difusión)	
1887	Van't Hoff: Presión osmótica	
1889	Nerst-Plank: Transporte (Electrolítico)	
1905		Einstein: Presión osmótica
1907		Henderson: Potenciales
1911		Donnan: Equilibrio

A todos estos años de fructíferos descubrimientos en el campo de la tecnología de membranas se les reconoce como “la edad de la inocencia” de las membranas [Bailie, 1994]. A partir de este momento la historia de la tecnología de membranas se desenvuelve entre dos corrientes interrelacionadas: el desarrollo científico y el desarrollo comercial.

Las primeras membranas comerciales fueron desarrolladas en Alemania en 1920 con vistas a su utilización en la descontaminación bacteriológica [Sartorius, 1984]. Éstas presentaban una estructura porosa, cercana a las actuales membranas de ultrafiltración, y estaban compuestas fundamentalmente por nitrato y acetato de celulosa.

La verdadera revolución en el terreno comercial tuvo su génesis a principio de los años sesenta con la aparición de las membranas asimétricas, obtenidas por Loeb y Sourirajan [1963, 1964]. Estos investigadores desarrollaron la técnica de inversión de fases, permitiendo la obtención de membranas integrales con morfología anisotrópica, con las cuales se obtenían mejores flujos manteniendo la selectividad. Estas membranas estaban compuestas por una fina película densa (espesor $< 0,5 \mu\text{m}$) soportada sobre una capa porosa de mayor grosor (espesor $50\text{-}200 \mu\text{m}$). La capa superior determinaba el grado de transporte de masa, mientras que la capa porosa servía como soporte mecánico. Tomando en consideración que el grado de permeado es inversamente proporcional al espesor de la capa “activa” (ésta cumple el papel de barrera física en el proceso), el uso de este nuevo tipo de membranas asimétricas proporcionaba mayores valores de caudal de permeado respecto a las anteriores, constituidas por capas de grosor similar.

Años más tarde, Cadotte mejoró las membranas integrales, depositando una película delgada de polímero sobre un soporte poroso por la técnica de solución-evaporación (“dip coating”), superando la dificultad de posibles defectos en la superficie y mejorando la permeoselectividad de las membranas [Cadotte, 1980]. A Reid y Breton [1970] se les reconoce como los pioneros de la tecnología de ósmosis inversa, gracias a sus experimentos desarrollados en la Universidad de Florida en los años cincuenta sobre la capacidad de de desalación de membranas delgadas de acetato de celulosa. No obstante, la aplicación de las membranas de ósmosis inversa a escala industrial, a nivel de plantas piloto, sólo tuvo lugar con la aparición de las membranas tipo Loeb y Sourirajan [1970].

El siguiente paso en el desarrollo de la tecnología de membranas aplicada al tratamiento de agua fue el desarrollo de las membranas compuestas de capa fina (TFC), cuya capa activa de poliamida exhibía mayores porcentajes de rechazo de sales y contaminantes orgánicos, conjuntamente con un grado de producción de agua superior. Una membrana compuesta es un tipo especial de membrana asimétrica en la cual las capas superior e inferior, preparadas en etapas diferentes, pueden estar constituidas por distintos materiales, lo cual permite optimizar el proceso de fabricación de ambas capas de forma aislada. Este tipo de membranas combinan la selectividad de las membranas delgadas depositadas y el alto flujo de permeado de las membranas porosas [Mulder, 2000].

Durante los últimos cincuenta años los continuos descubrimientos del área científica han contribuido al desarrollo y la optimización de los módulos de membrana en cuanto a diseño y configuración, sin menospreciar el propio impulso que genera la industria del agua actual. Así se pasó de algunas gotas de producto a los actuales niveles de producción, que para las membranas más densas (Ósmosis Inversa) alcanzan alrededor de veinte millones de metros cúbicos diarios [IDA, 2006].

En la figura 2.3 se muestra a manera de ejemplo la evolución histórica de las membranas de ósmosis inversa dedicadas al tratamiento de agua salobre.

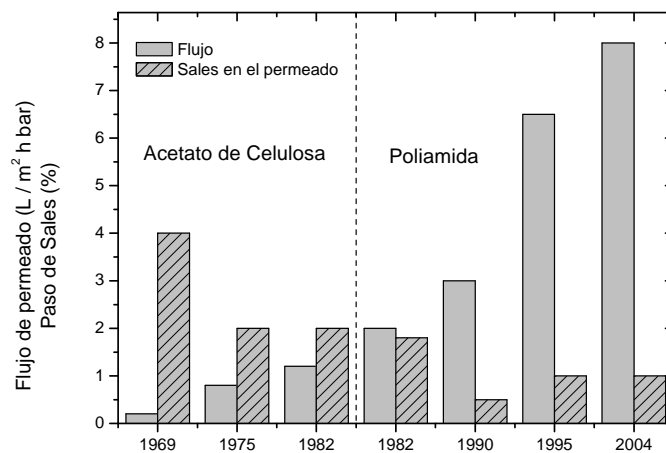


Figura 2.3. Evolución del funcionamiento de membranas de Ósmosis Inversa en el tratamiento de agua salobre [Wilf, 2007]

En la actualidad una práctica habitual en los fabricantes de membranas compuestas de capa fina es la adición de determinados grupos funcionales químicos a la superficie de la membrana, tales como grupos de ácidos sulfónicos o carboxílicos, con vistas a mejorar la retención de determinados contaminantes [Ozaki, 2002; Wang, 2002; Kim, 2008]. Este tipo de procedimiento, basado en cambios en la funcionalidad química de la membrana, destierra la antigua concepción del exclusivo tamiz físico como medida de restricción al transporte de masa, enriqueciendo el fundamento físico-químico sobre el que descansa la selectividad de una membrana TFC, a través de las posibles interacciones que puedan estar presentes en la interfase membrana-soluto. Además, vale apuntar que este tipo de membranas han mostrado un singular avance en el ahorro energético que se persigue en los procesos de membranas de ósmosis inversa.

Finalmente, es importante mencionar la aparición en la industria de las membranas de ultra baja presión (ULPRO), puesto que representó un extraordinario avance en el desarrollo de la tecnología de membranas: se logró aumentar los niveles de rechazo con un menor gasto energético. Ozaki y Li [2002] describieron a las mismas como membranas multicapas, es decir, membranas compuestas de capa fina, soportadas por una capa hidrofílica que favorecía el flujo de agua a través de la misma. La composición química de las actuales membranas compuestas de capa fina permite lograr valores superiores al doble del flujo que se alcanzaba con las membranas tradicionales, aplicadas al tratamiento de agua.

2.3 Membranas

Membrana según Mulder [2000] es una barrera selectiva entre dos fases, donde el término selectivo puede ser inherente a la membrana o a los procesos de membranas. La definición anterior no aporta información alguna sobre la estructura de la membrana ni sobre su función. Aunque el marco físico en que se esboza esta definición es macroscópico, el proceso de separación que involucra debe considerarse a nivel microscópico. Así mismo, las membranas pueden ser finas o gruesas, naturales o sintéticas, simétricas o no; vale la pena entonces, detenerse en las diferentes clasificaciones que encierran las membranas para avanzar en la comprensión conceptual de las mismas.

2.3.1 Clasificación de las membranas

Con el objetivo de avanzar en la definición de una membrana, se propone en primer lugar, una clasificación general (figura 2.4), en la que se esbozan dos de los criterios más comunes, naturaleza y estructura [Hernández, 1990].

Atendiendo a su naturaleza las membranas se distinguen como biológicas y sintéticas. Sobre las primeras decir que son esenciales para nuestra vida y que, a su vez, se dividen en vivas y no vivas. Estas membranas resultan de vital importancia en los procesos de separación biotecnológicos que se desarrollan en la actualidad en los campos médico y farmacéutico. En esta investigación la atención se centra en las membranas sintéticas por su aplicación industrial y por ser el tipo de membrana elegido para el desarrollo de la misma.

Las membranas sintéticas se clasifican en inorgánicas, poliméricas, líquidas y compuestas. Una característica que distingue a las membranas inorgánicas es que son muy estables química y térmicamente. Además exhiben una alta resistencia a la presión y son inertes ante la degradación microbológica [Baker, 2004].

Las membranas zeolíticas y de paladio, utilizadas comúnmente en procesos de catálisis y producción de hidrógeno, respectivamente, son las de mayor notoriedad dentro del campo de la tecnología de membranas [Bernal, 2002; Paglieri, 2002]. Sin embargo, el uso de membranas inorgánicas a nivel industrial es limitado debido a su fragilidad y a su baja relación superficie/volumen, además de que

económicamente no son rentables por su alto coste. Todo esto conlleva a que su campo de aplicación esté restringido a aquellos procesos, donde no resulta viable la utilización de membranas poliméricas [Brave, 1991].

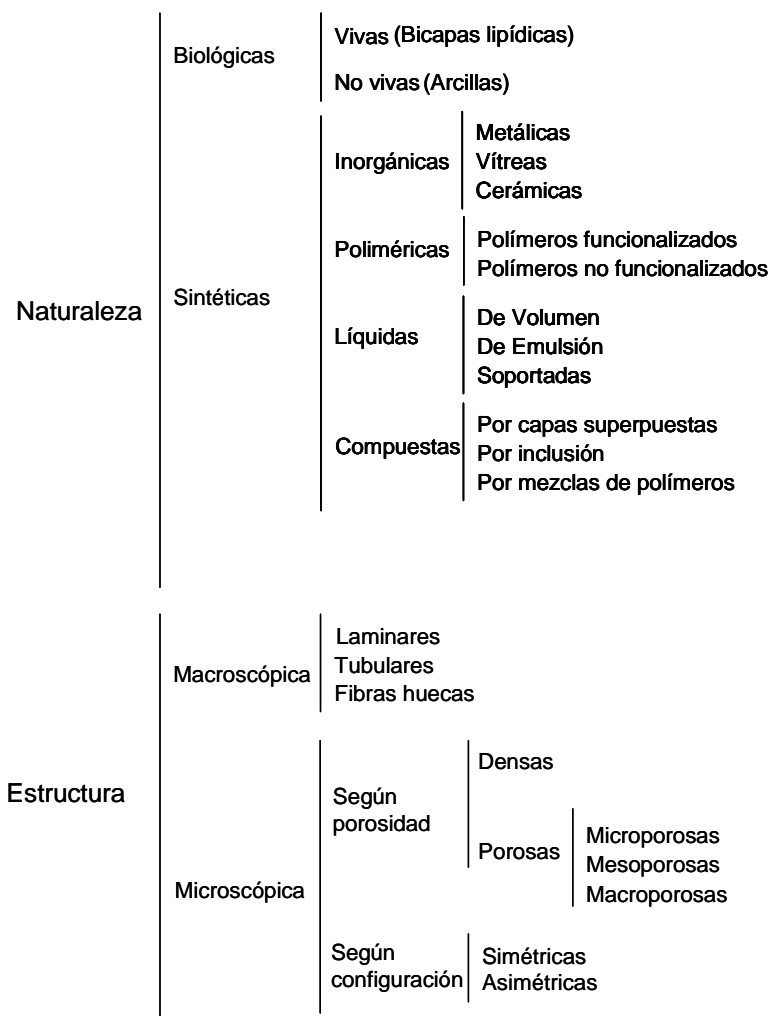


Figura 2.4. Clasificación de las membranas: naturaleza y estructura [Hernández, 1990]

En el caso de las membranas poliméricas, constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, debido a la gran versatilidad que aportan los polímeros. Pueden estar compuestas por diferentes tipos de materiales, entre ellos los polímeros sintéticos como acetato de celulosa, polisulfona, poliamida y 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 a separar, y el método de obtención (síntesis) de la misma, que determina su estructura.

En cuanto a la estructura, las membranas se dividen en dos grandes grupos: macroscópicas y microscópicas. Acerca de su morfología se distinguen en las membranas dos tipos de configuración: simétricas y asimétricas. Las simétricas son membranas homogéneas en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. A su vez, cada una de ellas puede ser de dos tipos, porosas y no porosas. Esta clasificación es importante, dado a que en función del tipo de porosidad, el mecanismo de separación será diferente.

Las membranas asimétricas constan de una capa delgada, llamada película, soportada por otra capa subyacente más espesa y más porosa. La capa pelicular es responsable de las funciones principales de la membrana, ya que el flujo y la selectividad sólo dependen de la estructura de esta capa. Su espesor está en un intervalo de 0,1 a 0,5 μm , aproximadamente, lo cual corresponde al 1 por 100 del espesor de la capa porosa subyacente. La capa soportante presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y está presente sólo como soporte mecánico. Este tipo de membranas se producen normalmente sobre un substrato poroso (frecuentemente un poliéster filamentoso no tejido), el cual forma parte integral de la membrana proporcionando, también, tensión mecánica a ésta.

En cuanto a la porosidad, se consideran porosas aquellas membranas que poseen tamaños de poros superiores a 2 nm. Utilizando la definición de tamaños de poros adoptada por la IUPAC (1985) se denominan:

- ❖ Macroporos, tamaño de poro superior a 50 nm.
- ❖ Mesoporos, tamaño de poro en el intervalo de 2 a 50 nm.
- ❖ Microporos, tamaño de poro inferior a 2 nm

Algunas membranas dependiendo de la distribución de poros que posea, podrían clasificarse como una clase intermedia entre las membranas porosas y no porosas, ya que los efectos de solución-difusión e incluso electroquímicos que tienen lugar en el proceso de separación con este

tipo de membranas, deben ser introducidos en las ecuaciones de transferencia de masa que describen dicho proceso. En el caso de las membranas porosas su selectividad depende fundamentalmente de su distribución de tamaño de poro.

La elección del polímero determina la estabilidad de las membranas y según su naturaleza posibilita la aparición de determinados fenómenos como la adsorción, que influyen en el mecanismo de separación de las mismas.

Se consideran membranas densas, aquellas donde no exista evidencia de poros con un tamaño superior a 2 nm. La difusión de especies a través de estas membranas tiene lugar en el volumen libre que está presente entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana. Dicha transferencia de masa estará determinada por las propiedades del polímero: cristalinidad, estructura, estado vítreo o de goma, etc. Las membranas de ósmosis inversa pertenecen a esta clasificación. En ocasiones los polímeros orgánicos con que se fabrican las membranas de ósmosis inversa y de nanofiltración, tienen en su estructura molecular un exceso de grupos químicos, lo cual confiere a la superficie activa una cierta naturaleza eléctrica, que suele medirse determinando su potencial zeta o de doble capa eléctrica. Este parámetro nos da una idea de la carga eléctrica existente por unidad de superficie. Atendiendo a este parámetro las membranas se consideran:

➤ **Neutras**

Son aquellas que no presentan ninguna carga eléctrica. Su potencial zeta es nulo.

➤ **Catiónicas**

Son aquellas en las que la carga eléctrica sobre su superficie es positiva. Atendiendo al mayor o menor valor de la carga eléctrica y, por tanto, del potencial zeta, las membranas pueden ser fuertemente o débilmente catiónicas.

➤ **Aniónicas**

Son aquellas en las que la carga eléctrica sobre su superficie es negativa. Pueden también ser fuertemente o débilmente aniónicas.

Los distintos grupos químicos que componen la superficie de la membrana pueden hidrolizarse o no, dependiendo del pH del medio, lo que altera la carga eléctrica resultante sobre la superficie de la membrana. Por lo tanto, dicha carga dependerá tanto de la naturaleza

del polímero como del pH de la disolución de aporte. La naturaleza y magnitud de la carga eléctrica existente sobre la superficie de una membrana resulta decisiva en el funcionamiento de la misma.

Dentro de las membranas sintéticas es importante destacar además a las llamadas membranas mixtas o nanohíbridos, ya que en la actualidad representan el porvenir del uso de la tecnología de membranas. Los nano-híbridos orgánicos-inorgánicos son una clase interesante de materiales poliméricos que poseen una flexibilidad estructural conveniente para diversas aplicaciones [Klein, 2005].

Las ventajas de usar una base orgánica sobre la cual se dispersa un componente inorgánico, mejora la fortaleza mecánica del material sin sacrificar las características más importantes del polímero, necesarias para funcionar en los procesos de separación. A continuación se muestra (figura 2.5) la estructura química de un material compuesto con interfaces nanométricas entre los dominios orgánicos e inorgánicos. En general, el uso de los nanohíbridos va encaminado al aprovechamiento de la funcionalidad orgánica y la estabilidad que aporta la fase inorgánica.

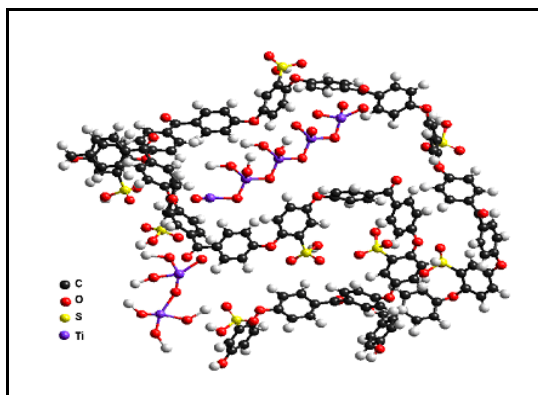


Figura 2.5. Estructura química de una membrana híbrida [Klein, 2005]

Finalmente, las membranas pueden clasificarse también, por el tipo de sustancias separadas y por las fuerzas directoras empleadas, es decir según el proceso de separación que involucre. Una membrana puede definirse entonces, como una película fina que separa dos fases y actúa como una barrera física selectiva al transporte de materia. Esta definición implica que existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases.

2.4 Procesos de separación con membranas para el tratamiento del agua

El término *operación de membrana* es más adecuado que la palabra *proceso*, ya que en general se supone que el segundo se define a través de dos o más operaciones. Una operación de membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación o Alimento se divide en dos: un Permeado, que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un Concentrado en el que se recogen todas las especies que no la atraviesan (figura 2.6).

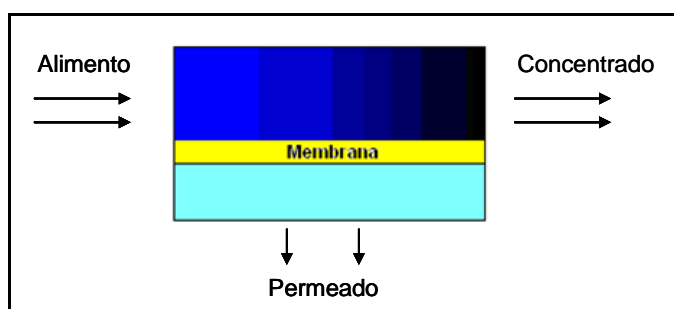


Figura 2.6. Esquema de las corrientes de flujo en una membrana

Las operaciones de membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o una suspensión (solvente-soluto o separación de partículas) y para fraccionar una mezcla (separación soluto-soluto).

Los procesos de membrana que se aplican con mayor frecuencia al tratamiento del agua potable y de las aguas residuales son:

- ❖ Microfiltración (MF)
- ❖ Ultrafiltración (UF)
- ❖ Nanofiltración (NF)
- ❖ Ósmosis Inversa (OI)
- ❖ Electrodialisis (ED)
- ❖ Evaporación (EV)

El transporte de sustancia a través de una membrana sólo es posible bajo la acción de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación. Entre las diferentes fuerzas motrices posibles destacan los gradientes de presión (ΔP), concentración (ΔC), temperatura (ΔT), y

potencial eléctrico (ΔV). En la tabla 2.2 se describen los procesos regidos por una diferencia de presión entre ambos lados de la membrana, al ser los que mayor relevancia aportan a esta investigación.

Tabla 2.2. Comparación de los procesos de membrana por gradiente de presión

	Ósmosis Inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
Membrana	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Simétrica Asimétrica
Espesor	150 μm	150 μm	150-250 μm	10-150 μm
Capa Activa	1-10 μm	1-10 μm	1-10 μm	
Tamaño de poro	< 0.002 μm	< 0.002 μm	0.2-0.02 μm	4-0.02 μm
Estructura	Densa	Microporosa	Mesoporosa	Macroporosa
Retiene (ejemplos)	COBPM, COAPM Aminoácidos	COAPM, Azúcares Sales divalentes	Coloides Macromoléculas	Bacterias Partículas suspendidas
Naturaleza química	Orgánicas	Orgánicas	Inorgánicas Orgánicas	Inorgánicas Orgánicas
Presión	10 - 100 bar	5 - 35 bar	1 - 5 bar	< 2 bar

COBPM: Compuestos orgánicos de bajo peso molecular

COAPM: Compuestos orgánicos de alto peso molecular

El principio básico de la microfiltración y la ultrafiltración es la separación física. Es el tamaño de poro de la membrana lo que determina hasta qué punto son eliminados los solutos de interés. Las sustancias que poseen un tamaño (r_s) menor que las dimensiones de los poros de la membrana (r_p) son retenidas totalmente. La diferencia principal entre ambas, radica en el tamaño de partícula que separan; las membranas de microfiltración tienen un tamaño de poro de más de 0,1 μm y las de UF entre 0,04 y 0,1 μm .

En el caso de la microfiltración, a pesar de que intervalo de presiones de trabajo es muy bajo (0,1 – 2 bar), se obtienen altos valores de permeabilidad al agua ($> 50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), mientras que para las

membranas de ultrafiltración las permeabilidades oscilan entre 10 y 50 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ con presiones entre 1 y 5 bar. Las membranas de ultrafiltración presentan un Peso Molecular de Corte (PMC), peso molecular retenido por la membrana al 90 %, en un intervalo de 10³ a 10⁵ Da.

La operación de nanofiltración consiste en un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en un intervalo entre 5 y 35 bar, en la que solutos de bajo peso molecular son retenidos. Las sales monovalentes, en cambio son débilmente rechazadas a través de la membrana con el filtrado. Esto provee un rango de selectividad entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente concentrar y separar solutos orgánicos. En algunas aplicaciones, su selectividad entre moléculas de tamaños similares es la clave del éxito de este tipo de proceso. La aparición de estas membranas es relativamente reciente, data de la década de los setenta, y se obtuvieron a partir de modificaciones de membranas de ósmosis inversa, en donde se pretendía conseguir mayores niveles de flujo. La nanofiltración es un proceso que combina una alta permeabilidad al agua (1,5 -15 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) con una gran retención de solutos orgánicos de peso molecular cercano a los 200 g mol⁻¹, lo cual se traduce en un gran ahorro energético. El PMC de este tipo de membranas se sitúa entre 150 y 1000 Da. Vale destacar además, el alto rechazo que exhiben este tipo de membranas ante sales multivalentes.

La ósmosis inversa es un procedimiento que garantiza el tratamiento desalinizador físico, químico y bacteriológico del agua. Funciona, generalmente, mediante membranas de poliamida semipermeables, enrolladas en espiral, que actúan de filtro, reteniendo la mayor parte de las sales disueltas al tiempo que impiden el paso de las bacterias y los virus, obteniéndose un agua de alta pureza. Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica presentando valores de permeabilidad al agua bajos (0,05 – 1,4 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹). En estas membranas el rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución-difusión a través de la membrana. En el Anexo 7.2 se muestra el espectro actual de filtración, cedido por Osmonics and Sterlitech Corporation.

A manera de resumen, una membrana de nanofiltración retiene solutos que la ultrafiltración pasaría, y deja pasar sales que la ósmosis inversa retendría (figura 2.7).

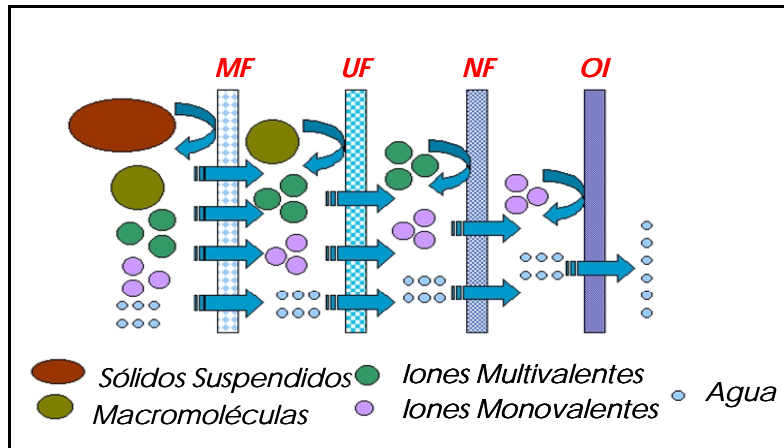


Figura 2.7. Representación de los niveles de rechazo según las especies involucradas

Es importante señalar que, en general, para las operaciones de membrana existen dos tipos esenciales de mecanismos de filtración: flujos lineal y cruzado. Ambos tipos de flujo están representados en la figura 2.8.

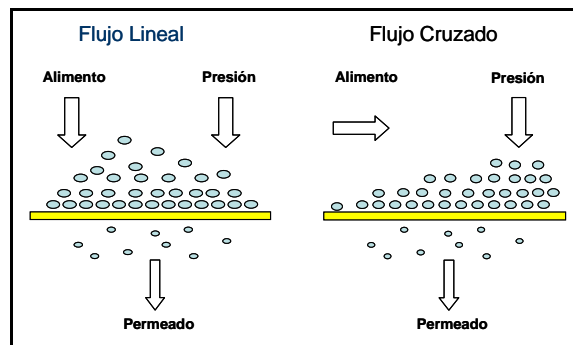


Figura 2.8. Tipos de mecanismos de filtración

La filtración de *flujo lineal* es un proceso en el cual el producto se hace pasar frontalmente por un filtro. Las direcciones del flujo y del campo de fuerzas (vectorial) coinciden. La restricción al flujo se incrementa conforme aumenta la deposición de sustancia sobre la superficie de la membrana.

La filtración de *flujo cruzado* consiste en un proceso que, como bien indica su nombre, usa un flujo perpendicular a la superficie de la membrana para minimizar la deposición de partículas sobre la misma.

La característica más interesante de este tipo de mecanismo puede que sea su capacidad de concentrar y purificar simultáneamente. A diferencia de la filtración lineal, el concentrado fluye paralelo a la superficie de la membrana, a la velocidad requerida para evitar, o cuanto menos, reducir al mínimo el ensuciamiento de la membrana.

Con vistas a su utilización industrial las membranas deben distribuirse en diferentes formas o configuraciones. De ahí proviene la palabra módulo, debido a la instalación de varias unidades o módulos de membrana, en paralelo, con el propósito de obtener el máximo rendimiento de las mismas. Existen diferentes configuraciones como: placas, tubulares, espirales, de fibra hueca, etc. En la figura 2.9 se muestra un módulo de membrana en espiral. Encima de la capa activa de la membrana se coloca una malla distribuidora con la intención de que a lo largo de toda la superficie de la membrana la solución de aporte, sea homogénea. Detrás de la membrana se sitúa un tejido colector de permeado, con el objetivo de hacer conducir el filtrado hacia un tubo central (perforado) colector.

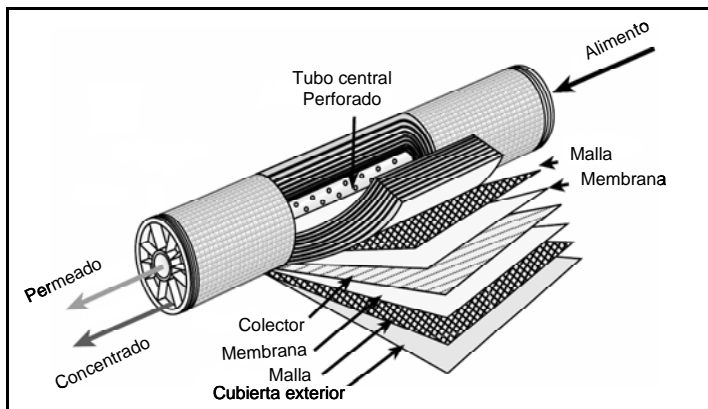


Figura 2.9. Representación de un módulo de membrana en espiral

2.5 Factores que afectan el rechazo de soluto en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa

Como consecuencia del bajo peso molecular ($\sim 100 \text{ g mol}^{-1}$) que presentan los contaminantes orgánicos seleccionados en esta investigación, resulta evidente la elección de membranas de NF/OI como posibles herramientas en el estudio del rechazo de este tipo de compuestos.

El estado del conocimiento actual sobre las particularidades que encierra el rechazo de compuestos orgánicos en el tratamiento de membranas, se caracteriza por un cúmulo tan grande como diverso de datos experimentales, tomados a partir de estudios tanto a escala industrial como de pruebas de laboratorio. Mientras, algunos estudios desarrollados a escala industrial indican que el rechazo efectivo (100 %) por parte de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa hacia compuestos orgánicos nitrogenados, clorados y patógenos, existen evidencias sobre determinados compuestos orgánicos que resultan pobremente rechazados por este mismo tipo de membranas [Salvenson, 2000; Alexander, 2003].

La fenomenología que encierra la retención o el rechazo de los compuestos orgánicos por membranas de alta presión, como ósmosis inversa y nanofiltración, se representa en la literatura [Bellona, 2004] como un complejo de interacciones donde destacan la exclusión estérica, la repulsión electrostática, los efectos de la disolución sobre la membrana y las características propias de la membrana y el soluto. Sobre algunas de estas interacciones se muestra un gran consenso en su definición; por ejemplo, el mecanismo principal del rechazo de soluto por membranas de nanofiltración se esboza como un tamiz físico ante solutos más grandes que el Peso Molecular de Corte (PMC) de la membrana. Con relación a otros mecanismos de rechazo como son la repulsión electrostática y las interacciones hidrofóbicas entre la membrana y el soluto, aunque se consideran relevantes, se ha avanzado poco en su comprensión. Por otra parte, la influencia de la estructura química de la membrana, así como de las propiedades fisico-químicas de las especies moleculares que conforman la disolución, hoy en día se consideran básicas en el entendimiento de fenómenos que afectan al rechazo, como la concentración por polarización o el ensuciamiento.

Acerca del transporte de masa de solutos orgánicos a través de membranas de alta presión, existe una opinión consensuada entre los fabricantes de este tipo de membranas de que la meta trazada sobre el desarrollo de membranas puramente semipermeables resulta inalcanzable desde un punto de vista tecnológico y desfavorable económicamente. Por esta razón, los esfuerzos realizados se han centrado en la fabricación de membranas con bajos consumos energéticos (bajas presiones), altos flujos y elevados niveles de rechazo de solutos [Ozaki, 2002]. Aunque las membranas comerciales de OI se consideran semipermeables, en realidad no lo son. El deseado aumento en la retención se persigue, entre otros procedimientos, mediante modificaciones en la superficie de la membrana que favorecen las interacciones membrana-soluto y en general, aportan nuevas limitaciones al proceso de difusión del soluto [Di Giano, 2001; Tsuru, 1991]. Hoy es una realidad, que las membranas comerciales de NF/OI disponibles en el mercado, rechazan sólo de forma moderada la gran variedad de compuestos orgánicos, de bajo peso molecular, reconocidos como contaminantes prioritarios [Drewes, 2002; Najm, 2001; Kosutic´, 2002; Tsuru, 1991].

Antes de analizar los factores que determinan el rechazo de solutos orgánicos por membranas de nanofiltración y ósmosis inversa es necesario definir algunos de los parámetros característicos de la metodología (nomenclatura) que se sigue en el estudio del funcionamiento de las membranas.

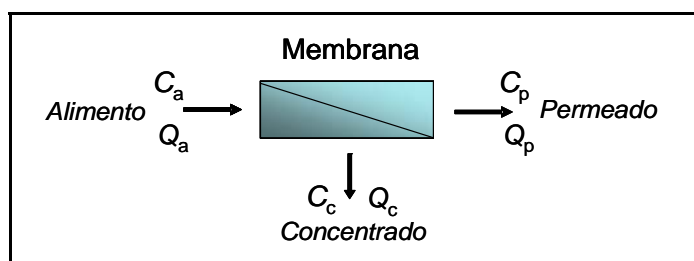


Figura 2.10. Balance general de caudal y concentración en una unidad de membrana

Como se muestra en la figura 2.10, el flujo y la concentración de la corriente de alimentación (Q_a y C_a) se dividen en una corriente rechazada por la membrana, donde el flujo y la concentración de la

misma reciben el nombre de concentrado (Q_c y C_c), y otra que logra atravesar la misma, denominada permeado (Q_p y C_p).

La recuperación del permeado o factor de conversión de la corriente de alimentación (R_p) es uno de los parámetros de diseño y operación más importante en los sistemas de NF y OI. El mismo se define según la ecuación 1.

$$R_p = \left(\frac{Q_p}{Q_a} \right) * 100\% = \left(\frac{Q_p}{Q_c + Q_p} \right) * 100\% \quad (2.1)$$

La retención o el rechazo (R) de una membrana se determina tanto en fracción como en valor porcentual. Por comodidad para los cálculos de ajuste de los modelos predictivos, definimos el rechazo como se ilustra en la ecuación 2.

$$R = \frac{C_c - C_p}{C_c} \quad (2.2)$$

Es común encontrar en la literatura la definición anterior expresada en términos de alimento (C_a) en lugar de concentrado (C_c). C_p representa la concentración de permeado.

El rechazo característico de una membrana de nanofiltración es cuantificado a menudo por el peso molecular de corte (PCM). Generalmente, este parámetro se define como el peso molecular de un determinado soluto que fue rechazado en un 90% [Van der Bruggen, 1999; See Toh, 2007]. Desgraciadamente, esta definición no resulta suficientemente explícita en su significado físico, y además, puede variar entre un 60 y un 90% dependiendo de los protocolos usados por los diferentes fabricantes. Las variaciones en las características del soluto, su concentración, el tipo de solvente utilizado, así como en el flujo de alimentación, pueden condicionar la determinación del PMC de una membrana [Cleveland, 1996].

El concepto de PMC se basa en la observación de que el tamaño de las moléculas resulta proporcional al peso molecular de las mismas, lo cual repercute en un mayor rechazo por parte de la membrana. Según esta idea, la interacción por tamaño es la responsable absoluta del funcionamiento de la membrana, tanto si se considera como un proceso convectivo o difusivo.

Sin embargo, Van der Bruggen [1998, 1999] y Mohammad [2002] demostraron que el PMC de una membrana de nanofiltración exhibía una pobre correlación con el rechazo de los compuestos estudiados, considerando que dicho parámetro solamente era capaz de proporcionar un cálculo aproximado del efecto estérico.

Para el caso de membranas de OI no es común la divulgación de sus valores de PMC.

Otro parámetro que con frecuencia resulta útil para describir las características del rechazo de una membrana es el grado de la desalación. El mismo se determina a partir del rechazo experimentado por la membrana hacia determinados patrones salinos como: cloruro sódico o sulfato magnésico, en un rango de concentraciones entre 500 y 2000 mg/L. Es recomendable considerar tanto el PMC como el grado de desalación, a la hora de elegir una membrana, puesto que membranas con el mismo PMC, manifiestan diferentes valores de rechazo salino. En estudios realizados por Kiso [1992], observaron que las membranas con el mayor grado de desalación mostraron el rechazo más alto hacia los pesticidas estudiados. Una correlación positiva entre estos dos parámetros fue también encontrada para polisacáridos y alcoholes [Kiso, 2001(A)].

2.5.1 Influencia de las propiedades físico-químicas de la membrana y del soluto

La composición de las membranas es determinante en el comportamiento de las mismas ante el rechazo. Como se ha comentado antes, éstas pueden ser poliméricas, cerámicas, homogéneas o heterogéneas, simétricas y compuestas de capa delgada (TFC).

Los polímeros más usados en la fabricación de membranas comerciales son polivinilalcohol (PVA), polietersulfona (PES), acetato de celulosa (AC), poliamida (PA) y polipiperazineamida (PPA). A excepción de de las membranas de AC, el resto son membranas compuestas de película fina (TFC) con una capa superior (activa) densa depositada sobre un soporte asimétrico. Una representación general de la estructura típica de membranas TFC se puede apreciar en la figura 2.11.

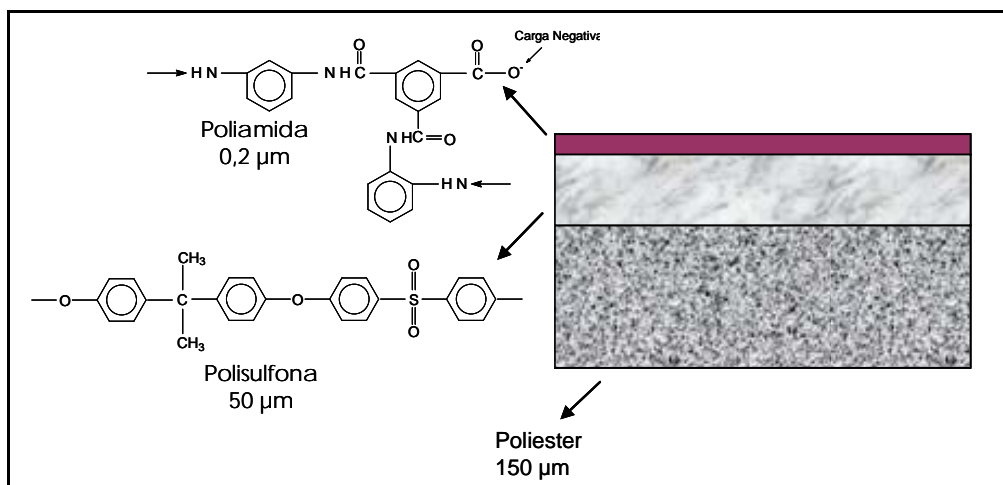


Figura 2.11. Esquema de una membrana compuesta de película fina (TFC)

La capa superior (activa) y la capa subyacente están constituidas por diferentes materiales poliméricos y cada capa es optimizada individualmente durante el proceso de síntesis. La optimización del funcionamiento de una membrana se mide a través de su selectividad, grado de permeación y estabilidad (química y térmica).

El espesor de la capa activa es un factor primario en el funcionamiento de la membrana. Generalmente las membranas compuestas de película fina de PA presentan espesores entre 0,05 y 0,1 µm en su capa activa. Las membranas de AC presentan capas activas de aproximadamente 0,2 µm de espesor.

La composición química del material del que se conforman las membranas determina el funcionamiento de las mismas. Por ejemplo, un incremento de la concentración del polímero conduce a una disminución de la porosidad y por tanto a un menor flujo de agua [Mosqueda-Jiménez, 2004; Baik, 2001]. Para aumentar la permeabilidad de una membrana es usual añadir a la disolución del polímero inicial los llamados agentes porosos (pore-forming agents) como polivinilpirrolodidona [Marchese, 2003; Ham y Nam, 2002] y polietilenglicol [Kim y Lee, 1998]. Por otra parte, cuando un compuesto volátil como la acetona está presente en la disolución polimérica, se forma una capa activa mucho más densa que conlleva un aumento en el rechazo de soluto [Barth, 2000b].

Para aplicaciones de tratamiento de agua, los dos tipos más representativos son las membranas poliméricas de acetato de celulosa (AC) y las de poliamida (PA). Las segundas exhiben valores de flujo y rechazo superiores a los de las membranas de AC.

Las membranas de AC por lo general son muy resistentes hacia determinados desinfectantes químicos, como el cloro. En cambio, el intervalo de pH de trabajo es muy limitado (4-9). Otra peculiaridad negativa de estas membranas es su susceptibilidad a la adsorción microbiológica o al bioensuciamiento. Por otra parte, si bien las membranas de PA son muchos más sensibles al cloro, aún en concentraciones muy bajas, demuestran una gran estabilidad hidrolítica para un amplio intervalo de pH (2-14) de la disolución de aporte [Glater, 1994].

Algunos estudios destacan los efectos producidos sobre la retención de la membrana por la composición química de la disolución de aporte, y en especial por el pH de la misma [Braguetta, 1997; Deshmukh, 2001; Bellona, 2005; Hu, 2007]. La acidez o basicidad de la disolución está determinada por la constante de disociación de los componentes que la conforman. En estos trabajos estudiaron la variación que experimenta la carga superficial de la membrana según el pH de la disolución en contacto con la misma. A valores crecientes de pH, en el intervalo alcalino, el valor del potencial zeta de la membrana crecía monótonamente.

Una membrana polimérica adquiere carga superficial al entrar en contacto con un medio acuoso. Esta carga influye en la distribución de los iones presentes en la interfase membrana-disolución. Se formará entonces una capa rígida de contraiones, adyacente a la superficie, conocida como capa de Stern. Otros iones positivos serán rechazados por dicha capa, conformando una capa difusa a continuación de la capa rígida. Los contraiones presentan una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución. De forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos llamados coiones, pues tienen la misma carga que la membrana. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de ésta, mientras que las fuerzas repulsivas de la membrana son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar

nuevamente el equilibrio. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos.

La densidad de carga es mucho mayor cerca de la membrana y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern (fija) y de la capa difusa (móvil) son los que conforman la llamada doble capa eléctrica [Bockris, 1998]. El plano que separa ambas partes se reconoce como plano de cizalla, y al potencial eléctrico del mismo como potencial zeta (ζ) o potencial electrocinético.

Muchas membranas exhiben un comportamiento anfotero según el pH de la disolución de aporte, lo cual se entiende por la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos en la superficie de ésta. A altos valores de pH las membranas poliméricas poseen carga negativa y a valores bajos, positiva [Bellona, 2005]. Este comportamiento se explica partiendo del proceso de síntesis de estas membranas, polimerización interfacial. Este tipo de polimerización tiene lugar mediante la reacción de dos monómeros muy activos en la interfase de dos disolventes inmiscibles.

La capa que sirve de soporte se impregna de una disolución acuosa, por inmersión, que contiene a uno de los dos monómeros (amina). Seguidamente, el soporte se pone en contacto con una disolución orgánica del otro monómero (haluro de acilo) inmiscible en agua. Como resultado de la reacción entre los monómeros, se forma una capa polimérica densa en la interfase de ambas disoluciones. En la mayoría de los casos los monómeros elegidos suelen ser un cloruro de acilo y una diamina (figura 2.12).

La Amina se difunde por el agua hacia el lado orgánico de la interfase y al contactar con el haluro de acilo, forman la capa de poliamida. A medida que aumenta el grosor de la capa en formación, disminuye el número de grupos aminos disponibles para la reacción, quedando sin reaccionar algunos grupos de cloruro de acilo, que al hidrolizarse, provocan la aparición en la superficie de la membrana de grupos ácidos (carboxílicos).

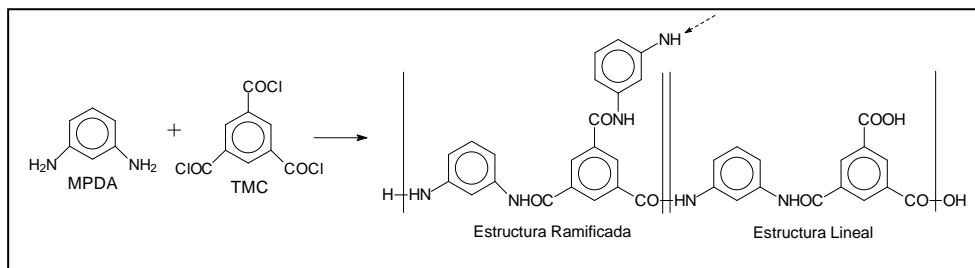


Figura 2.12. Reacción del m-fenilendiamina (MPDA) con el 1,3,5-tricloruro de benzoilo (TMC) para la formación de la poliamida

Debido a la presencia de grupos amino y carboxílico, los cuales pueden disociarse en disolución acuosa, la carga superficial estará determinada por la existencia de un punto isoeléctrico o punto de carga cero (Z_{pc}). Esto explica el comportamiento anfótero de algunas membranas de NF:

- ❖ pH disolución $> Z_{pc}$: H_2N -poliamida- COO^- (carga negativa)
- ❖ pH disolución $< Z_{pc}$: H_3N^+ -poliamida- $COOH$ (carga positiva)

La estructura de la capa de poliamida, puede presentar dos tipos de configuraciones: lineal y cruzada (figura 2.12), Roh [2002] y Veríssimo [2006], estudiaron la influencia del tipo de configuración en el rendimiento ante el permeado y el rechazo salino en membranas poliméricas. Observaron que la estructura cruzada (red) de la poliamida ofrecía mayores beneficios.

Los estudios publicados acerca de la influencia de la carga superficial de la membrana sobre el rechazo de solutos orgánicos son escasos, en comparación con la amplia bibliografía dedicada al rechazo de compuestos inorgánicos. Hu [2003] y Schafer [2002] estudiando el comportamiento de membranas de OI y UF encontraron, que los ácidos orgánicos de bajo peso molecular eran más rechazados que otros compuestos orgánicos de mayores dimensiones debido a la repulsión electrostática existente. En un estudio realizado por Berg [1997] en membranas de NF, fue determinada la influencia de la carga de algunos pesticidas en el rechazo de los mismos. Las diferencias encontradas entre solutos disociados y no disociados podían alcanzar hasta un 80% en el rechazo. Ozaki y Li [2002] realizaron un experimento análogo en el que utilizaron urea y ácido acético (similar peso molecular) para diferentes valores de pH (3-9) de la disolución de aporte, usando una membrana ULPRO (ES20, Nitto Denko). El ácido acético debido a su pK_a , está cargado negativamente para valores de pH superiores a 4,8,

mientras que la urea conserva su neutralidad en todo el intervalo. Pues bien, para la urea observaron una leve disminución del rechazo (35→28%), mientras que el ácido acético experimentó un aumento de hasta un 68 % de eliminación.

Sólo a través de un incremento gradual de la carga negativa de la membrana según el pH, eran explicables los crecientes valores de rechazo observados en los trabajos Berg [1997] y Ozaki [2002] para los solutos orgánicos cargados.

La información bibliográfica acerca de la influencia del pH y de la carga superficial de la membrana, sobre el rechazo de solutos orgánicos neutros no revela grandes conclusiones. En algunos casos, el estudio de la dependencia que sufren el flujo de permeado y la estructura del poro de la membrana, de los valores de pH y de la carga superficial de la misma, exhibe resultados bibliográficos, cuanto menos, contradictorios.

Para altos valores de pH (8-10) se ha publicado [Braguetta, 1997; Berg, 1997], que el rechazo de solutos neutros disminuye, mientras que el flujo de permeado aumenta. Este fenómeno estaría asociado a un aumento del tamaño de poro de la membrana, producto de las repulsiones electrostáticas entre los propios grupos funcionales (carboxílicos) presentes en la superficie de la misma.

Otros autores, en cambio, destacan una disminución del flujo del permeado y un aumento del rechazo para altos valores de pH, señalando como posible causa la contracción de los poros de la membrana [Childress, 2000, Schafer, 2002; Teixeira, 2005]. Lee y col. [2002] concluyeron que la determinación de la distribución de tamaño de poro (DTP) de la membrana era muy sensible a posibles cambios en la composición química de la disolución de aporte (pH, fuerza iónica). Observaron que para diferentes solutos correspondían DTP dispares, en particular, para ácidos cargados negativamente obtuvo una DTP menor que la resultante a partir de solutos orgánicos neutros. Estos resultados nos indican que tanto la medida del peso molecular de corte (PCM) como la DTP son susceptibles al soluto elegido como material de estudio, el análisis del rechazo del mismo estará determinado además, por la composición química de la disolución en contacto con la membrana.

Los recientes avances alcanzados en microscopía han conducido a intentar correlacionar las propiedades superficiales con el funcionamiento de membranas. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) proporcionan una caracterización directa del tamaño del poro de la membrana, mediante el tratamiento de imágenes. Debido a la posibilidad de realizar las medidas a presión atmosférica y de no necesitar un tratamiento previo de las muestras a estudiar, las medidas de AFM alcanzan mayor aceptación en el análisis superficial de las membranas. Dicho pretratamiento para SEM (la muestra es recubierta con una capa de metal delgado para garantizar su conductividad), ha conllevado a divergencias según los resultados obtenidos por ambas técnicas en la determinación del diámetro medio del poro [Bowen, 1996; Sign, 1998; Kim, 1998].

Kwak e Ihm [1999] a través del estudio de la morfología de la membrana por estas técnicas, identificaron una estrecha relación existente entre la rugosidad y el área efectiva de la superficie, con el flujo de permeado de membranas TFC de ósmosis inversa. Así mismo, Hirose [1996] demostró, por AFM, que las membranas de ósmosis inversa de mayor rugosidad mostraban valores de flujos más altos, exhibiendo una relación proporcional entre ambas magnitudes. En cuanto al rechazo, Cheng [2002] encontró que la rugosidad mostraba una tendencia negativa para macromoléculas orgánicas.

Otros estudios destacan la influencia de la geometría y el tamaño del poro en la selectividad de la membrana [Tan, 1999; Akthakul, 2002]. Es casi un axioma relacionar unívocamente una determinada aplicación de la tecnología de membranas con el tamaño de poro medio de la membrana a elegir. Convencionalmente se piensa que el transporte de soluto en membranas comerciales de nanofiltración y ósmosis inversa es producto de un proceso de difusión de masa a través de la membrana o el resultado de la combinación difusión-convección de solutos a través de los poros de la misma [Taylor, 1996]. Kosutic [2002] caracterizó la distribución de tamaño de poro (DTP) de distintas membranas comerciales de NF y OI, obteniendo valores en un rango de 0,22 a 0,44 nm de diámetro. Estos investigadores observaron que para aquella membrana con el tamaño de poro más pequeño no siempre se alcanzaba el mayor rechazo, especialmente para compuestos orgánicos neutros. De esta manera, llegaron a la conclusión de que las membranas retenían

los solutos disueltos mediante dos mecanismos: restricción de la difusión de soluto a través de la membrana y obstaculizando estérica y químicamente el transporte a través de sus poros [Taylor, 1996; Ozaki, 2002; Kosutic, 2002].

La porosidad también ha sido evaluada como un parámetro eficaz para estimar la separación de compuestos orgánicos [Van der Bruggen, 1999; Kosutic, 2002; Lee, 2002]. Como medidas de la porosidad de una membrana son generalmente usadas: la densidad de poros, la distribución de tamaño de poro (DTM) y el número eficaz de poros (N) en la capa superior (activa) de la membrana. Kosutic [2002] estudió la porosidad de membranas de poliamida TFC comerciales de NF y OI, demostrando que la estructura porosa de las membranas era el parámetro dominante en la determinación del funcionamiento de la membrana, y que el rechazo de solutos podría explicarse a través del número de poros (N) y de su distribución por tamaño (DTP). Observó también que el número eficaz de poros aumentaba, según crecía la presión aplicada y que para valores altos de presión, la DTP podía verse afectada. Algunas membranas resultaron ser más sensibles que otras a los cambios de presión, exhibiendo comportamientos diferentes frente al rechazo.

En estos momentos, una práctica habitual en los fabricantes de membranas compuestas de capa delgada es la adición de determinados grupos funcionales químicos (aminas y carboxílicos) a la superficie de la membrana, con vistas a mejorar el flujo de permeado o a elevar la retención de determinados solutos [Belfer, 2004; Terada, 2005; Kim, 2008]. Vale apuntar que este tipo de membranas han mostrado un singular avance en el ahorro energético que se persigue en los procesos de membranas de OI, además de enriquecer el fundamento fisico-químico que encierra su funcionamiento ante el rechazo. Es por ello que a día de hoy, no existe una clara distinción entre las membranas de NF y OI.

Comúnmente a las membranas de NF que alcanzan altos niveles de rechazo salino se clasifican como ULPRO y aquellas que rechazan peor las sales y en cambio, manifiestan un alto rechazo ante solutos orgánicos de 200 y 400 Da de tamaño se les enmarca en la frontera de NF/UF.

Las principales diferencias que distinguen a las membranas de nanofiltración de las de ósmosis inversa provienen fundamentalmente del diseño de las mismas, las primeras son especialmente preparadas para retirar selectivamente determinados compuestos como pueden ser: iones multivalentes o contaminantes orgánicos, mientras que permiten el paso de otros tipos de compuestos [Wang, 1997; Liikanen, 2003]. Esta selectividad favorece operar a presiones más bajas puesto que aquellos solutos que atraviesan la misma no aportan una carga de presión adicional al sistema (presión osmótica) [Kosutic, 2002]. Las membranas cerradas de NF (rechazo de NaCl superior al 90 %) restringen el transporte de solutos a través de la membrana de forma similar a las membranas de ósmosis inversa, mediante la restricción a la difusión y la exclusión estérica.

El transporte difusivo de soluto a través de una superficie homogénea se expresa por la difusividad del soluto sobre determinada sustancia. Consecuentemente, las propiedades del soluto, del disolvente y del espesor de la película, afectan el valor de la difusividad. Existe una gran variedad de modelos teóricos y relaciones empíricas dedicadas a la determinación de esta magnitud. Debido al amplio rango de solutos a tratar, la difusividad de los mismos está restringida a un determinado ensayo experimental.

Entre las propiedades más importantes a tener en cuenta para estimar la difusividad resaltan: la forma (tamaño), carga y concentración del soluto. Ozaki y Li [2002] fueron pioneros en relacionar los valores de rechazo con la composición química de la membrana y la estructura molecular de los solutos orgánicos.

Han sido muchos los trabajos publicados sobre la influencia en el rechazo de las propiedades fisico-químicas de las especies moleculares [Ozaki, 2002; Taylor, 1996; Braghetta, 1997; Matsuura, 1971; Duranceau, 1992].

Valen resaltar aquellos dedicados al estudio de propiedades como: momento dipolar [Van der Bruggen, 1999], constante de disociación ácida o básica [Bellona, 2005], diámetro molecular, geometría molecular [Kiso, 2001], hidrofobicidad [Kiso, 2002; Agenson 2003], etc.

Recientemente Van der Bruggen [2006] ha publicado un método semicuantitativo para evaluar el rechazo de solutos orgánicos mediante membranas de nanofiltración, basado en una amplia colección de datos experimentales. El autor establece 10 categorías diferentes relacionadas con las propiedades fisico-químicas del soluto y la membrana que permiten estimar el rechazo.

Uno de los factores más importantes a considerar en el estudio del funcionamiento de membranas de NF y OI son las propiedades espaciales del soluto: tamaño, peso molecular y geometría. En el caso de solutos orgánicos neutros, el peso molecular puede considerarse un parámetro de predicción útil. La relación entre el tamaño del soluto y el radio de poro más probable se considera un descriptor más efectivo que algunas propiedades o parámetros como pueden ser: el peso molecular (PM), el PMC y el grado de desalación. La cuantificación de la dimensión espacial de un soluto a través de diferentes magnitudes físicas como: ancho molecular, radio de Stokes, tamaño molecular medio, diámetro efectivo, volumen molecular, etc., ha sido incesante en la última década [Ozaki, 2002; Berg, 1997; Kiso, 1992, 2001(A), 2001(B); Van der Bruggen, 1998, 1999, 2002, 2006].

En cada uno de estos estudios, se intenta correlacionar los niveles de rechazo con la longitud, la geometría o el volumen de las moléculas en cuestión, con el objetivo de dilucidar el grado de determinación que ejerce la interacción por tamaño en el funcionamiento de las membranas. Pretender englobar en un solo parámetro todas las particularidades que encierran la disposición y el tipo de átomos que conforman una molécula, evidentemente, resulta errático. Además, la información que desprenden los estudios antes citados, caso siempre es restrictiva a determinada especie molecular y poco concluyente. No obstante, resulta loable la búsqueda de parámetros predictivos que contribuyan a la interpretación de los resultados experimentales.

2.5.2 Adsorción

La adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de la membrana puede determinar, en muchos casos, el funcionamiento de la misma. La mayoría de las membranas de alta presión se consideran hidrófobas, característica que se determina mediante la medida del ángulo de contacto que se forma entre una gota de agua y la superficie

de la membrana al entrar en contacto. El rechazo y la adsorción de solutos orgánicos se ven favorecidos en membranas de mayor hidrofobicidad (mayor ángulo de contacto) [Wintgens, 2003; Braeken, 2005].

Chang y col. [2002] observaron que el número de moles de hormonas adsorbido por las membranas de MF era proporcional al PCM de las mismas, estimando que la adsorción era el mecanismo preferencial en el rechazo inicial. Sin embargo, a medida que aumentó el grado de saturación de la membrana por el esteroide, el rechazo disminuyó proporcionalmente. En estudios similares en los que se examinaba la adsorción de compuestos hidrófobos sobre membranas de NF y OI se encontró, que la adsorción inicial de los compuestos no era factible de ser considerada como un mecanismo de rechazo a largo plazo, puesto que tanto el rechazo como la cantidad adsorbida disminuían temporalmente [Nghiem, 2002(A), 2002(B), 2002(C); Kimura, 2003(A), 2003(B)].

Nghiem y col. [2004] descubrieron al intentar predecir el transporte de hormonas a través de membranas de NF, a través de un modelo puramente convectivo, que el rechazo experimentado por la membrana resultaba sobreestimado. El transporte de soluto se realizaba, entonces, no sólo a través de un flujo convectivo hacia la membrana, sino también como un flujo difusivo, determinado por la adsorción precedente de los solutos sobre la superficie de la membrana. Según el modelo de adsorción preferencial del flujo capilar desarrollado por Sourirajan [1981], el rechazo de solutos orgánicos por una membrana es un proceso que consta de dos etapas: el soluto es fijado por adsorción en la membrana y posteriormente, atraviesa la misma por convección y/o difusión.

Estudiando los posibles factores que determinan la adsorción de compuestos orgánicos sobre membranas de AC, Kiso [2001(C)] mostró que el rechazo de la mayoría de las moléculas hidrófobas creció con el aumento de la afinidad del soluto hacia la membrana, expresada por el coeficiente de partición octanol-agua ($\log P$). En otro trabajo del mismo autor [Kiso, 2001(A)] se relacionaba la funcionalidad de diferentes compuestos bencénicos con sus niveles de rechazo mediante una regresión lineal (pendiente positiva).

Braeken y Van der Bruggen [2006(B)] han publicado trabajos en los que relacionan la adsorción, con el rechazo y la pérdida de flujo de permeado en membranas de nanofiltración a través del momento dipolar, la constante dieléctrica, el $\log P$, el parámetro Taft y el tamaño molecular, de una gran variedad de compuestos orgánicos, señalando a la hidrofobicidad molecular ($\log P$) como el parámetro (variable) más eficaz a la hora de correlacionar adsorción y rechazo. Al igual que en los casos anteriores en uno de sus trabajos Shafer [2002(B)] afirma que el rechazo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular por membranas de nanofiltración está determinado por la adsorción (interacción hidrofóbica) y por la relación de tamaños poro-soluto (interacción estérica).

En un estudio desarrollado con membranas de AC, Matsuura [1971] verificó como el grado de acidez o la habilidad para formar enlaces de hidrógeno de algunas especies moleculares (alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos), era inversamente proporcional al rechazo experimentado por los solutos. Un parámetro de particular interés fue el valor de la frecuencia de los modos de vibración (tensión) moleculares, al poder relacionarlo con el rechazo orgánico. Gracias a la capacidad de compuestos hidrofílicos de formar enlaces de hidrógeno con el material polimérico de la membrana, éstos son capaces de desplazar parcialmente a las moléculas de agua, difundándose a través de la membrana hasta provocar una reducción del flujo de permeado y una disminución en el rechazo. Van der Bruggen y col. [2001, 2002], mostraron que para aquellos compuestos polares con tamaños similares al diámetro de poro de las membranas, se alcanzaban las mayores pérdidas en flujo, debido a la obstrucción de los poros. Como muestra de la variedad de interacciones que pueden estar presentes en el resultado del rechazo de una membrana, presentamos la figura 2.13.

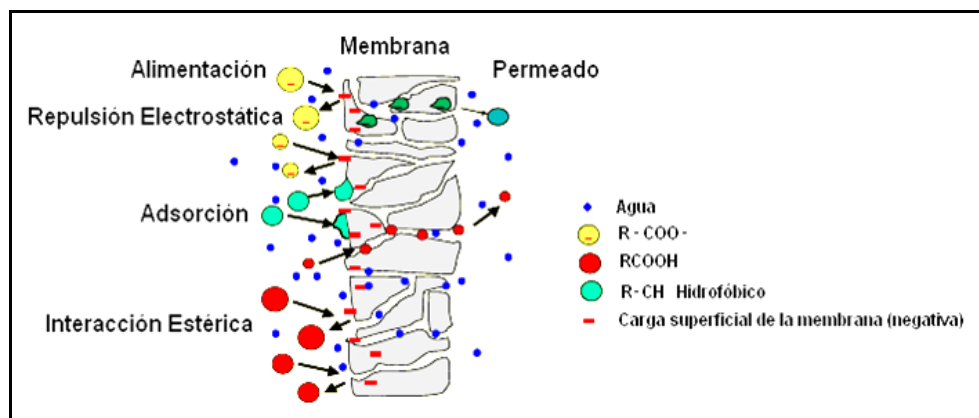


Figura 2.13. Interacciones posibles en la interfase membrana-soluto

En conclusión, un amplio conocimiento del soluto y de la membrana, traducido en la profundización de sus características más relevantes, resulta básico en la predicción del rechazo o la selectividad que se pretenda conseguir.

2.5.3 Influencia de las condiciones operacionales

Las condiciones hidrodinámicas del sistema de membranas son determinantes en los valores de rechazo. La velocidad del caudal de alimentación (V_A), el caudal de alimentación (Q_A) el flujo (J_v), la recuperación (R_p), la presión (P) y la temperatura (T), juegan un papel primordial en el funcionamiento de las membranas. Dentro de las condiciones operacionales también se incluyen las características de la disolución de aporte: pH, fuerza iónica, concentración, entre otras.

Para el llamado pretratamiento que se debe aplicar a las membranas comerciales antes de ser usadas, existen en la actualidad una gran variedad de métodos, que en general se dividen en dos etapas. Una primera etapa, encaminada a retirar de la membrana la capa protectora (evita el posible deterioro, oxidación de la misma) que cubre a la superficie activa. En este sentido, algunos investigadores recomiendan humedecer la membrana durante las 24 horas previas a su utilización [Tang, 2007]. Otros en cambio, reducen este tiempo, mediante la agitación o el tratamiento térmico (bajas temperaturas) [Bellona, 2005].

En busca de la estabilidad química de la membrana, en algunos casos se usan disoluciones acuosas (diferentes proporciones de agua y

alcoholes) en el pretratamiento [Zhao, 2006]. La segunda etapa del pretratamiento va destinada a la compactación de la membrana. Esto se logra presurizando la membrana, ya sea a bajos valores de presión durante intervalos de tiempos altos [Afonso, 2001], o sometiéndola a presiones altas durante un corto período [Van der Bruggen, 2001]. Se busca que las membranas alcancen valores estacionarios en el flujo antes de ser usadas, y evitar cualquier ulterior variación en el volumen de las mismas que provoque cambios de flujo no deseados.

Una membrana ideal sería aquella que lograra alcanzar elevados valores de flujo en armonía con altos niveles de selectividad. Lamentablemente, estos dos parámetros (flujo y selectividad) son generalmente contrarios, debido a que un alto grado de la selectividad es normalmente sólo alcanzable mediante la utilización de membranas poco porosas o densas con una resistencia hidráulica intrínsecamente alta (baja permeabilidad).

Además de la deseada compensación entre permeabilidad y selectividad, otro problema severo asociado a las membranas de tratamiento de agua, es el ensuciamiento, tanto abiótico como biológico. Entre las principales formas de ensuciamiento destacan el bloqueo de los poros, la adsorción y la formación de una capa superficial (torta). Este fenómeno a menudo causa un aumento significativo de la resistencia hidráulica de las mismas, provocando un mayor requerimiento en la presión aplicada con vistas a conservar las demandas de flujo de permeado. Todo esto contribuye a un aumento del coste de producción, así como a una disminución de la vida útil de las mismas. Es por ello, que la mayoría de los parámetros que describen las condiciones del experimento, se optimicen, con vistas a impedir la posible caída del flujo, asociado al ensuciamiento o a la formación de una capa de concentración por polarización, que es también una de las posibles causas de pérdidas de flujo en el funcionamiento de las membranas.

Desde el punto de vista operacional, Chellam y Taylor [2001] publicaron que el rechazo de algunos productos de desinfección por las membranas de NF disminuía con el aumento de la recuperación (Re). La mayoría de los fabricantes de membrana aconsejan operar con valores de recuperación cercanos al 15%. Esto se logra aumentando la velocidad del flujo, ya sea por variación del caudal de alimentación o por modificaciones en el volumen de la sección transversal por donde fluye

la disolución de aporte, variando el grosor de la malla distribuidora. Se ha observado [Stafie, 2004; Robinson, 2005] que un aumento gradual en la recuperación provoca un aparente comportamiento asintótico en el rechazo. Al parecer esta tendencia se alcanza una vez que en la superficie de la membrana se ha formado la capa límite de concentración por polarización.

La influencia de la presión en el rechazo de solutos orgánicos en membranas de alta presión es generalmente positiva (proporcional). El aumento de la presión provoca una mayor interacción de los solutos con la membrana (aumento del número de posibles contactos o choques), lo cual favorece la adsorción de los mismos en la superficie, provocando un consecuente aumento del rechazo.

En cuanto a la influencia de la presión sobre el caudal de permeado, se observa un comportamiento similar al relatado anteriormente. Para presiones bajas la dependencia es casi lineal y a medida que aumenta la presión, abandona la linealidad, experimentando un aparente comportamiento asintótico [Turan, 2004].

Sin embargo, con frecuencia se observan comportamientos asintóticos para altos valores de presión, por lo que resulta necesario determinar el valor real del rechazo, mediante modelos de transporte [Lee, 2004]. Las medidas experimentales (observadas) de rechazo no consideran la concentración real que existe sobre la superficie de la membrana. La figura 2.14 nos muestra un esquema de la formación de la capa límite de concentración por polarización.

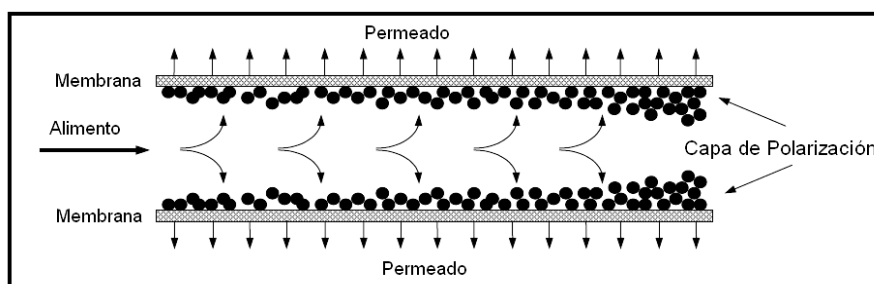


Figura 2.14. Flujo de alimentación y concentración por polarización en un sistema de membranas paralelas

El caudal de permeado varía según la viscosidad de la disolución de aporte. Por tanto, las tasas más favorables de permeación se alcanzan para valores de temperatura más altos. La temperatura de la disolución de aporte afecta la viscosidad y la difusividad de la disolución que atraviesa la membrana y su vez provoca variaciones en las dimensiones del poro de la misma. Las membranas poliméricas exhiben una alta sensibilidad en el permeado y el rechazo hacia la temperatura. Laufenberg [1999] encontró variaciones en el rechazo del ácido acético de hasta un 10% variando la temperatura en tan sólo 3 grados. Así mismo se han reportado variaciones de flujo de un 60% en un intervalo de temperaturas de 20 a 40°C [Goosen, 2002]. Un incremento de la temperatura puede provocar un aumento en el valor del PCM y del tamaño medio del poro de la membrana, lo cual se explica a través de un aumento del volumen del material polimérico que conforma la capa activa de la membrana [Sharma, 2003].

Capítulo 3

Objetivo y Alcance de la Investigación

La tecnología de membranas aplicada al tratamiento de disoluciones acuosas de contaminantes orgánicos aparece como una nueva línea de investigación en el año 2004, dentro del marco general del tratamiento de aguas, uno de los temas centrales de investigación dentro del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. En esta línea se enmarca el presente trabajo de investigación cuyo objetivo es el diseño de un sistema de filtración de flujo cruzado aplicado a la separación selectiva de los compuestos iniciales (fenólicos) e intermedios (ácidos carboxílicos) de algunos procesos de oxidación avanzada como fotocátalisis o Fenton.

Para la realización de este objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

Objetivo 1: Diseño, instalación y puesta punto de un sistema de filtración de flujo cruzado para membranas que abarquen todo el espectro de filtración desde la Microfiltración hasta Ósmosis Inversa.

Objetivo 2: Selección y caracterización fisico-química de membranas de NF/OI.

Una vez elegidas las membranas apropiadas para la separación de los compuestos modelos, se persigue el estudio de la composición química de las mismas, así como de algunas propiedades relevantes en su funcionamiento, como la hidrofobicidad y rugosidad superficiales.

Objetivo 3: Caracterización física de las membranas por transferencia de masa.

La determinación de parámetros como la permeabilidad al agua, el Peso Molecular de Corte (PMC), el radio medio de poro y el rechazo salino resulta primordial en el estudio del funcionamiento de las membranas.

Objetivo 4: Estudio del flujo de permeado y el rechazo de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

A partir del flujo relativo al agua pura se pretende estudiar la caída de permeado provocada por la adición de los solutos modelos. Realizar un estudio comparativo de la evolución temporal del rechazo experimentado por las membranas hacia los compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

Objetivo 5: Estudio de la influencia de las propiedades fisico-químicas de los solutos sobre el permeado y los niveles de rechazo experimentados por las membranas.

El peso molecular, el diámetro efectivo, la constante de disociación ácida, la hidrofobicidad molecular, entre otras, son algunas de las propiedades de los solutos que pueden estar presentes en los diferentes tipos de interacción que determinan los mecanismos de rechazo y las cuotas de flujo de permeado en membranas de NF/OI.

Objetivo 6: Evaluar el efecto de diferentes variables de operación sobre el funcionamiento ante el flujo y el rechazo de las membranas.

Estudio de la influencia de la presión, la temperatura, la concentración y el pH de la disolución de aporte en contacto con la membrana.

Objetivo 7: Estudio de la adsorción de algunos de los compuestos modelos sobre membranas de nanofiltración.

Diseño de un sistema de flujo lineal/adsorción para la determinación de las isothermas de adsorción de los contaminantes propuestos en membranas de nanofiltración. Evaluar la influencia de las propiedades de los solutos sobre la adsorción de los mismos. Estudiar la correlación rechazo-adsorción en membranas de nanofiltración.

Capítulo 4

Metodología Experimental

En estas páginas se presenta una descripción detallada de la metodología experimental empleada en la realización de esta tesis. Reactivos, membranas, métodos de análisis e instalaciones experimentales, usados para llevar a cabo esta investigación, son descritos. De esta manera se presentan al lector, los diferentes objetos de estudios y herramientas empleados en la caracterización de membranas de alta presión, según el funcionamiento ante el rechazo de diferentes solutos orgánicos de bajo peso molecular.

4.1 Reactivos

Los reactivos químicos utilizados en esta investigación se presentan agrupados según la aplicación de la que han sido objeto. En la tabla 4.1 se recogen algunas de las especificaciones comerciales de los reactivos inorgánicos que han sido usados en los procedimientos de puesta a punto, determinación del rechazo salino y limpieza de las membranas.

Tabla 4.1. Reactivos inorgánicos usados

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Casa Comercial	Pureza
Cloruro Sódico	NaCl	58,44	Scharlab	Síntesis
Cloruro de Litio	LiCl	42,39	Scharlab	Análisis
Cloruro Potásico	KCl	74,55	Scharlab	Purísimo
Cloruro Cálcico	CaCl ₂ *2H ₂ O	147,02	Scharlab	Purísimo
Nitrato Sódico	NaNO ₃	89,99	Scharlab	Purísimo
Sulfato Magnésico	MgSO ₄	120,36	Scharlab	Extra puro
Hidróxido Sódico	NaOH	40,00	Scharlab	Extra puro
Acido Nítrico	HNO ₃	63,00	Scharlab	60 %

En la determinación del rechazo de los solutos orgánicos, la elección de los mismos está regida por el estudio de la selectividad de la membrana ante los compuestos fenólicos y los ácidos carboxílicos. En la tabla 4.2 se detallan algunas de las especificaciones comerciales de los compuestos orgánicos usados. En el capítulo de resultados se ahondará en algunas de las propiedades físico-químicas de estos compuestos, que resultan de especial interés para la presente investigación.

Tabla 4.2. Solutos orgánicos usados en el estudio del rechazo de membranas de NF/OI

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Casa Comercial	Pureza
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,11	Scharlab	Extra puro
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	Aldrich	99%
Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	Aldrich	98%
Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	Aldrich	98%
Floroglucinol	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	Across	99%
Pirogalol	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	Across	99%
4-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	Avocado	97%
3-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	Aldrich	99%
2-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	Alfa Aesar	98%
4-Clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	Avocado	99%
3-Clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	Across	99%
2-Clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	Avocado	98%
Ac. Maleico	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	Scharlab	Extra puro
Ac. Malónico	C ₃ H ₄ O ₄	104,06	Scharlab	Síntesis
Ac. Propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	Scharlab	Análisis
Ac. Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	90,04	Scharlab	Análisis
Ac. Acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	Aldrich	1,0 N
Ac. Fórmico	CH ₂ O ₂	46,03	Aldrich	96%

Para la determinación del Peso Molecular de Corte (PMC) usualmente se usan polietilenglicoles de varios pesos moleculares, como se describe en la tabla 4.3. A través del ajuste de la curva de retención en función del peso molecular, se puede determinar el valor correspondiente al 90% de rechazo, el cual se asocia al PMC de la membrana.

Reactivos

Tabla 4.3. Polietilenglicoles empleados en la determinación del PMC

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Casa Comercial	Pureza
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	62,07	Scharlab	Análisis
Polietilenglicol 200	$HO(C_2H_4O)_nH$	190-210	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 300	$HO(C_2H_4O)_nH$	300	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 400	$HO(C_2H_4O)_nH$	380-420	Scharlab	Síntesis
Polieetilenglicol 600	$HO(C_2H_4O)_nH$	600	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 1500	$HO(C_2H_4O)_nH$	1400-1600	Scharlab	Síntesis

El tamaño medio de poro de las membranas se determina usualmente a partir del rechazo experimentado por solutos orgánicos neutros o inertes, comúnmente azúcares, como los que aparecen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Azúcares usados en la determinación del tamaño de poro

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Casa Comercial	Pureza
Ribosa	$C_5H_{10}O_5$	150,13	Scharlab	Análisis
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	180,16	Scharlab	Análisis
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30	Aldrich	99,5%

4.2 Membranas de nanofiltración y ósmosis inversa

A partir del bajo peso molecular (~100 g/mol) que caracteriza a los solutos orgánicos de interés en esta investigación, se consideró acertado elegir membranas de ósmosis inversa y de nanofiltración, con vistas a estudiar la selectividad de las mismas ante el rechazo de estos compuestos.

Dentro del intervalo de aplicación de las membranas de nanofiltración, fueron seleccionadas las membranas NF 270 y NF 90 del fabricante DOW/ Filmtec (Edna, MN). La elección de las mismas se llevó a cabo teniendo en cuenta las diferencias que exhiben en cuanto a la porosidad de su capa límite. La membrana NF 270 se considera una membrana relativamente “abierta” con un tamaño de poro medio de $0,42 \pm 0,14$ nm. En cambio la membrana NF-90 es considerada como una membrana relativamente “cerrada” con $0,34 \pm 0,13$ nm de tamaño medio de poro. Esta última resulta mucho más selectiva al transporte de soluto que la primera. Se han querido destacar las propiedades más importantes en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Propiedades de las membranas de nanofiltración seleccionadas

Membrana	NF-270	NF-90	
Permeabilidad al agua (L/m ² hbar) (25°C)	15,9	11,2	
Angulo de Contacto(°)	55,0	42,5	
PMC (Da)	300	200	
Rugosidad media (nm) (5 µm x 5 µm)	21,9	63,2	
Resistencia a la temperatura (°C)	45	35	
Intervalo de pH	3-10	4-11	
Rechazo Salino (%)	CaCl ₂	43	95
	NaCl	40	85
	pH 4	5,1	3,7
Potencial Zeta (mV)	pH 6	-19,4	-17,8
	pH 8	-24,7	-27,3

Aunque, según el fabricante, ambas membranas pueden ser catalogadas como membranas compuestas de película fina (TFC) de poliamida soportadas sobre una capa porosa de polisulfona, son muchos los autores que diferencian la composición química de la capa activa de las mismas. En el caso de la NF 90 se ha indicado que se trata de una membrana de poliamida de estructura cruzada, mientras que la NF 270 se distingue como una membrana de polipiperazina-amida [Lin, 2007]. Además de las citadas anteriormente, son muchas las diferencias que se aprecian en el funcionamiento de estas membranas.

Las membranas de Ósmosis Inversa seleccionadas han sido la TFC HR (Thin Film Composite-High Rejection) de Koch Membrane Systems y la BW 30 de Dow-FilmTec. Ambas son membranas de alto rechazo aplicadas fundamentalmente en el tratamiento de agua salobre. Otra característica común es la composición de su capa activa, ya que son membranas compuestas de película fina de poliamida. No obstante, la membrana TFC HR es más resistente a los fenómenos de ensuciamiento que la BW 30. En la tabla 4.6 se recogen algunas de las propiedades más significativas del funcionamiento de las mismas.

Tabla 4.6. Propiedades de las membranas de nanofiltración seleccionadas

Membrana	TFC HR	BW 30
Permeabilidad al agua (L/m ² hbar) (25°C)	2,9	2,2
Angulo de Contacto(°)	35	62
PMC (Da)	N/A	N/A
Rugosidad media ^a (nm) (1µm x 1µm)	44	93
Resistencia a la temperatura (°C)	45	45
Rango de pH	4-11	2-11
Rechazo Salino (%)	NaCl 99,5	99,0
Potencial Zeta (mV)	-16,3	-12,8

N/A: No aplicable

4.3 Instalaciones experimentales

4.3.1 Sistema de flujo cruzado

El sistema experimental usado en este caso, se basa en la tecnología de flujo cruzado en continuo. A través de una bomba de desplazamiento positivo (HYDRA-CELL TM) se impulsa el agua, extraída del tanque, hacia el módulo de membrana. Se intercala un sistema de seguridad, constituido por dos válvulas, una del tipo todo o nada (t/n) y otra de seguridad tarada a 42 bar.

La presión de trabajo máxima del sistema es de 48 bar. A través de la válvula de t/n podemos verter inicialmente el contenido de agua retenido por la bomba. Seguidamente, se coloca una válvula de regulación que permite controlar el caudal de alimentación del sistema. Tanto a la entrada como a la salida del módulo se sitúan dos indicadores de presión (manómetros). A través de la válvula de regulación situada a la salida del módulo, se fija la presión de trabajo.

El contenido de agua rechazado por la membrana se hace pasar por un sistema de enfriamiento, constituido por un Criostato (Termostato Refrigerado RP 1840 SERIE MASTER), acoplado a una sonda de temperatura sumergida en el tanque de alimentación, que regula la temperatura. A ambos lados del sistema de enfriamiento se mide el caudal del concentrado por un Caudalímetro (Mc Millan S111) y un Reostato (Liquatec PMF-0202), respectivamente. Tanto el concentrado como el volumen de agua que logra atravesar la membrana (permeado) se devuelven al tanque de alimentación (recirculación). Existen tres tomas de muestra para retirar los volúmenes de alimento, concentrado y permeado. El pH y la conductividad de estas muestras se miden a través de dos electrodos conectados a un multímetro MM40. El volumen del tanque de alimentación es de 10 L, mientras que el volumen de las muestras de permeado varía, según el método de análisis a aplicar, entre 5 y 10 ml. En ningún caso se sobrepasa el 1% del volumen inicial de la disolución, con vistas a mantener constante la concentración de alimentación.

En cuanto al módulo de membrana, las principales características operacionales del mismo se resumen en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Factores de operación del módulo de membrana

Propiedad	Rango
Área efectiva	0,0140 m ²
Capacidad Volumétrica	0,7E-04 m ³
Presión máxima	69 bar
Temperatura máxima	450,15 K
Juntas tóricas	Viton
Rango de pH	Según membrana
Velocidad de flujo	Variable

Un esquema general del mismo, así como sus componentes fundamentales se muestran en la figura 4.1.

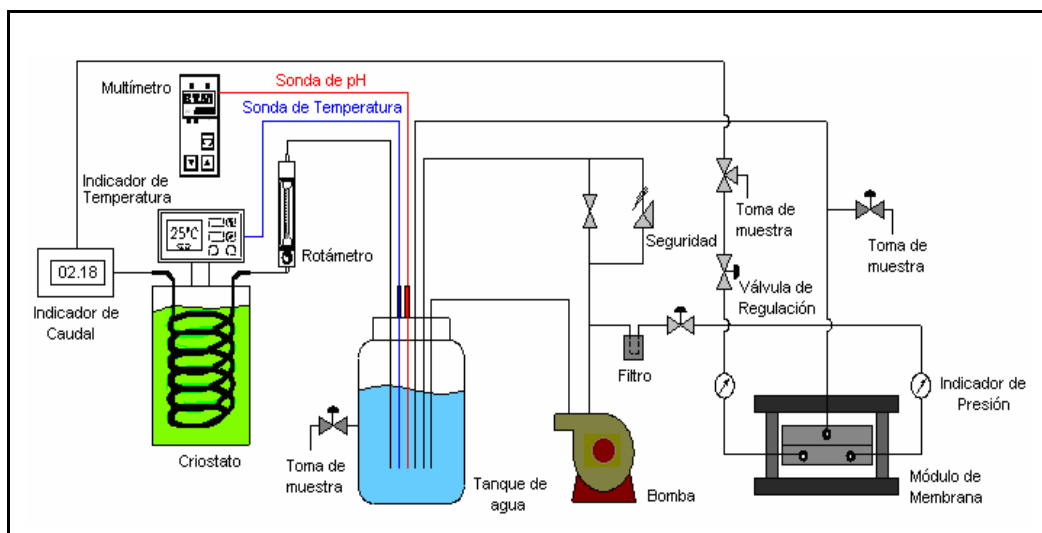


Figura 4.1 Esquema del sistema de filtración

Tal y como se representa en la figura 4.1, cada módulo consta de una celda de membrana (izquierda) y de un pistón (derecha). Dentro de la celda, la membrana se sitúa de forma que la capa activa esté en contacto con la disolución de aporte. Antes de la capa activa se colocan las calzas y el espaciador o malla distribuidora. La función de las calzas

consiste en variar el volumen de la celda, consiguiendo aumentar la velocidad de flujo que fluye sobre la superficie de la membrana. La malla está provista de canales de distribución que garantizan la homogeneidad de la disolución de aporte.

Detrás de la membrana se sitúa el colector que concentra el permeado hacia la salida. Este tipo de instalación intenta semejarse a la configuración de un módulo de membrana en espiral, de fabricación industrial.

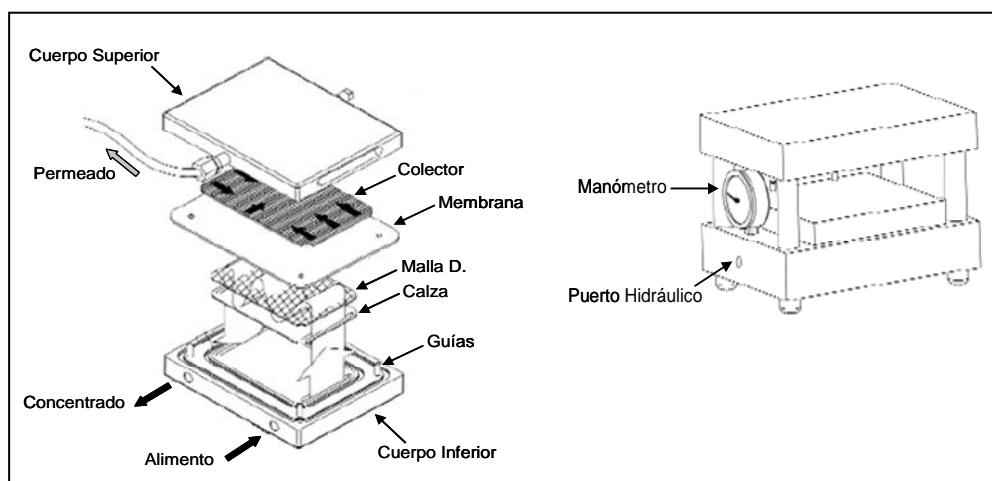


Figura 4.2. Componentes del módulo de membrana

Las pruebas realizadas en la empresa Genesys S.A. al inicio de esta investigación, se desarrollaron en un sistema experimental similar al descrito, con la distinción de poseer una mayor superficie efectiva de membrana.

4.3.2 Sistema de flujo lineal y adsorción

Los sistemas de filtración de flujo lineal, aunque distan significativamente de las configuraciones habituales de los módulos de membranas industriales, razón por la cual se subestima su aportación práctica, son comúnmente utilizados en la caracterización de membranas [See Toh, 2007].

Para el estudio de la influencia de la adsorción en el rechazo de solutos orgánicos de bajo peso molecular, se desarrolló una instalación experimental que nos permitiera obtener, además de los valores de

retención, las isotermas de equilibrio en un mismo sistema experimental. Una representación esquemática de este sistema se muestra en la figura 4.3.

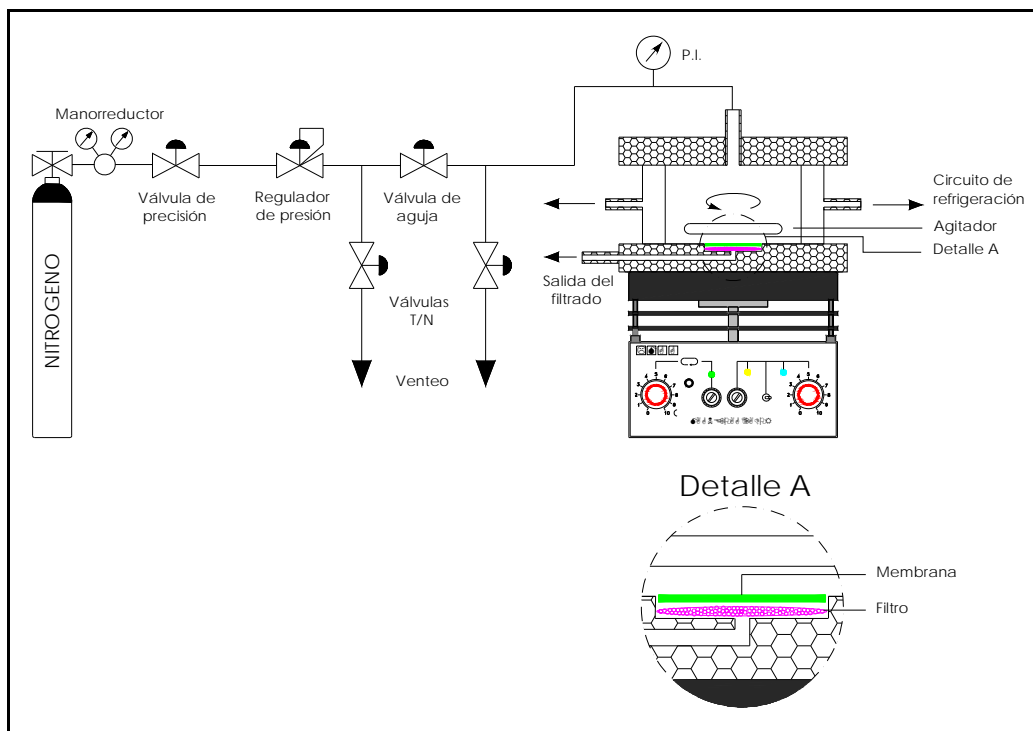


Figura 4.3. Esquema general del sistema de flujo lineal. Detalle del área de membrana

El sistema dispone de una celda de alta presión diseñada para la realización de estos experimentos. Consta de dos partes superiores cilíndricas, unidas mediante 6 tornillos de presión y una base circular, también cilíndrica, todas hechas de Hasteloy C -276, para evitar posibles contaminaciones por corrosión. Este tipo de diseño resulta fácil de manipular y limpiar en cada ensayo. Como fuerza impulsora de presión, en los estudios de filtración, se utilizó gas nitrógeno por sus propiedades inertes. Fue necesario instalar un sistema de válvulas reguladoras de presión, debido a las pérdidas de carga de presión que se producen en el permeado. A través de una placa agitadora (Bunsen MC8) y de un núcleo magnético instalado en el interior de la celda de alta presión, se mantenía en agitación continua (600 rpm) el sistema, con el fin de garantizar la homogeneidad de la disolución en contacto con la membrana.

Como soporte a la membrana se situó un filtro de Inox (SS-316), que garantizaba el paso del permeado por sus poros. En la figura 4.4 se muestran dos fotografías tomadas a la celda



Figura 4.4. Imágenes de la planta de flujo lineal/adsorción

Para la obtención de las isothermas de adsorción, el filtro era sustituido por una pieza compacta circular de teflón. Algunas de las propiedades más significativas de la celda de alta presión se resumen en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Principales características de la celda de alta presión

Propiedad	Medida
Área efectiva	0,20E-2 m ²
Capacidad Volumétrica	0,15E-03 m ³
Presión máxima	100 bar
Temperatura máxima	373,15 K

4.4 Procedimientos experimentales

4.4.1 Preparación de las disoluciones de estudio

Todas las disoluciones acuosas empleadas fueron preparadas a partir de agua Milli-Q, con las siguientes especificaciones:

- ❖ Resistividad a 25°C: 18,2 MΩ·cm
- ❖ Carbono Orgánico Total (COT): 5-10 ppb
- ❖ Tamaño de partículas > 0,22 μm : < 1

Debido a la solubilidad de los reactivos usados, en ningún caso fue necesario aplicar, además de la agitación, algún procedimiento adicional en la preparación de las disoluciones. La concentración de las mismas varió, según la aplicación a desarrollar, en un intervalo de 20 – 2000 mg/L.

4.4.2 Pretratamiento de las membranas

Como se ha comentado previamente en el capítulo introductorio, el uso de membranas de alta presión requiere de un tratamiento previo a su utilización. Inicialmente, las membranas deben ser lavadas hasta retirar de su superficie una capa de gel protectora, que recubre a las mismas, según recomendaciones del fabricante. Para esto, se sumergen en agua Milli-Q las membranas 24 horas antes de ser usadas. De esta forma se garantiza, además, una hidratación adecuada de las mismas.

En segundo lugar, se compacta la membrana sometiéndola durante 1 h aproximadamente, a una presión de 20 bar, con una disolución de agua Milli-Q. En el transcurso de este tiempo se realizan mediciones de flujo de permeado, hasta observar un régimen estacionario en el mismo (figura 4.5). De esta forma se evitan futuras variaciones (no deseadas) en la configuración de la membrana [Robinson, 2004].

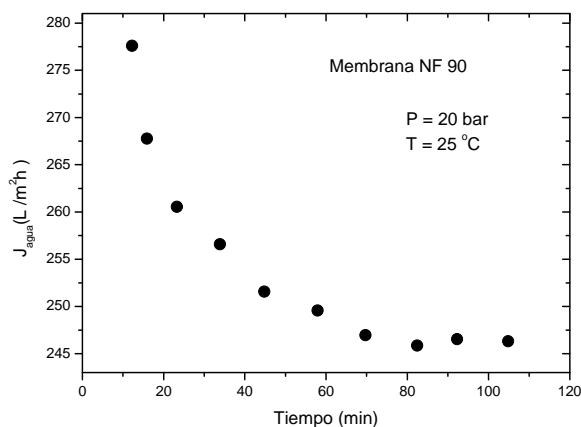


Figura 4.5. Compactación de una membrana NF 90

4.4.3 Puesta a punto de las membranas

Los fabricantes de membrana de alta presión, divulgan cifras estándares de flujo y rechazo. A determinados valores de presión y temperatura, se usan disoluciones salinas modelos como NaCl y MgSO₄, con el fin de examinar el funcionamiento de las membranas. Justamente, la puesta a punto de las membranas radica en la determinación de los niveles de rechazo y flujo de las mismas para dichas disoluciones.

En caso de que alguna membrana no cumpliera los parámetros establecidos por los fabricantes, no era posible su uso dentro del marco de esta investigación. En la tabla 4.9 se muestra un ejemplo de la puesta a punto de la membrana.

Lo primero que se realiza es la purga del sistema experimental. Se retira el contenido de agua que puede estar atrapado en el volumen del sistema, para evitar una dilución no deseada de la disolución de aporte. Una vez comprobada que la concentración del alimento coincide con la concentración inicial de la disolución preparada, se pone el sistema en recirculación.

Las medidas de caudal se realizan por pesada del volumen de permeado recogido en un intervalo de tiempo de 1 minuto, $Q(\text{ml}/\text{min})$. Considerando el área de la membrana, el caudal se transforma en flujo, $J(\text{L}/\text{m}^2\text{h})$. Se realizan tantas medidas cuantas sean necesarias hasta que la membrana exhiba valores de flujo y rechazo similares a los recomendados por el fabricante. El rechazo experimentado por la

membrana se determina a partir de la medida de las conductividades eléctricas (Multímetro MM 40 CRISON) del concentrado y el permeado

Tabla 4.9. Comparativa de los valores aportados por el fabricante y los calculados para la puesta a punto de una membrana TFC HR

SPECIFICATIONS	Part Numbers	Model	Permeate Flow		Chloride Rejection	Membrane Area		Feed Spacer
			gpd	(m ³ /d)	percent	ft ²	(m ²)	mil (mm)
	8882200	8822 HR-365	10,300	(40.0)	99.5	365	(33.9)	31 (0.8)
	8882202	8822 HR-400	11,200	(42.4)	99.5	400	(37.2)	28 (0.7)
	8883205	8832 HR-575 Magnum®	15,000	(56.8)	99.5	575	(53.4)	31 (0.8)
	8982200	9822 HR-400	10,500	(39.7)	99.5	400	(37.2)	31 (0.8)

Test Conditions: 2,000 mg/l NaCl solution at 225 psi (1,550 kPa) applied pressure, 15% recovery (20% recovery for Magnum® elements) 77° (25°C) and pH 7.5

Membrana OI : TFC HR Koch Membrane Systems

Disolución Salina: NaCl		Concent.: 2000 mg/L		Presión: 15,2 bar	
Tiempo (min)	Q (ml/min)	J (L/m ² h)	C _c (mS/cm)	C _p (μS/cm)	R(%)
15	12,86	55,17	3,74	20,40	99,46
30	12,93	55,46	3,72	17,10	99,54
45	13,17	56,49	3,68	16,50	99,55
60	13,19	56,58	3,67	16,25	99,56
90	13,08	56,08	3,65	16,64	99,54

En caso de no alcanzar las cuotas de permeado exigidas, se hace circular por la membrana una disolución alcalina (NaOH) a pH 11 durante 1h, con la consiguiente limpieza posterior con agua Milli-Q.

4.4.4 Determinación del flujo de permeado de las membranas

A través de la salida de permeado, situada en la parte superior del módulo de membrana, y mediante un tubo de teflón, inocuo químicamente, se recogen muestras de permeado en una probeta de 50 ml para las muestras de agua, o en viales de vidrio de 30 ml para el caso de disoluciones de estudio. El volumen de líquido se toma en un intervalo de tiempo de 1 minuto, y se pesa en una balanza analítica (Kern, ABS) anteriormente tarada, con vistas a determinar el caudal de permeado Q en unidades de ml/min.

Para cada medida se realizan dos o tres réplicas con el fin de garantizar la veracidad de la misma. Se separa el volumen de permeado necesario para el análisis y el resto se devuelve al tanque de alimentación. Una vez calculado el caudal de permeado, se realiza el cambio de unidades volumétricas a L/h. Seguidamente se divide por el área de la membrana 0,14 m², hasta obtener el valor del flujo de permeado J (L/m²h).

4.4.5 Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas

Uno de los parámetros más importantes en la caracterización del transporte de las membranas es precisamente el coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) de las mismas, nombrado en algunos textos como resistencia hidráulica de la membrana. La determinación del mismo se realiza a partir de la ecuación del flujo:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (4.1)$$

En ausencia de soluto, la presión osmótica es nula, por lo que la ecuación 3.2 adquiere la forma:

$$J_{agua} = L_p \Delta P \quad (4.2)$$

Variando la presión de trabajo del sistema, según los intervalos de presión característicos para cada membrana, se calcula el flujo de agua en cada caso. Se representan gráficamente los valores de presión transmembrana vs. flujo, y a través de la regresión lineal de la misma, se determina el valor de la pendiente de la recta. Según la ecuación 4.2, el valor de la pendiente corresponde al coeficiente de permeabilidad al agua de la membrana.

4.4.6 Determinación del rechazo de solutos orgánicos

Influencia del tiempo de operación

Como relatamos en el Capítulo I, en el funcionamiento de membranas de alta presión es importante tener en cuenta los distintos factores que pueden provocar una disminución en el flujo de permeado, así como posibles alteraciones en la retención de solutos orgánicos. Estos cambios en el funcionamiento de la membrana se asocian a fenómenos de concentración por polarización o ensuciamiento, que comúnmente son tratados considerando el funcionamiento temporal de la membrana.

Con vistas a estudiar la dependencia temporal del flujo de permeado y del rechazo por parte de la membrana de los solutos de interés, se miden ambos parámetros a temperatura constante de 25°C y a la presión característica según el tipo de membrana a tratar. En la primera hora se realizan medidas a intervalos de tiempo de 15 min, y a continuación, cada media hora.

Influencia de la presión

Para el estudio de la influencia de la presión de trabajo sobre el funcionamiento de las membranas, es imprescindible considerar el intervalo de presiones que aconsejan los fabricantes para cada membrana, con vistas a alcanzar la mayor productividad del proceso.

En el caso de membranas de nanofiltración, se distingue el valor de 70 psi (4,8 bar) como presión característica de operación. Por este motivo el intervalo que se propone va desde 40 hasta 220 psi, a intervalos de 20 psi. La razón por la cual se trabaja a valores de presión superiores a los de su presión característica (70 psi), es la de tener una referencia comparativa respecto a las membranas de ósmosis inversa, que necesitan para su funcionamiento el uso de presiones más elevadas. En cuanto a las membranas de ósmosis, la presión característica es de 225 psi (15,5 bar), por lo que el intervalo se amplía hasta los 320 psi, sólo que en este caso a intervalos de 40 psi. Tanto para membranas de nanofiltración como de ósmosis inversa las medidas se realizan cada de 30 min, una vez alcanzado el estado estacionario.

Influencia de la temperatura

La permeabilidad de las membranas manifiesta una considerable dependencia con la temperatura del sistema, determinada por la variación de la viscosidad del agua en la permeación. Por esta razón los valores más favorables de permeación pueden alcanzarse a temperaturas altas. Es útil referir el flujo de permeado o el rechazo de la membrana a la temperatura de trabajo. En nuestro caso, con la ayuda de un termostato se lograba fijar la temperatura de operación en un rango de 20 a 40°C. Las medidas se tomaban 30 min después de hacer alcanzado el sistema el estado estacionario.

Influencia del pH de la disolución de aporte

Para estudiar la dependencia con el pH que manifiesta el rechazo de solutos orgánicos por membranas de nanofiltración y ósmosis inversa se usan dos disoluciones de NaOH y HNO₃, en los intervalos de pH alcalino y ácido, respectivamente.

Con la intención de no alterar la concentración de soluto en la disolución, se preparan disoluciones muy concentradas, que sólo requieran la adición de pequeños volúmenes (< 5 ml), para el ajuste del pH. Una vez que el pH de la disolución de aporte ofrece una lectura estable de su valor en el multímetro, se realiza la medida pertinente al cabo de 30 min.

4.4.7 Determinación del rechazo salino

El rechazo de sales se determina, mediante la ecuación 4.3, donde los valores de las concentraciones de permeado y concentrado se proponen en función de las conductividades eléctricas de las muestras. Una vez alcanzado el régimen estacionario por el sistema, se toman medidas cada 15 min por espacio de 1h.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_c} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

4.4.8 Limpieza de las membranas

Durante los procesos de filtración el ensuciamiento de la membrana es un fenómeno inevitable, incluso con un pretratamiento suficientemente robusto desde el punto de vista operacional. El tipo y la magnitud del ensuciamiento dependen de muchos factores, tales como la calidad del agua, tipo de membrana, diseño y parámetros de operación [Minh, 1998].

Entre los métodos más comunes de limpieza que se utilizan en membranas de alta presión destacan: el contraflujo con agua desionizada, el flujo de aire a alta presión y la limpieza química [Al-Amoudi, 2007]. Según los requerimientos de nuestro sistema experimental el método idóneo es la limpieza química, cuya eficiencia depende fundamentalmente del pH de la disolución de aporte y en

consecuencia de la concentración del agente químico usado. Otros factores como la temperatura, el tiempo de contacto de la membrana con la disolución de limpieza, la velocidad de flujo y la presión, resultan también importantes en la eficacia de la limpieza química.

La acción del agente químico se traduce en la retirada de la superficie de la membrana de la llamada, en nuestro caso, “suciedad orgánica”. La misma está formada por la deposición o adherencia de algunos de los solutos orgánicos tratados, a través de cambios en la morfología de estos compuestos o alterando químicamente la superficie de la capa de ensuciamiento [Weiss, 2003].

En general, existen cinco categorías comunes dentro de los agentes químicos de limpieza: alcalinos, ácidos, quelantes, tensoactivos y enzimas [Mohammadi, 2003; Al-Amoudi, 2007]. Los productos de limpieza comerciales son, usualmente, mezclas de estos compuestos aunque la composición específica de los mismos, por lo general se desconoce. Este hecho imposibilita, en muchos casos, reconocer el mecanismo de interacción sobre el que descansa la acción recuperadora del funcionamiento de la membrana, es decir, la limpieza.

La acción secuencial de agentes alcalinos, ácidos y quelantes (NaOH y EDTA) permite disolver las incrustaciones presentes en la superficie de la membrana, así como eliminar los depósitos orgánicos presentes [Li, 2004].

En nuestro caso, se fueron probando diferentes métodos de limpieza hasta considerar que la secuencia: agua-alcalina-ácida-alcalina, era la distribución de disoluciones de limpieza que mayores recuperaciones del flujo mostraba (figura 4.6).

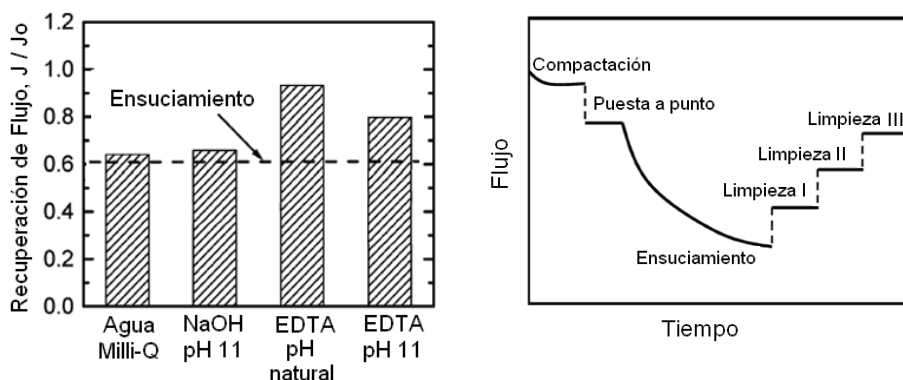


Figura 4.6. Recuperación del flujo de permeado del agua J en relación al flujo inicial J_0 , según los diferentes agentes químicos

Bajo la asesoría de la empresa Genesys S.A. se eligió un protocolo de limpieza que consta de los siguientes pasos:

- ❖ Preparación de la disolución limpiadora (5L) a 20-25°C
- ❖ Circulación de un 20% de la disolución a través de la membrana y vertido.
- ❖ Recirculación y remojo en intervalos de 15 minutos del resto de la disolución durante un total de 90 minutos.
- ❖ Vertido de la disolución y lavado de las membranas con agua destilada.

En caso de que la membrana tratada no alcanzase el 90% de su flujo inicial (J_0), era reemplazada por una muestra nueva (virgen). En la figura 4.6 se describe comportamiento del flujo de permeado durante cada proceso de tratamiento.

4.5 Determinación de las isotermas de adsorción

Un día antes de poner en contacto las muestras con la disolución de estudio, las membranas son sumergidas en agua Mili-Q con la finalidad de retirar de su superficie la capa protectora, y garantizar una buena hidratación de las mismas. Pasadas las 24 h se coloca la muestra de membrana en la cara superior del cilindro inferior de la celda de flujo lineal, y se sujeta con un anillo de teflón de radio interior de 5 cm. La cara posterior del cilindro se cierra con una pieza circular de teflón, que evita la pérdida de cualquier volumen de disolución que haya podido atravesar la membrana. Una vez acoplado y ajustado el cuerpo (cilindro) superior de la celda, mediante 6 tornillos de acero inoxidable, se rellena el sistema con una bureta hasta 100 ml. Se cierra entonces el sistema con un tapón de rosca, también de INOX. Se recogen 50 ml de la disolución inicial y se conservan aproximadamente a la misma temperatura que la disolución en contacto con la membrana.

Una vez listo el sistema de adsorción, se coloca la celda sobre la placa agitadora, y se ajusta la velocidad de rotación a 600 rpm. Para garantizar la saturación de la membrana y estar en condiciones de afirmar que el sistema disolución-membrana ha alcanzado el equilibrio, se deja durante 24 h la disolución de estudio con la misma. Una vez transcurrido este tiempo se extraen 25 ml de la concentración de equilibrio para su análisis.

A través de la ecuación 4.4, se determina el número de moles por unidad de área adsorbidos por la membrana.

$$Q = \frac{[(C_i - C_{eq}) - (C_i - C_b)] * V}{A} \quad (4.4)$$

Donde: C_i y C_{eq} , son la concentraciones inicial y de equilibrio, respectivamente, V es el volumen de disolución que se añade y A es el área de la membrana. C_b es un blanco calculado previamente, teniendo en cuenta las posibles pérdidas por adsorción que se pueda producir en las paredes del recipiente.

Para la determinación del este blanco se simularon las condiciones de los experimentos, sin membrana, midiendo la concentración de las disoluciones al inicio y al final de cada uno de los ensayos.

Para el estudio del comportamiento de la adsorción de diferentes compuestos sobre la membrana NF 90, se prepararon distintas disoluciones del fenol y algunos de sus derivados, todas ellas a 100 mg/L, con el fin de estudiar la relación de la adsorción con algunas de las propiedades fisico-químicas de los compuestos seleccionados para este estudio. Para la determinación de las isotermas de adsorción se prepararon disoluciones en un intervalo de concentración de 20 a 800 mg/L aproximadamente, dependiendo del compuesto estudiado.

4.6 Métodos instrumentales de análisis

4.6.1 Espectroscopía de absorción molecular ultravioleta-visible

La absorción de radiación ultravioleta o visible produce, generalmente, la excitación de los electrones de enlace. Como consecuencia, los máximos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de las especies moleculares en estudio [Skoog, 2001]. Este tipo de espectroscopía es válida de un lado, para la identificación de grupos funcionales en una molécula y de otro, para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

Los espectros ultravioleta de los compuestos orgánicos se caracterizan por tres grupos de bandas, relacionadas con tres “tipos” básicos de electrones. Los que están involucrados en orbitales moleculares σ (sigma) (enlaces sencillos C-C), en orbitales moleculares π (pi) (enlace doble C=C) y los electrones no compartidos.

En el caso de los compuestos aromáticos se producen transiciones electrónicas desde el orbital enlazante π hasta el orbital antienlazante π^* y desde el orbital de electrones no enlazados n hasta el orbital antienlazante π^* . Son las transiciones más importantes ya que las energías requeridas caen plenamente dentro de la región UV (200-400 nm). Ambas requieren de grupos que suministren orbitales π , como es el caso del anillo aromático. Dichas bandas se ven afectadas por la sustitución de diferentes grupos funcionales en la estructura del anillo.

Para la determinación de las concentraciones de las muestras de estudio, se registraba inicialmente el espectro en la zona de UV cercano con el fin de determinar la longitud de onda de máxima absorbancia, como se aprecia en la figura 4.8 para el caso del fenol.

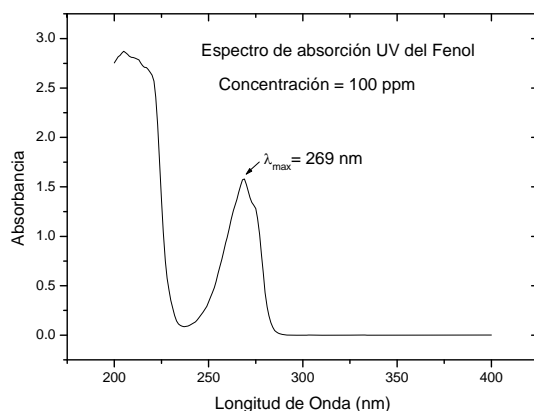


Figura 4.8. Identificación del máximo de absorbancia para una concentración de fenol de 100 ppm

Una vez determinada la longitud de onda característica para el compuesto en cuestión, se calcula la recta de calibración a través de una regresión lineal de las medidas experimentales de absorbancia obtenidas, para muestras de concentración conocidas (figura 4.9). El número de muestras en todos los casos fue igual o mayor que diez.

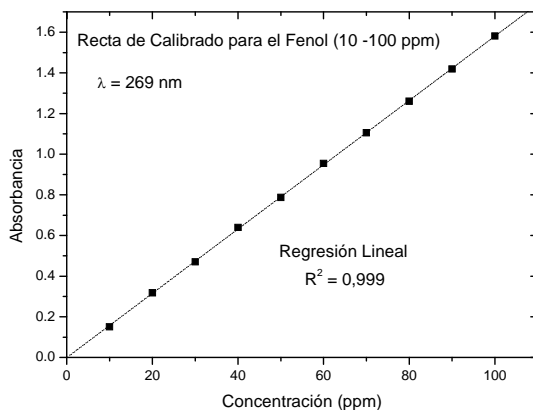


Figura 4.9 Obtención de la recta de calibración para un intervalo de concentración del fenol

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de UV-Vis (Varian Cary-500) con barrido hasta el infrarrojo cercano (NIR). El mismo permite relizar análisis tanto en muestras líquidas como sólidas.

4.6.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC) es una técnica analítica de separación de solutos, basada en la velocidad de desplazamiento diferencial de los mismos, que se establece al ser arrastrados por una fase móvil (líquida) a través de un lecho cromatográfico, que contiene la fase estacionaria (sólida). En general esta técnica opera a presiones relativamente elevadas, para forzar el paso del disolvente por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución [Knox, 1989].

El equipo utilizado ha sido un sistema modular de la marca Varian, modelo Pro Star 320 Delivery Module, constituido por una bomba de pistón sencillo acoplada a un sistema de amortiguación de pulso. SE ha empleado una columna cromatográfica Varian C-18 (sílice-octadecilo) como fase estacionaria y una mezcla de agua-ácido fosfórico a pH = 2,7 como fase móvil, con un caudal de 0,5 ml/min hasta los 12 minutos, y de 1 ml/min hasta los 45 minutos de tiempo total.

Se inyectan las muestras en la columna, y en su interior se produce la separación de los posibles componentes, reflejándose el resultado del análisis en un cromatograma que recoge las diferentes señales (picos cromatográficos) correspondientes a cada uno de los solutos presentes en la muestra de estudio.

Primeramente, se debe proceder a la identificación de cada una de las señales presentes en el cromatograma, según la especie química que representa. Para esto, se debe contar con un banco de datos asociados a los compuestos a tratar, es decir, conocer sus tiempos de retención y poseer un calibrado de los mismos. La manera de obtener esta base de datos es inyectar cada compuesto puro, para saber su tiempo de retención, y con concentraciones conocidas, relacionar el área de pico obtenida con la concentración del compuesto. El procedimiento usado para la determinación de la correspondiente recta de calibración, debe ser idéntico al que se emplee en el cálculo de las áreas desconocidas. De esta manera se puede proceder a la identificación total de los picos como se aprecia en la figura 4.10.

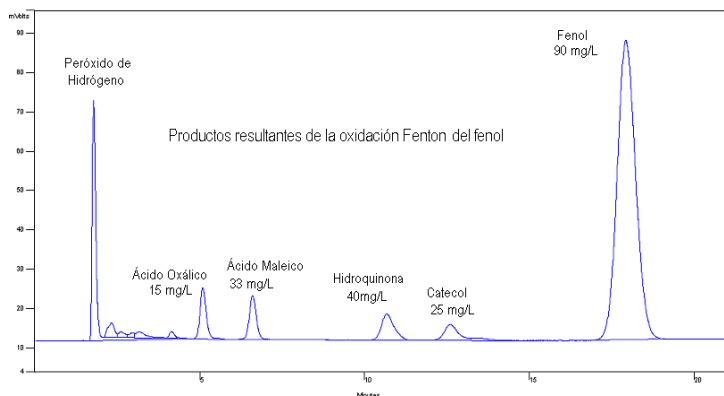


Figura 4.10. Cromatograma típico de los compuestos derivados de la oxidación del fenol.

4.6.3 Determinación de la cantidad de carbono total (TOC)

El contenido de carbono orgánico total (COT) de una muestra proporciona una medida de la eficacia del proceso, en términos de eliminación total de compuestos orgánicos contaminantes.

El fundamento de la técnica empleada es la oxidación por combustión catalítica de los compuestos orgánicos presentes y detección por infrarrojo no dispersivo del CO_2 producido [Hendricks, 2007]. Para la medición de carbono total, el gas portador (aire ultrapuro, 99,99%) fluye a 150 mL/min, a través del tubo de combustión relleno con catalizador y a una temperatura de 680° C. La muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción donde se encuentra un catalizador de platino, y cuando la muestra entra en el tubo, todo el carbono (orgánico e inorgánico) es oxidado a dióxido de carbono, mientras que el agua se vaporiza. El gas que contiene los productos de la combustión, fluye hasta la celda del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) que mide el contenido de CO_2 .

La señal (analógica) de salida del NDIR se presenta en forma de picos. Las áreas de los picos (proporcionales a las concentraciones de carbono) son medidas y procesadas por la unidad de procesamiento de datos. Para la calibración se utilizan disoluciones de patrones de concentración de carbono conocida. El carbono total es la suma de COT (carbono orgánico total) más CI (carbono inorgánico).

La concentración de carbono orgánico total (COT) presente en las muestras estudiadas, se realizó mediante un equipo Shimadzu-V, con un muestreador automático de 68 posiciones.

4.6.4 Espectroscopía ATR-FTIR

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la muestra. La zona de radiación infrarroja abarca radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm ($50\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$). La radiación más empleada en la práctica es la correspondiente al infrarrojo medio, entre 2 y 20 mm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) que es la de mayor interés en el análisis de compuestos orgánicos. Esta técnica aporta información relacionada con las vibraciones características de conjuntos de átomos ya que la frecuencia de la radiación infrarroja es del mismo rango que la frecuencia de las vibraciones moleculares. La frecuencia de vibración depende de la naturaleza química de los átomos implicados en la vibración y del tipo de vibración [Ortega, 1982].

La cantidad de radiación absorbida se mide como el porcentaje de transmitancia o de absorbancia. Teniendo en cuenta que cada molécula o grupo funcional tiene una o varias absorciones características a longitudes de onda determinadas, a partir del espectro podremos identificar los grupos funcionales de cada muestra.

Dentro de la espectroscopía IR es posible también obtener espectros por reflexión. Se pueden distinguir dos formas generales de adquirir el espectro: reflectancia difusa y reflectancia total atenuada. En nuestro caso hemos utilizado la Reflectancia Total Atenuada (ATR), la cual puede describirse de la siguiente forma: cuando la radiación IR incide sobre un cristal plano de alto índice de refracción es totalmente reflejada. Si el cristal se pone en contacto con un material que absorbe la radiación, esta penetra en la muestra y la intensidad de la radiación reflejada por el cristal disminuye para aquellas longitudes de onda en las que la muestra absorbe energía. La atenuación da lugar también a un espectro de absorción. El equipo utilizado en esta investigación ha sido un espectrómetro FT-IR Varian Excalibur 3100.

4.6.5 Medida del ángulo de contacto

Cuando una pequeña cantidad de un líquido se coloca sobre una superficie plana, la forma de la gota dependerá de su naturaleza y de las fuerzas existentes entre las dos fases. Si existe 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 en que el sólido no se humecta; por el contrario si 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. Lo mismo ocurre para el caso de una membrana sobre la que se aplica una gota de agua, adquiriendo esta última una forma específica según el ángulo de contacto resultante por la interacción de la fase acuosa y la superficie de la membrana (figura 4.11). La magnitud del ángulo de contacto teóricamente se encuentra en un intervalo de 0 a 180°, aunque estos valores límites prácticamente no se alcanzan. Ante una mayor afinidad entre la gota de agua y la superficie de la membrana, el grado de humectación es mayor provocando un menor ángulo de contacto. En el caso de membranas la medida del ángulo de contacto resulta útil en el estudio del grado de hidrofiliadad / hidrofobicidad que manifiestan las mismas. Las superficies hidrófilas exhiben un menor ángulo de contacto, mientras que las hidrófobas muestran valores mayores en dicha magnitud.

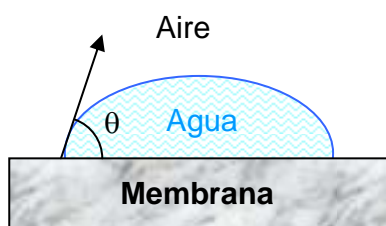


Figura 4.11. Medida de ángulo de contacto: principio físico

Las medidas de ángulo de contacto fueron desarrolladas con un equipo DSA (Drop Shape Analysis) 10 Mk2 (Krüss, Figura) en un sistema trifásico: superficie de la membrana, aire y gotas de agua de 2 μ L. Cada medida de ángulo de contacto se realizó al menos en cinco

ocasiones para diferentes zonas de la muestra, definiendo el promedio de todas las medidas como la magnitud característica de ángulo de contacto para cada muestra de membrana.

4.6.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El principio de funcionamiento de la microscopía de fuerza atómica consiste en barrer la superficie de una muestra mediante un sensor de fuerzas. Dicho sensor está formado por un conjunto fleje-punta (cantilever stylus), el cual rastrea de forma programada la superficie que se estudia. El campo de fuerzas de interacción actúa entre la superficie y el cantilever, provocando ligeras desviaciones (deflexiones) en la posición de este último, que son detectadas mediante un sistema óptico [Bining, 1986]. A través de un tubo piezoeléctrico se realiza el movimiento de la muestra, lo cual permite mantener constante el campo de fuerzas sobre la punta. De esta manera la oscilación del cantilever (constante de restitución conocida) proporciona la información topográfica. La figura 4.12 muestra esquemáticamente el método de detección que usualmente se emplea para registrar las oscilaciones del cantilever.

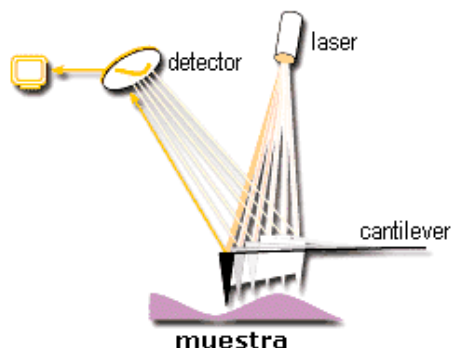


Figura 4.12. Esquema de un detector óptico de la flexión del cantilever. La alta sensibilidad de este instrumento mecano-óptico se estima del orden de los piconewtons

Un haz de luz coherente monocromática (láser) se hace incidir sobre el cantilever; la reflexión del mismo queda registrada en un fotodiodo que detecta el movimiento del haz reflejado. La lectura de salida del fotodiodo es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, controlando el movimiento de la muestra con vistas a mantener constante el campo de fuerzas presente en la interacción.

Este tipo de medida posee la ventaja respecto a otras técnicas de microscopía, de poder ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores. Además, permite trabajar en condiciones atmosféricas, exhibiendo una sensibilidad de escala nanométrica [Singh, 1998].

Entre los diferentes tipos de barrido (contacto) que existen en la actualidad se pueden distinguir principalmente dos modos dinámicos. A saber, modo de no contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) y modo de repiqueteo (del inglés "tapping mode") o de amplitud modulada (AM-AFM). En nuestro caso, fue usado el modo tapping que caracteriza al Microscopio Nanoscope IIIa (Digital Instruments) utilizado en esta investigación. Las puntas usadas fueron del tipo NSC14/AIBS con un radio de curvatura inferior a 10 nm.

Para la realización de nuestro estudio se tomaron imágenes de la superficie de las membranas a tres escalas diferentes 5x5, 3x3 1x1 μm respectivamente, con el fin de corroborar las medidas de rugosidad superficial de las muestras. La topografía de las membranas se estudia mediante la determinación de un parámetro conocido como rugosidad media (R_a) a partir de la siguiente expresión:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n [Z_i - Z_m] \quad (4.5)$$

Donde Z_m es el valor medio de las alturas de la punta en cada punto de la imagen (Z_i) respecto a la línea base de referencia [Digital Instruments, 1997].

Los parámetros más importantes con los que han sido tomadas las imágenes son:

- ❖ Ángulo de escaneo: 0°
- ❖ Diámetro de las puntas: 10 nm
- ❖ Frecuencia de escaneo: 0,5 Hz
- ❖ Puntos por línea analizados: 256
- ❖ Dirección topográfica de medida: retraza

4.6.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, ofreciendo información morfológica del material analizado. Con la misma se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como Scanning o SEM (Scanning Electron Microscopy), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque, a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras.

Para realizar un análisis en el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

En el caso de las membranas, esta técnica permite determinar la estructura superficial e interna 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.

Para el estudio de la porosidad de nuestras trazas de membranas fue utilizado un Microscopio Philips XL30 y el procesador de imágenes Scanning Probe Image Processor (SPIP).

4.7 Programa de simulación molecular Hyperchem 7.5

Es un programa que permite la simulación química, el cálculo y la visualización de diferentes propiedades moleculares. Incluye una amplia selección de métodos y modelos de mecánica cuántica y dinámica molecular, que se complementan con sofisticadas capacidades de visualización 3D y animación.

Con Hyperchem 7.5 se puede construir y modificar estructuras moleculares, convertir rápidamente los bocetos moleculares en estructuras 3D y actuar sobre toda la molécula o sobre las áreas de interés en moléculas complejas. Permite, además, simular las estructuras de diferentes especies moleculares, desde pequeñas moléculas orgánicas y complejos metálicos, hasta macromoléculas y colectivos moleculares. En la figura 4.13 se muestra, a modo de ejemplo, la estructura molecular del ácido oxálico.

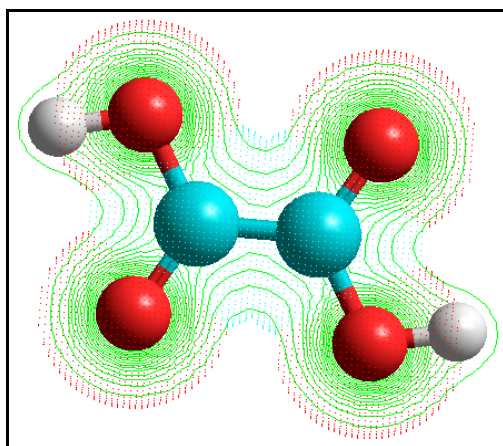


Figura 4.13. Imagen de la molécula de ácido oxálico donde se representan los átomos que la componen, así como las superficies equipotenciales que conforman la nube electrónica de la misma

Una vez construida la molécula en cuestión, se selecciona un método de cálculo para realizar la optimización geométrica (mínima energía) de la misma. A partir de la configuración más estable, se determinan las distancias de enlace con el fin de determinar las propiedades físico-químicas de interés. En el caso de la determinación del diámetro efectivo, se siguió la metodología propuesta por Van der Bruggen [1999], mediante la cual se construye una superficie cilíndrica que englobe a la

molécula en cuestión. A partir de las medidas de la altura (H) del cilindro y del diámetro de la base circular (D), se determina el diámetro efectivo molecular, a través de la ecuación que aparece en la figura 4.14.

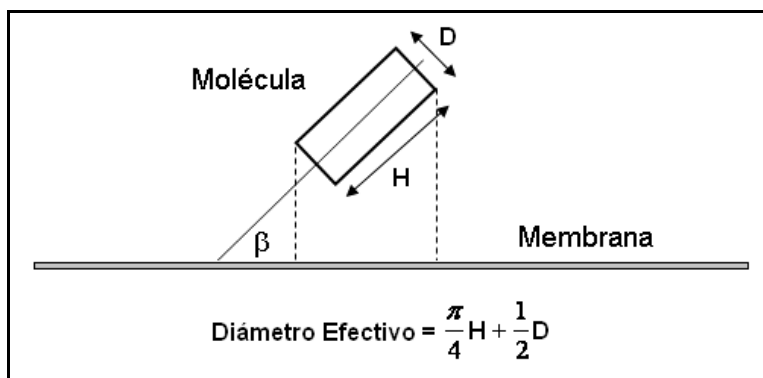


Figura 4.14. Representación de la molécula como un cilindro, proyectado sobre la membrana bajo un ángulo β

Capítulo 5

Resultados Experimentales

5.1 Caracterización físico-química de las membranas

5.1.1 Medida del ángulo de contacto

En la tabla 5.1 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
NF 270	32,4	27,2	28,5	29,3	27,8	29,0
NF 90	64,2	60,4	62,5	63,2	63,1	62,7
BW 30	72,4	72,0	71,5	76,4	68,7	72,2
TFC HR	36,2	35,3	36,1	36,1	35,0	35,7

A partir de los resultados mostrados en la tabla 5.1, se describe la siguiente secuencia en el sentido creciente de la hidrofobicidad de las membranas:

$$\text{NF 270} < \text{TFC HR} < \text{NF 90} < \text{BW 30}$$

La secuencia anterior responde al hecho de que el ángulo de contacto aumenta en correspondencia con el carácter hidrófobo de la superficie, presente en la interfase sólido-líquido. Los resultados mostrados en la tabla 5.1, aunque no coinciden totalmente con los valores aportados por los fabricantes resultan similares a los mostrados por otros autores en la bibliografía consultada [Nghiem, 2008; Pontiéa, 2008].

5.1.2. Caracterización superficial de las membranas: AFM y SEM

A continuación se muestra de manera conjunta el estudio de la rugosidad realizado a través de las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las medidas de AFM se tomaron sobre tres zonas de cada membrana. En la figura 5.1 se muestran las imágenes tomadas en un tamaño de escaneo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Los valores de rugosidad media que aparecen en la tabla 5.2 son las medidas porcentuales de los tres análisis realizados en sus respectivas zonas.

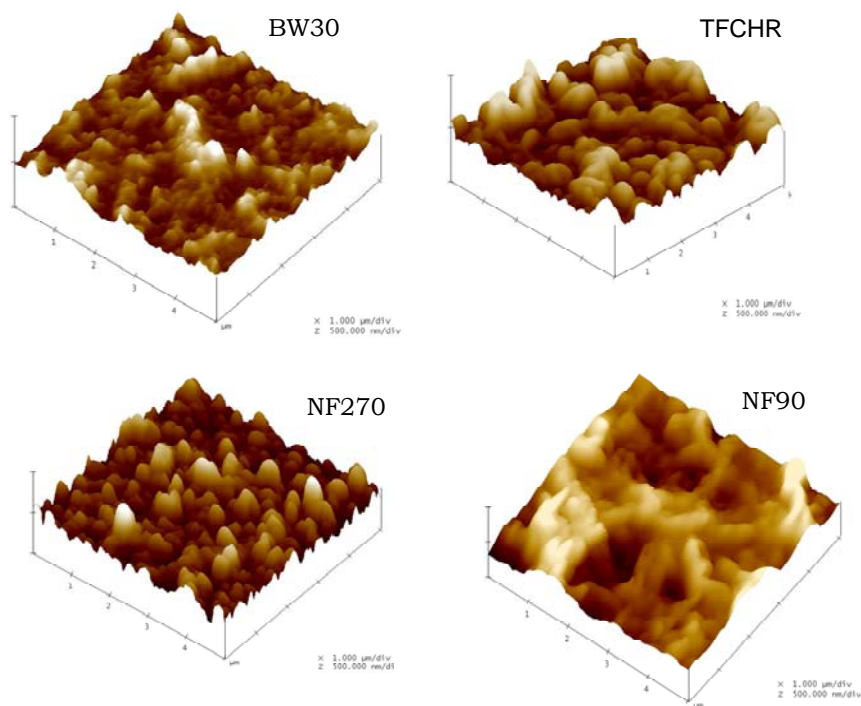


Figura 5.1. Imágenes de la superficie de las membranas tomadas por AFM (5 x 5 μm^2)

En las imágenes mostradas en la figura 5.1 la membrana NF 270 muestra la mayor “regularidad” en su superficie. La topografía de la misma está compuesta sólo por valles y picos bien definidos. Las restantes muestran superficies más irregulares.

Tabla 5.2. Medidas de la rugosidad media (R_a) de las membranas por AFM

Tamaño de escaneo (μm^2)	R_a (nm)			
	NF 270	NF 90	BW 30	TFC HR
5 x 5	49,5	64,3	59,1	51,7
3 x 3	39,2	62,8	51,6	37,9
1 x 1	30,3	48,5	47,1	34,6
Promedio	39,7	58,5	52,6	41,4

Según los valores mostrados en la tabla 5.2 la rugosidad media de las membranas crece de acuerdo al aumento del tamaño de escaneo. Este comportamiento es habitual en las medidas de rugosidad que se describen en la bibliografía [Boussu, 2006].

En orden creciente de rugosidad media fue observada la siguiente secuencia para las membranas:

NF 90 > BW 30 > TFC HR > NF 270

La secuencia anterior es opuesta al comportamiento observado para la hidrofobicidad de las membranas, a partir de las medidas de ángulo de contacto. Es decir, mientras más hidrófilas, menos rugosas. En cuanto a los valores numéricos de rugosidad, si bien no coinciden con las cifras publicadas por los fabricantes (tablas 4.5 y 4.6), cualitativamente son coherentes según la secuencia mostrada anteriormente.

Con vistas a profundizar en el estudio de la rugosidad de las membranas en la figura 5.2 se presentan imágenes de las membranas tomadas por SEM.

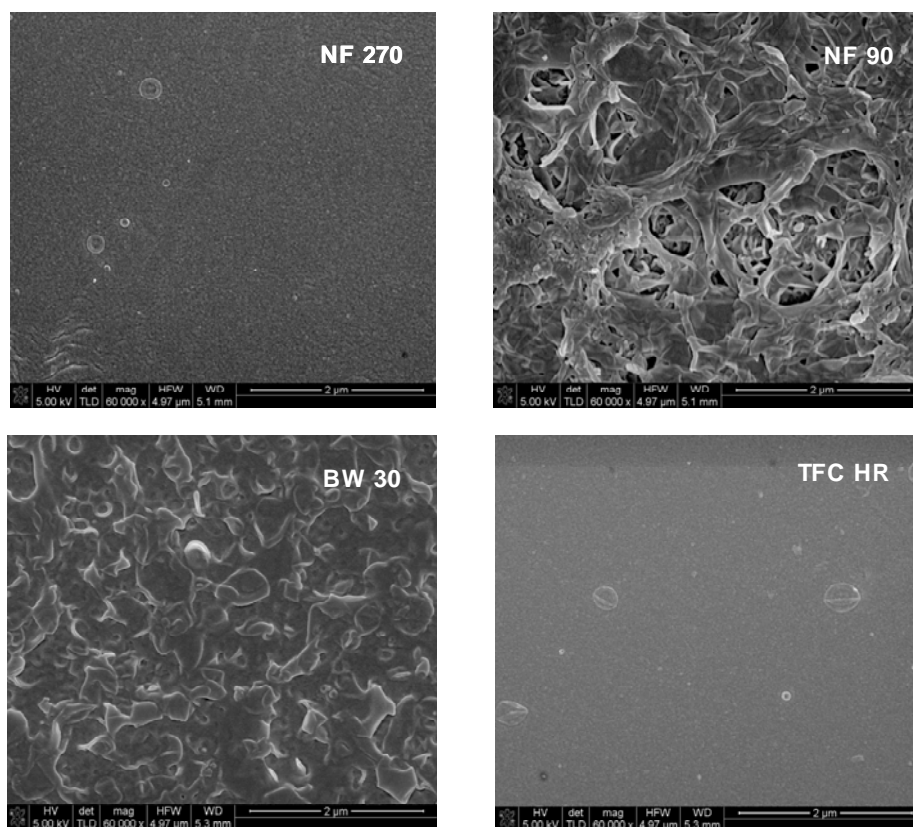


Figura 5.2. Imágenes de SEM de las membranas realizadas a un aumento de 60 000 X y una radiación de 5 kV

Las imágenes de SEM presentadas en la figura anterior, visualmente confirman las diferencias en la rugosidad de las membranas. A través del programa de procesamiento de imágenes SPIP [SPIP, 2005] se analizaron las imágenes anteriores con el fin de evaluar nuevamente la rugosidad de las membranas. En la figura 5.3 se presentan las imágenes obtenidas por este procedimiento.

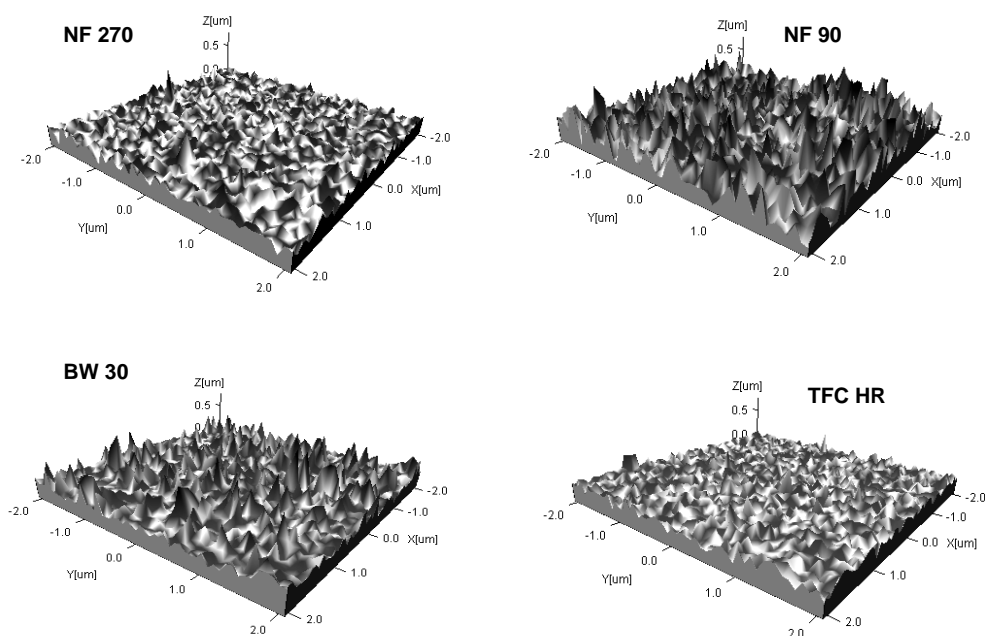


Figura 5.3. Imágenes en 3D de la superficie de las membranas obtenidas mediante el procesador SPIP a partir de fotografías SEM

En las imágenes mostradas en la figura 5.3 se aprecian claras diferencias en la topografía de las membranas seleccionadas. Anteriormente, fueron presentados los valores de rugosidad media en la tabla 5.2, según el perfil obtenido a través de las oscilaciones del cantilever en AFM. El procesamiento de las imágenes tomadas a partir de SEM proporciona también valores de rugosidad media (tabla 5.3), sólo que a diferencia del anterior los valores de rugosidad no se expresan en una dirección (densidad lineal de puntos), sino en superficie (S_a , densidad superficial).

Tabla 5.3. Medidas de la rugosidad media (S_a) de las membranas por SEM

NF 270	NF 90	BW 30	TFC HR
45,3	111,5	64,5	46,4

Las cifras que se muestran en la tabla 5.3 están en concordancia con la secuencia encontrada para la rugosidad de las membranas a través de las medidas de AFM. En este caso, la membrana NF 90 muestra una divergencia en su valor mucho mayor que el observado con anterioridad. Los resultados obtenidos a través de SEM concuerdan mucho más con los datos bibliográficos que los obtenidos mediante el uso de AFM [Boussu, 2006].

Algunos autores asocian la rugosidad superficial de las membranas con algunos parámetros de su funcionamiento. Por ejemplo, Hirose [1996] citaba que en membranas de ósmosis de inversa se apreciaba una relación lineal entre la rugosidad y el flujo de permeado de disoluciones salinas. Según este autor un aumento en la irregularidad topográfica de su capa activa se podía traducir en una mayor superficie efectiva en la membrana. Otros autores, en cambio, observaron el efecto puesto al estudiar el flujo de permeado en disoluciones coloidales. Las partículas se acumulaban preferentemente en los valles de la superficie rugosa, provocando un “bloqueo del valle”, y por ende una brusca caída en el flujo de la membrana [Elimelech, 1997].

5.1.3 Espectroscopía ATR-FTIR

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

En la figura 5.4 se muestran los espectros ATR-FTIR de las membranas NF 270, NF 90, BW 30 y TFC HR, conjuntamente con el espectro obtenido para la capa de poliéster, que sirve de soporte mecánico a la membrana. En el caso del poliéster se tomaron espectros para cada una de las membranas, siendo coincidente la topología de la misma en cada caso, hecho que nos informa de la similitud del soporte para cada una de las membranas seleccionadas.

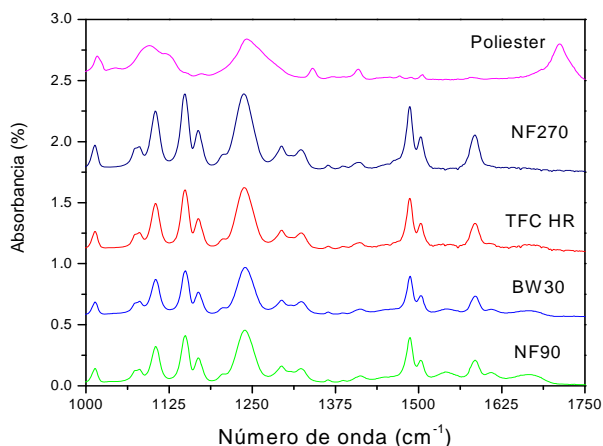


Figura 5.4. Espectros ATR-FTIR de las membranas comerciales, así como del soporte de poliéster de las mismas

Los espectros observados muestran una gran similitud entre sí, en cuanto a la distribución de los diferentes modos de vibración (bandas). Así mismo, se aprecia una evidente diferenciación respecto al espectro correspondiente a la capa de poliéster de las membranas.

La profundidad de penetración del haz en la espectroscopia ATR-FTIR suele estar alrededor de $1\ \mu\text{m}$ [Belfer, 2000]. Considerando que el espesor de la capa activa de nuestras 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.

En la figura 5.5 se muestran las estructuras químicas de las capas de polisulfona (a) y de las posibles poliamidas (b) y (c) que componen la capa activa de cada una de las membranas.

Es importante recordar que según los datos ofrecidos por los fabricantes, sólo la membrana NF 270 exhibe una composición de su capa activa diferente a las restantes. Las membranas TFC HR, BW 30 y NF 90 presentan capas activas compuestas totalmente por poliamida cruzada, para la NF 270 en cambio, su capa superior está compuesta por polipiperacina-amida [Freger, 2002]. En la figura 5.6 se presentan los espectros IR correspondientes a la polisulfona, la polipiperacina y la poliamida.

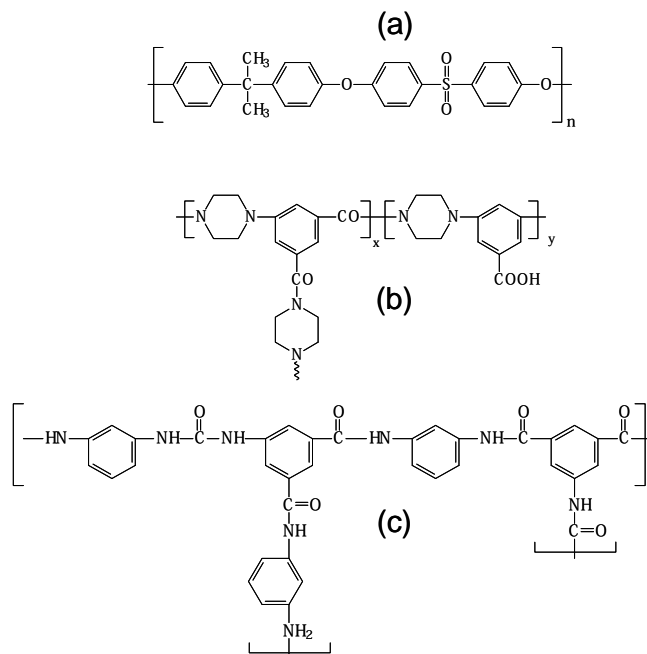


Figura 5.5. Estructura química: (a) Polisulfona (b) Polipiperacina-amida (c) Poliamida ramificada

En los espectros mostrados en la figura 5.4 se distingue la “ausencia”, o al menos, una pobre intensidad, para la membrana NF 270 respecto a las demás, en la vibraciones de frecuencias superiores a 1600 cm^{-1} , así como en la banda situada alrededor de los 1540 cm^{-1} . Esta posible “ausencia”, o al menos, pobre intensidad que muestran las bandas asociadas a la membrana NF 270 en las frecuencias antes comentadas, son coherentes con los espectros mostrados en la figura 5.6.

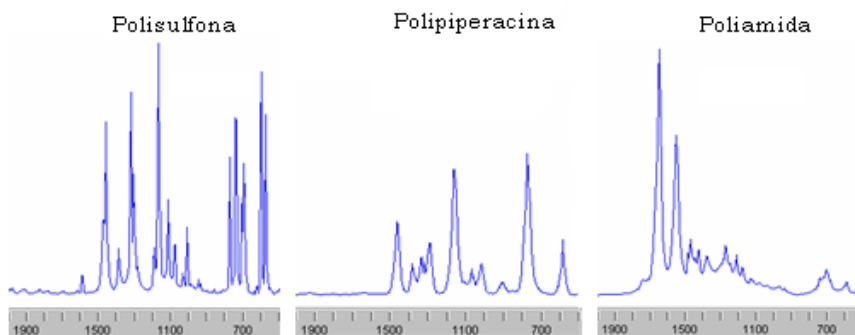


Figura 5.6. Espectros FTIR de los compuestos polisulfona, polipiperacina y poliamida

Por esta razón, se presenta en la figura 5.7 el espectro vibracional de las membranas NF 90 y NF 270 en el intervalo de frecuencia comprendido entre 1450 y 1750 cm^{-1} .

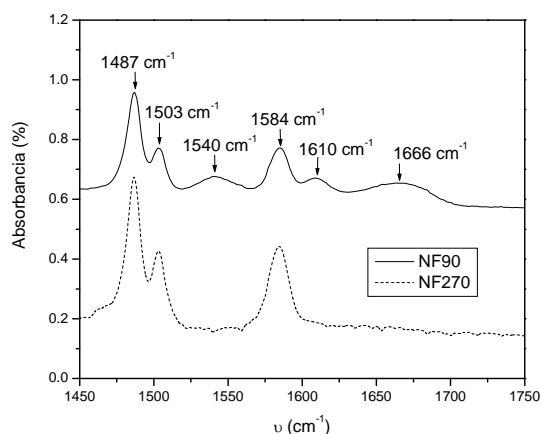


Figura 5.7. Espectro vibracional ATR-FTIR de las membranas NF 90 y NF 270 en el intervalo 1450-1750 cm^{-1}

En la tabla 5.4 se recogen las posibles asignaciones a los diferentes grupos funcionales del espectro IR de las capas de polisulfona y poliamida-polisulfona, mostradas en la figura 5.7.

Tabla 5.4. Bandas de absorción IR de los grupos funcionales asociados a las capas de polisulfona y poliamida-polisulfona [Pretsch, 2000]

Asignación	Frecuencia (cm^{-1})	
	Polisulfona	Poliamida-Polisulfona
$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ (tensión)	1487	1487
C=C (tensión anillo aromático)	1503	1503
C-N (tensión, Amida II)		1540
C=C (tensión anillo aromático)	1584	1584
Anillo aromático (poliamida)		1610
C=O (tensión, Amida I)		1660

Algunos autores [Pal, 2006] reconocen al modo de flexión del enlace N-H en la frecuencia 1582 cm^{-1} como Amida II. En la región del espectro comprendida entre 1400 y 1440 cm^{-1} , las vibraciones de tensión del enlace N-H se denominan Amida III.

A partir de las asignaciones mostradas en la tabla 5.4 resulta fácil distinguir las vibraciones asociadas a la polisulfona y las propias de la capa superior. Entre las membranas NF 90 y NF 270 se aprecia una clara diferenciación debido a la ausencia del pico Amida II asignado a la frecuencia 1540 cm^{-1} en la membrana NF 270, preparada a partir de polipiperacina (amida secundaria) respecto a la membrana de poliamida NF 90, sintetizada a partir de una amina primaria, probablemente una *m*-fenilendiamina (MPDA). De forma similar distinguimos la ausencia de bandas de vibración para valores cercanos a los 1660 cm^{-1} para la NF 270.

Si se asume que la permeabilidad de las membranas está determinada, entre otras razones, por la resistencia que ofrece la capa de poliamida, resulta coherente pensar que un empobrecimiento en la cantidad de poliamida que conforma la capa superior de las mismas puede conllevar a cuotas de permeado más altas. Esta es una de las diferencias más importantes que distingue el funcionamiento de las membranas de nanofiltración seleccionadas para este estudio. El espectro obtenido para el poliéster coincide con los espectros encontrados en la literatura para el poliéster comercial FO2413 [Boussu, 2007].

5.2. Verificación y puesta a punto de las membranas

La puesta a punto de las membranas sirve para efectuar una primera evaluación del funcionamiento de las mismas. Se establece inicialmente una comparación de la estabilidad mecánica de las membranas, tomando como referencia el flujo de agua a alta presión durante el pretratamiento (compactación). Seguidamente, se determinan las medidas de flujo y de rechazo para disoluciones salinas patrones (NaCl y MgSO₄) como procedimiento estándar en el reconocimiento del estado de la membrana.

5.2.1. Desarrollo de la compactación en membranas de NF/OI

Como fue expresado en el capítulo anterior, la compactación inicial de las membranas es de suma importancia en la estabilidad física de las mismas para los ensayos de estudio. En todos los casos se seleccionó la diferencia de presión de 20 bar como garantía de la máxima compresión posible. En la figura 5.8 se muestran los resultados experimentales de la evolución temporal del flujo de agua pura durante el desarrollo de la compactación.

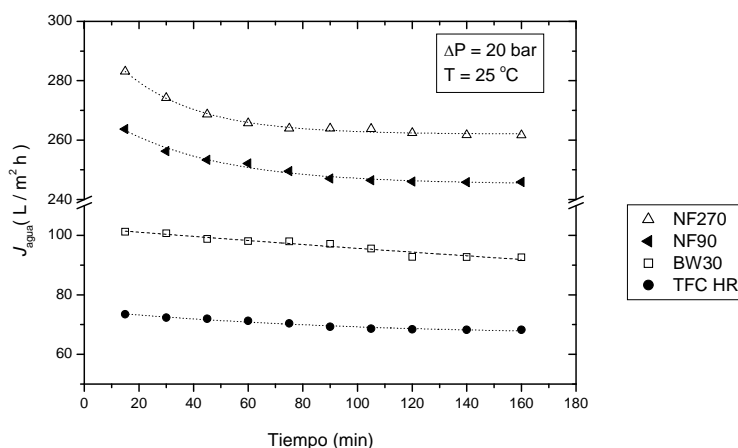


Figura 5.8. Evolución temporal del flujo de permeado de agua durante el proceso de compactación a alta presión de las membranas

Debido a las diferencias de flujo que experimentan las membranas de nanofiltración respecto a las de ósmosis inversa, el eje de ordenadas se ha dividido en dos intervalos de 60 unidades cada uno.

Resulta evidente que las membranas de nanofiltración alcanzan cuotas superiores de permeado con respecto a las de ósmosis inversa. Además, para las primeras se observa una reducción drástica del flujo de permeado durante la primera hora de operación. A partir de ese momento las membranas de nanofiltración, a semejanza de las de ósmosis inversa, experimentan un suave descenso en la permeación mostrando estabilidad en los valores de flujo.

La acción de la presión sobre la estructura de la membrana resulta más significativa, en la compactación volumétrica de las mismas, en las membranas de nanofiltración, hecho que asociamos a una posible constricción de los poros de las mismas. Puesto que estas membranas son consideradas como *porosas*, resultan más sensibles a la acción mecánica de la presión, en comparación con las de ósmosis inversa, consideradas como membranas *densas*. Cabe apuntar que en el caso de estas últimas el espesor de la capa activa oscila alrededor de los 300 nm, mientras que para las membranas de nanofiltración se citan en la bibliografía espesores entre 50 y 150 nm [Wolf, 2007].

5.2.2. Flujo de permeado y rechazo de disoluciones salinas

En el caso de las disoluciones salinas estándares de $MgSO_4$ y $NaCl$ (2000 mg/L) para membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, respectivamente, se representan en las figuras 5.9 y 5.10 la evolución temporal del flujo del permeado y del rechazo salino para las mismas. El rechazo de sal se determina a partir de la conductividad de las muestras de concentrado y permeado extraídas a lo largo del experimento.

Según se aprecia en la figura 5.9 el flujo de permeado salino para la membrana NF 270 es superior al de la NF 90. Mientras esta última manifiesta sólo una ligera variación en el tiempo, la membrana NF 270 exhibe un más claro descenso en el flujo de permeado durante la primera hora de ensayo; este comportamiento no es tan evidente en la evolución temporal del rechazo, pues la tendencia que manifiestan las mismas es similar.

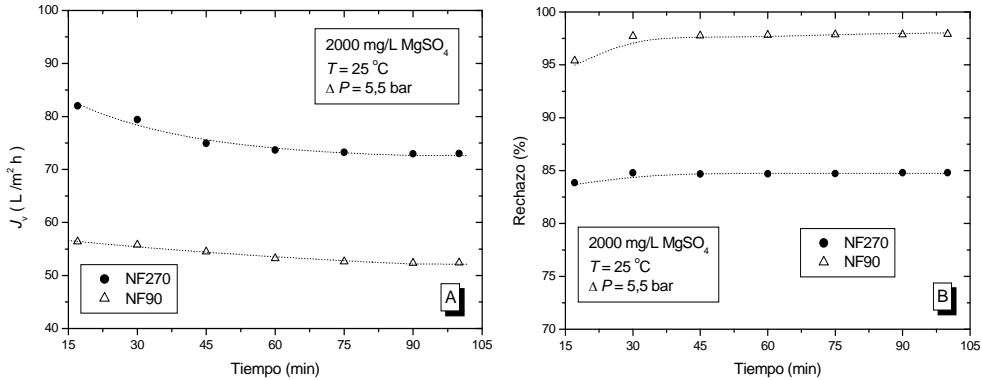


Figura 5.9. Evolución temporal del flujo (A) y el rechazo (B) salinos para las membranas de nanofiltración NF 90 y NF 270

La relación opuesta entre flujo y rechazo que se extrae de la comparación de las membranas de nanofiltración, se puede asociar a las posibles diferencias en la porosidad que puedan existir entre ellas, considerando que el flujo de la disolución sea fundamentalmente convectivo. A la membrana NF 270 se le asocia un tamaño medio de poro de unos 0,42 nm, superior a los 0,34 nm descritos en la bibliografía para la membrana NF 90 [Nghiem, 2004]. Los resultados alcanzados tanto en los valores de permeado como de rechazo son compatibles con los datos publicados por los fabricantes de las membranas (tabla 4.5).

Las medidas de flujo y rechazo realizadas para las membranas de ósmosis inversa, TFC HR y BW 30 se muestran en la figura 5.10.

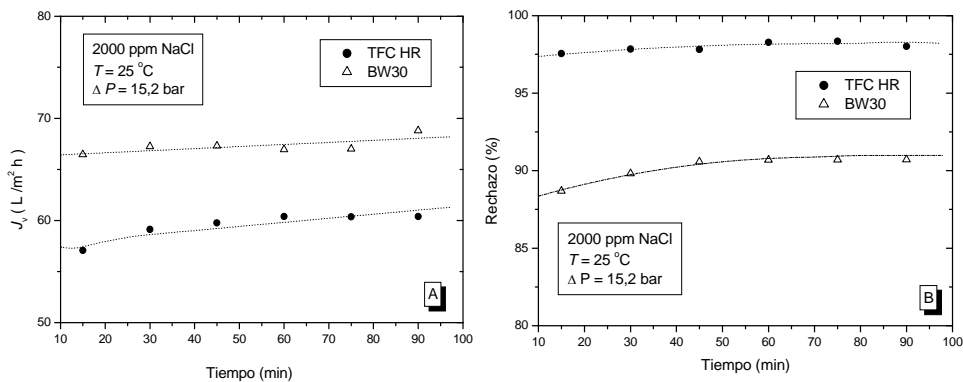


Figura 5.10. Evolución temporal del flujo (A) y el rechazo (B) salinos para las membranas de ósmosis inversa BW 30 y TFC HR

Los valores de flujo de permeado experimentados por las membranas TFC HR y BW 30 muestran un comportamiento bastante regular en el tiempo. Sólo en el rechazo se aprecia cierta diferenciación en la evolución temporal del mismo para membrana BW 30. Inicialmente dicha membrana exhibe un aumento gradual en su comportamiento frente al rechazo, alcanzando un estado estacionario a partir de la primera hora de tiempo experimental.

En el caso de las membranas de osmosis inversa se observa nuevamente dicha relación opuesta entre flujo y rechazo. En presencia de sales disueltas en la disolución, la repulsión electrostática es uno de los mecanismos determinantes en el rechazo. La fortaleza de la carga de la membrana, estimada a través del valor del potencial zeta de la doble capa eléctrica, -16,3 y -12, 8 mV para las membranas TFC HR y BW 30 respectivamente, podría explicar las diferencias encontradas en el rechazo.

Según los valores publicados por los fabricantes, el funcionamiento de las membranas seleccionadas para esta investigación es coherente con los mismos (tabla 4.6).

Con el objetivo de investigar las diferencias que muestran en la permeación las membranas seleccionadas en este estudio, se midieron los flujos de permeado de agua pura. A partir de los mismos se determinó variación del flujo de permeado por la presencia de solutos cargados disueltos. La presencia de sales en disolución provoca un descenso del flujo con respecto al agua pura. Esta disminución, debida a la concentración salina (2000 mg/L) se asocia, entre otros, al efecto de la diferente presión osmótica, $\Delta\pi = \pi_c - \pi_p$, entre las disoluciones a ambos lados de la membrana.

Mediante la descripción del flujo de permeado (J_v) prevista por la ecuación de transporte de masa 5.1 se considera el efecto de las presiones osmóticas asociadas al descenso del flujo de permeado por la presencia de sales en disolución.

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (5.1)$$

Donde L_p es la permeabilidad al agua, ΔP la presión transmembra y σ es el coeficiente de reflexión. Cada una de estas variables será estudiada a lo largo de esta investigación.

En la tabla 5.5 se muestran los valores calculados de la presión osmótica para las sales estándares según el tipo de membrana y la caída experimental de flujo dado por el cociente del flujo de agua pura (J_{agua}) y el flujo de la disolución salina (J_v) a las presiones 5,5 bar (NF) y 17,2 bar (OI).

Tabla 5.5. Valores calculados de presión osmótica y caída de flujo

Membranas	Sal modelo (2000 ppm)	$\Delta\pi$ (bar)	J_v / J_{agua}
NF 270	MgSO ₄	0.41	0.950
NF 90			0.861
BW 30	NaCl	0.84	0.944
TFC HR			0.848

A pesar de las diferencias estructurales que presentan las membranas de nanofiltración respecto a las de ósmosis inversa, los valores de caída de flujo respecto al agua pura fueron similares en ambos casos, aún cuando la presión osmótica que ejerce la presencia de NaCl sobre las membranas de ósmosis inversa es aproximadamente el doble que la ejercida por su homóloga sobre las membranas de nanofiltración, debido a la diferencia de pesos molecular entre ambas sales, que provoca una concentración molar superior en la disolución de NaCl. Estos datos sugieren que el mecanismo de transferencia de masa preponderante en membranas de nanofiltración no debe estar asociado únicamente a la porosidad de las mismas, sino también a las repulsiones de tipo electrostático presentes en la interfase membrana – soluto cargado. La fortaleza eléctrica del potencial zeta de la membrana y la carga de los iones presentes en las proximidades de su superficie, determinan el funcionamiento de las membranas de nanofiltración.

5.3. Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas

La permeabilidad al agua de una membrana o comúnmente llamada permeabilidad hidráulica (L_w), es una medida de la resistencia mecánica al paso de un fluido a través de la misma:

$$L_w = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (5.2)$$

En ausencia de materia disuelta, el flujo de permeado (J_w) es directamente proporcional a la presión ejercida sobre la membrana (ecuación 5.2). Es menester evaluar la permeabilidad de la membrana en función de la llamada presión transmembra (ΔP), que no es más que la diferencia de presión que existe a ambos lados de la misma.

$$\Delta P = \frac{P_A + P_C}{2} - P_P \quad (5.3)$$

Donde P_A , P_C y P_P , son las presiones de alimento, concentrado y permeado, respectivamente.

La permeabilidad de las membranas debe evaluarse en condiciones reproducibles ya que el flujo de permeado, como dijimos antes, depende de numerosos factores. El método más simple consiste en ensayar con agua de alta pureza (Milli-Q), a presión diferencial y temperatura constantes. Los ensayos de permeabilidad de membrana no están normalizados y por ello es difícil la comparación entre membranas de diversos fabricantes. En este estudio, la temperatura y el caudal de alimentación fueron fijados a 25 °C y 3,8 L/min, respectivamente, valores fijados en el protocolo operacional utilizado. La temperatura elegida es la común en la mayoría de los estudios que se realizan en la actualidad y el elevado valor del caudal de alimentación que conduce a una velocidad tangencial de 1,5 m/s se escoge para prevenir fenómenos adversos al funcionamiento de las membranas.

Como ha sido explicado en la metodología experimental la determinación de la permeabilidad al agua (L_w) se realiza mediante el cálculo de la pendiente de la regresión lineal que se aplica a los valores

experimentales de flujo de permeado de agua pura (J_{agua}) frente a la presión transmembrana (ΔP), según la ecuación 5.2.

En la figura 5.11 se recogen los valores experimentales de flujo y presión transmembrana, así como su ajuste lineal para las membranas de ósmosis inversa y nanofiltración seleccionadas en esta investigación. El intervalo de presiones varía según el mecanismo de separación (NF/OI). Para membranas de nanofiltración el intervalo seleccionado es menor, según el rango de trabajo de las mismas. La velocidad tangencial de flujo y la temperatura se especifican en cada gráfica.

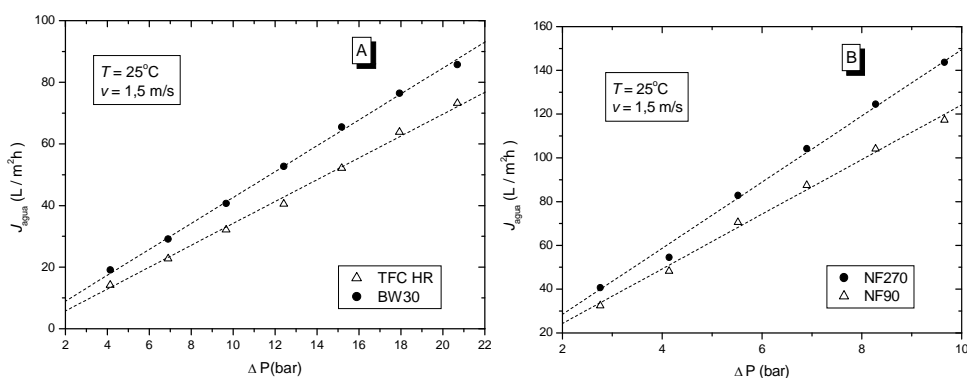


Figura 5.11. Estudio de las permeabilidades al agua para membranas de OI (A) y NF (B)

El factor de regresión (R^2) para cada uno de los ajustes lineales fue superior a 0,998. En la tabla 5.6 se recogen los valores estimados de permeabilidad para cada membrana, así como su error correspondiente.

Tabla 5.6. Permeabilidades al agua de las membranas estudiadas

Membrana	Clasificación	$L_w \pm \Delta L_w$
NF270	Nanofiltración	$15,1 \pm 0,3$
NF90	Nanofiltración	$12,5 \pm 0,3$
<hr/>		
BW30	Ósmosis Inversa	$4,20 \pm 0,04$
TFC HR	Ósmosis Inversa	$3,55 \pm 0,05$

Como era de esperar, los valores asociados a las membranas de nanofiltración resultan superiores a los obtenidos para las membranas de ósmosis inversa, lo cual indica que las diferencias de porosidad y de espesor en la capa activa se reflejan nítidamente en la permeabilidad.

Analizando por separado cada grupo, las membranas BW 30 y NF 270 muestran menor resistencia mecánica al flujo del agua que sus similares TFC HR y NF 90, respectivamente. Cabe decir además, que las membranas de nanofiltración, consideradas porosas, manifiestan mayores diferencias entre sí, en los valores de permeabilidad que las membranas de ósmosis inversa. Este resultado coincide con las diferencias de flujo salino encontradas anteriormente. Destaca el hecho de que para cada una de las membranas estudiadas, los valores experimentales de permeabilidad al agua superan a las cifras ofrecidas por los fabricantes (tablas 4.5 y 4.6). Las diferencias encontradas se deben a los procedimientos experimentales usados en cada caso.

5.4 Caracterización de membranas por transferencia de masa

Entre los diferentes tipos de caracterización que se usan en la descripción del funcionamiento de membranas de alta presión, el más importante, sin lugar a dudas, es aquel que nos proporciona una medida directa de su capacidad de producción (flujo de permeado) y rechazo, ante solutos de naturaleza y tamaños diversos.

5.4.1 Determinación del peso molecular de corte (PMC)

Es común caracterizar a través del peso molecular de corte (PMC) el funcionamiento frente al rechazo de membranas de nanofiltración. Dicho parámetro se define como el peso molecular de soluto retenido por la membrana al 90%. El valor específico del PMC asociado a una membrana puede variar en función del protocolo experimental usado [Lu, 2002]. La serie de polietilenglicoles (PEGs) destaca como fuente de solutos neutros propicios en la determinación del PMC, tanto por su alta solubilidad al agua (> 650 g/L), como por la fácil obtención de una distribución de tamaño, según la repetición en cadena del monómero en cuestión: HO (C₂H₄O)_n H.

Por medio del sistema de filtración de flujo cruzado usando diferentes pesos moleculares de polietilenglicol en disoluciones acuosas de concentración 100 mg/L y una presión de trabajo de 5,5 bar, el peso molecular de los PEGs retenido al 90% por la membrana fue estimado como PMC característico.

El ensayo experimental tuvo una duración de 3 h, ya que al cabo de ese tiempo se alcanzaba un régimen estacionario tanto en el flujo como en el rechazo. Para las membranas de ósmosis inversa, como dijimos antes, no es aplicable este concepto en general, aunque algunos autores publican valores estimados de las mismas, casi siempre alrededor de los 100 Da. En la figura 5.12 se muestran los valores experimentales del rechazo de los PEGs para las membranas de nanofiltración.

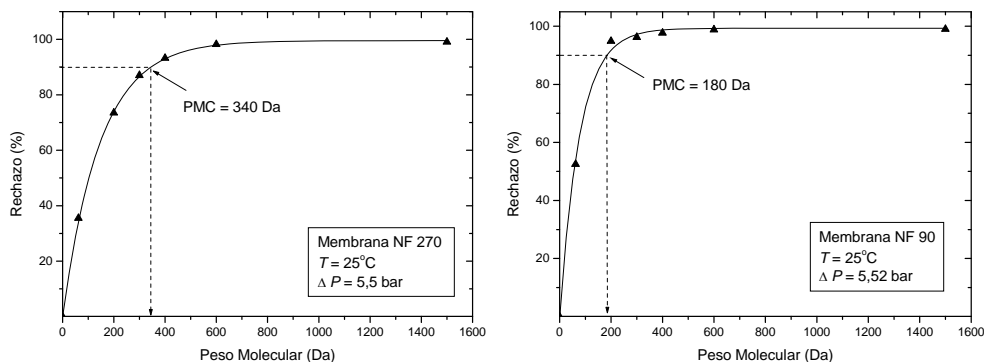


Figura 5.12. Curvas de retención de los PEGs para las membranas NF 270 y NF 90 y estimación del peso molecular de corte (PMC)

Los valores experimentales han sido ajustados a un modelo de distribución log-normal de pesos moleculares. La determinación del PMC para la membrana NF 90 es más incierta o más susceptible de error, al presentar sólo un dato experimental por debajo del valor estimado.

Los resultados mostrados en la figura 5.12 ilustran la mayor efectividad en el rechazo para este tipo de solutos por parte de la membrana NF 90. Los valores obtenidos de 340 y 180 Da para las membranas NF 270 y NF 90 respectivamente, revelan las claras diferencias en la retención de compuestos orgánicos que alcanzan las mismas. La NF 90 al tener asociado un PMC menor que 200 Da se clasifica como membrana “cerrada”, mientras que la NF 270 puede considerarse una membrana “abierta” [Bellona, 2004; Nghiem, 2004].

En la predicción del PMC de una membrana no se consideran algunos factores que son importantes en el funcionamiento ante el rechazo de las mismas como la forma del soluto y el fenómeno de la concentración por polarización.

5.4.2 Determinación del tamaño medio de poro

Al igual que en el epígrafe anterior la estimación del tamaño de poro medio de las membranas sólo es aplicable a las membranas de nanofiltración, ya que las de ósmosis inversa se consideran membranas no porosas.

La separación de solutos orgánicos neutros depende fundamentalmente del tamaño y las difusividades de los compuestos moleculares a separar. La transferencia de masa por membranas de nanofiltración para este tipo de compuestos es, por lo tanto, resultado de los transportes convectivos y difusivos que se producen como consecuencia de las diferencias de presión y concentración que se originan a ambos lados de la membrana.

Para la estimación del tamaño medio de poro en membranas de nanofiltración se proponen dos modelos matemáticos complementarios destinados a predecir conjuntamente la transferencia de masa a través de las mismas. En este caso a través de la combinación de los modelos de Spiegler-Kedem [Spiegler, 1996] y del flujo del poro [Wang, 1997] se estima el tamaño medio de poro de las membranas según los valores de rechazo experimentales para solutos neutros o inertes. Como compuestos modelos en este procedimiento se seleccionaron azúcares, compuestos habituales en este tipo de predicción, con valores crecientes de peso molecular. En particular, los solutos elegidos fueron: ribosa, glucosa y sacarosa. Las estructuras químicas de los mismos están representadas en la figura 5.13.

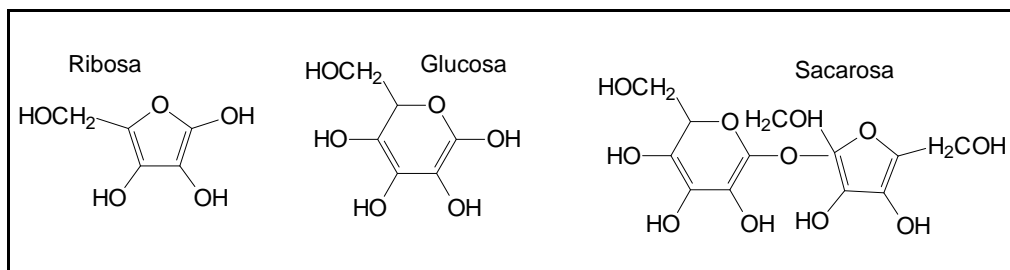


Figura 5.13. Estructuras químicas de los azúcares modelos

La concentración de los azúcares en disolución (100 mg/L) y la temperatura del sistema (25°C) fueron las mismas que después se aplicaron en la separación de los solutos orgánicos de interés en esta investigación.

Una vez calculados los rechazos experimentales de estos solutos en función del flujo de permeado, se estiman los valores reales de rechazo a partir del modelo de capa límite. Este tema es tratado en profundidad en

el apartado de la influencia de las condicionaciones operacionales sobre el funcionamiento de las membranas.

A partir de los rechazos reales de los azúcares (R), se ajustan los mismos a las ecuaciones del modelo termodinámico de Spiegler-Kedem.

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{(1-\sigma F)} \quad (5.4)$$

$$F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P_m} J_v\right) \quad (5.5)$$

Las ecuaciones (5.4) y (5.5) se conocen como las expresiones del modelo de Spiegler-Kedem (SK). A partir de los valores reales de rechazo (R) y de flujo de permeado (J_v) se determinan los parámetros de transporte: σ , coeficiente de reflexión y P_m , permeabilidad al soluto. El coeficiente de reflexión (σ) se reconoce como el rechazo de soluto en el límite infinito de flujo, en otras palabras, es el máximo valor de rechazo que puede experimentar la membrana a presión infinita. La permeabilidad al soluto (P_m) es una medida de la transferencia de masa del compuesto a través de la membrana.

Incrementando paulatinamente la presión de trabajo del sistema, se toman las medidas de rechazo y flujo, una vez alcanzado el estado estacionario (30 min). En la figura 5.14 se muestran los valores reales de rechazo, estimados a partir de los experimentales según la teoría de la capa límite [Nghiem, 2004]. La determinación de los parámetros de transporte se realizó a través de la herramienta *Solver* de Microsoft Excel por el método del mejor ajuste. Mediante un proceso iterativo se aproximan los datos teóricos a los reales, hasta encontrar el valor mínimo del error cuadrático medio.

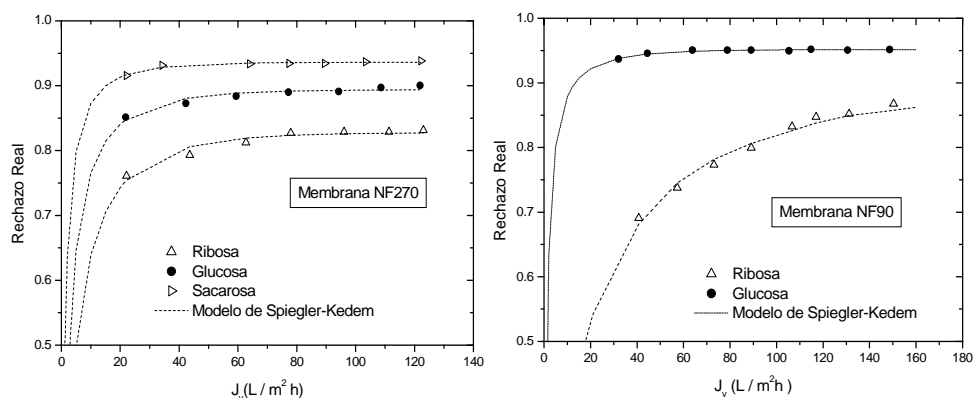


Figura 5.14. Rechazos reales y ajuste por el modelo de Spiegler-Kedem en membranas de nanofiltración para solutos neutros

Dado que el modelo de flujo del poro es restrictivo a la interacción por tamaño, la selección de los solutos neutros se hizo considerando los valores de PMC estimados anteriormente. Por esta razón se desprecia el análisis de la sacarosa para la NF 90, al presentar dicho compuesto un peso molecular (342,3 g/mol) superior al PMC (180 Da) predicho para la misma.

Como se aprecia en la figura 5.14 los rechazos reales se ajustan bien a las predicciones del modelo de Spiegler-Kedem. Además, la membrana NF 90 resulta más efectiva en el rechazo de los solutos neutros seleccionados que la NF 270. Este comportamiento es coherente con los valores calculados de PMC para estas membranas. En la tabla 5.7 se muestran los valores estimados del coeficiente de reflexión y de la permeabilidad al soluto de los azúcares propuestos.

Tabla 5.7. Parámetros de transporte según el modelo de Spiegler-Kedem

Membrana	Parámetro	Ribosa	Glucosa	Sacarosa
NF270	σ	0.83	0.89	0,94
	P_m (10^6 m/s)	3.63	2.16	1,01
NF90	σ	0,91	0,95	
	P_m (10^6 m/s)	2.75	1,05	

La tabla anterior muestra para ambas membranas un aumento progresivo del coeficiente de reflexión según crece el tamaño molecular de cada uno de los solutos, acompañado de una tendencia inversa en el grado de permeabilidad al soluto de estas membranas.

Para estimar el radio medio de poro se empleó el modelo de flujo a través de los poros que asume que la concentración de soluto es constante en el interior de la membrana y en su caso, la variación del potencial químico es debida a un gradiente de presión. La diferencia de presión en el interior de la membrana genera un flujo convectivo de soluto, siendo éste rechazado por exclusión estérica. Por tanto, el mecanismo de filtración en una membrana porosa, según este modelo, depende fundamentalmente de la relación de tamaños entre poro y soluto, pudiendo ser descrito de forma simple a través del modelo *Steric Hindrance Pore* (SHP) [Wang, 1997]. El modelo SHP describe a la membrana como un conjunto de capilares cilíndricos de tamaño de poro uniforme. Dicha aproximación no resulta realista, considerando las distribuciones de tamaño que se describen en la literatura para estas membranas [Kosutic, 2002], pero resulta práctica en la descripción de la interacción por tamaño, una vez que define para las mismas un tamaño medio de poro. A través de las ecuaciones (5.6) y (5.7) se determina la relación matemática (λ), definida como el cociente del radio del soluto (r_s) entre el radio del poro (r_p), el coeficiente de reflexión para cada soluto puede ser calculado como se describe a continuación:

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16}{9} \lambda^2 \right) (1 - \lambda)^2 \left[2 - (1 - \lambda)^2 \right] \quad (5.6)$$

$$\lambda = \frac{r_s}{r_p} \quad (5.7)$$

El radio del soluto se determina a través de la ecuación de Stokes-Einstein (5.7), donde D_s es la difusividad del soluto, k es la constante de Boltzmann y η es la viscosidad del disolvente [Mulder, 2000].

$$r_s = \frac{kT}{6\pi\eta D_s} \quad (5.8)$$

La combinación de los modelos de SK y SHP nos permite estimar el tamaño medio de poro (r_p) de las membranas de nanofiltración seleccionadas en este estudio. La tabla 5.8 recoge los valores estimados de poro para las mismas.

Tabla 5.8. Radios medios de poro estimados para las membranas NF 270 y NF 90

Solutos	PM (g/mol)	Radio de Stokes (nm)	Radio de poro (nm)	
			NF270	NF 90
Ribosa	150,13	0,290	0.36	0.34
Glucosa	180,16	0,365	0.43	0.41
Sacarosa	342,30	0,471	0.53	
Promedio	-	-	0.44	0.38

Los tamaños de poro estimados para las membranas NF 270 (0,44 nm) y NF 90 (0,38 nm) se encuentran dentro del rango dimensional asociado a este tipo de membranas, según los valores publicados en la bibliografía [Cleveland, 2002; Lin, 2007, Uyak, 2008]. La comparación de los mismos establece una menor restricción al transporte de orgánicos para la membrana NF 270, como consecuencia de un mayor tamaño de poro, diferencia que es coherente con que la divergencia que mostraban estas membranas respecto a sus respectivos valores de PMC. Vale apuntar que en la determinación del PMC y el radio medio de poro han sido usados solutos de diferente configuración espacial. Los polietilenglicoles se asemejan a cuerpos cilíndricos donde lo que en realidad aumenta con el peso molecular es la longitud de los mismos, siendo constante el radio de la base. Los sacáridos en cambio, pueden ser modelados como sistemas de geometría esférica, donde una variación en el peso molecular contribuye radialmente a un aumento relativamente isotrópico del tamaño molecular.

5.4.3 Estudio del rechazo salino

En la caracterización de membranas de alta presión, la determinación del rechazo de sales resulta de singular importancia para la comprensión de los mecanismos que rigen la retención de compuestos cargados.

Estudiando las secuencias de rechazo ante sales monovalentes y divalentes, para este tipo de membranas, es factible reconocer el signo de la carga de las mismas, así como la importancia del mecanismo de exclusión de Donnan [Peeters, 1998] en el funcionamiento del rechazo de las membranas. En cuanto a los ensayos experimentales se realizaron a concentración (0,014 M) y temperatura (25 °C) constantes. La presión de trabajo elegida fue adaptada para cada tipo de membrana: 5,5 bar para las de nanofiltración y 15,2 bar para las de osmosis inversa. En la figura 5.15 se presentan los resultados de rechazo salino para las membranas seleccionadas en este estudio.

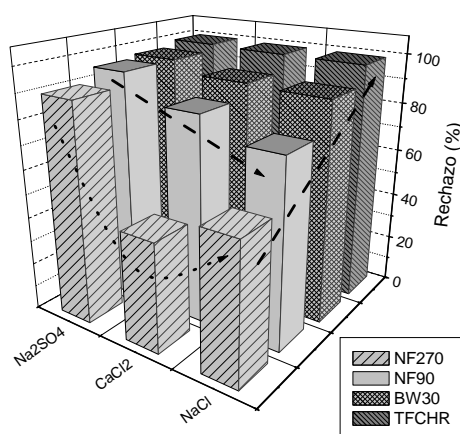


Figura 5.15. Rechazo salino en membranas de NF/OI

Los resultados anteriores revelan, que las membranas de osmosis inversa alcanzan cuotas superiores de desalación, como era de esperar, en concordancia con los valores publicados por los fabricantes (Tabla 4.6). Dichos datos bibliográficos están también en consonancia con la siguiente secuencia de rechazo por membranas:

$$\text{TFC HR} > \text{BW 30} > \text{NF 90} > \text{NF 270}$$

Todas las membranas exhiben el mayor rechazo salino para el sulfato sódico (Na₂SO₄). A excepción de la membrana NF 270 la secuencia de rechazo por sales mostrada por el resto de las membranas es la siguiente:

$$R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl})$$

Según la teoría de exclusión de Donnan, para una membrana cargada, un aumento de la carga del ión del mismo signo así como una disminución en la carga del ión de signo opuesto, provocan un aumento

en la retención de la sal. Sólo para el caso de la NF 270 se observa una secuencia de retención coherente con este postulado:

$$R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$$

Según los valores de potencial zeta de las membranas a pH neutro (tablas 4.5 y 4.6) todas las membranas están cargadas negativamente. Por tanto, estos resultados conducen a la idea, de que sólo para la membrana de nanofiltración NF 270, es posible afirmar que el mecanismo de separación predominante en el rechazo de solutos cargados sea la repulsión electrostática. En cualquier caso, las secuencias de rechazo observadas confirman que la membrana está cargada negativamente, lo cual es coherente con las medidas de potencial zeta mostradas en la tabla 4.6.

La membrana NF 90, a pesar de ser una membrana de nanofiltración, muestra un rechazo salino bastante próximo a las membranas de osmosis inversa. Si se considera que dicha membrana, aún siendo porosa, es reconocida como una membrana relativamente *cerrada*, el rechazo de especies cargadas a través de este tipo de membranas no debe ser explicado únicamente a través de interacciones de tipo electrostático. A partir de los valores de los radios hidratados de las especies iónicas que se muestran en la tabla 5.9, las dimensiones de los iones calcio y sulfato son mayores que la de los iones sodio y cloro, respectivamente.

Tabla 5.9. Radios iónicos hidratados de las sales [Kiriukin, 2002]

Ión	Radio iónico hidratado (nm)
Cl ⁻	0,195
SO ₄ ²⁻	0,300
Ca ²⁺	0,253
Na ⁺	0,178

La secuencia de sales obtenida para las membranas TFC HR, BW 30 y NF 90, es más bien consistente con una interacción de tipo estérico. La semejanza encontrada en el funcionamiento de la membrana NF 90 respecto a las de OI reafirma la presunción de que el mecanismo de transporte característico en la misma sea el de disolución-difusión, ligeramente diferenciada de su homóloga de nanofiltración, la membrana NF 270.

5.5 Estudio del flujo de permeado para las disoluciones acuosas en membranas de naofiltración y ósmosis inversa

El rendimiento de los procesos de membrana depende fundamentalmente del caudal de permeado de producción; cuanto mayor sea el volumen de agua que se produce por unidad de tiempo, menor será el área de membrana necesaria para suministrar el caudal que se persigue y por tanto mayor será el flujo a través de la misma. Además, cuando se estudian los rendimientos de las membranas, es preciso tener claras dos ideas relacionadas entre sí: velocidad del proceso, directamente relacionada con el flujo de permeado a través de la membrana y los niveles de concentración y purificación alcanzados según los valores de concentrado y permeado, respectivamente.

Durante las operaciones de membranas a alta presión es común observar una acumulación masiva de moléculas retenidas cerca, sobre y en el interior de los poros de la membrana, provocando de este modo una concentración de soluto superior a la concentración media del producto.

Se han desarrollado diversas teorías que explican las causas y la dinámica de la pérdida de caudal de las membranas, entre las más aceptadas se encuentra la de la concentración de polarización. Se le considera como un fenómeno reversible, que puede ser controlado por medio de ajustes en la velocidad del fluido. En contraste, el ensuciamiento de la membrana (fouling y scaling) es el resultado de un grupo de efectos físicos, químicos y biológicos que afecta de manera irreversible la capacidad de permeado de la membrana.

Con el fin de disminuir los efectos de la concentración por polarización, en esta investigación se ajustó la velocidad tangencial de flujo a un valor relativamente alto (1,5 m/s), que garantiza el arrastre de parte del soluto depositado o adsorbido sobre la superficie de la membrana, garantizando que la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana sea similar a la concentración del mismo en la disolución de aporte.

El estudio de la disminución del flujo de permeado (J_v) de las disoluciones orgánicas de interés, comparado con el flujo de agua pura será desarrollado en este apartado, para lo cual se evaluó la evolución temporal de la relación J_v / J_{agua} . Para la discusión de los valores experimentales del flujo de permeado en función del tiempo de operación, se ha dividido el análisis entre las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa. Así mismo, se han separado en sus gráficas correspondientes a los compuestos seleccionados (Tabla 4.2) según el objeto de estudio de interés en cada caso. La presión de trabajo fue elegida según las presiones recomendadas por los fabricantes para cada tipo de membrana. La concentración inicial de las disoluciones y la temperatura del sistema fueron fijadas a 100 mg/L y 25°C, respectivamente.

Las estructuras químicas de los contaminantes orgánicos seleccionados en este estudio se muestran en la figura 5.16.

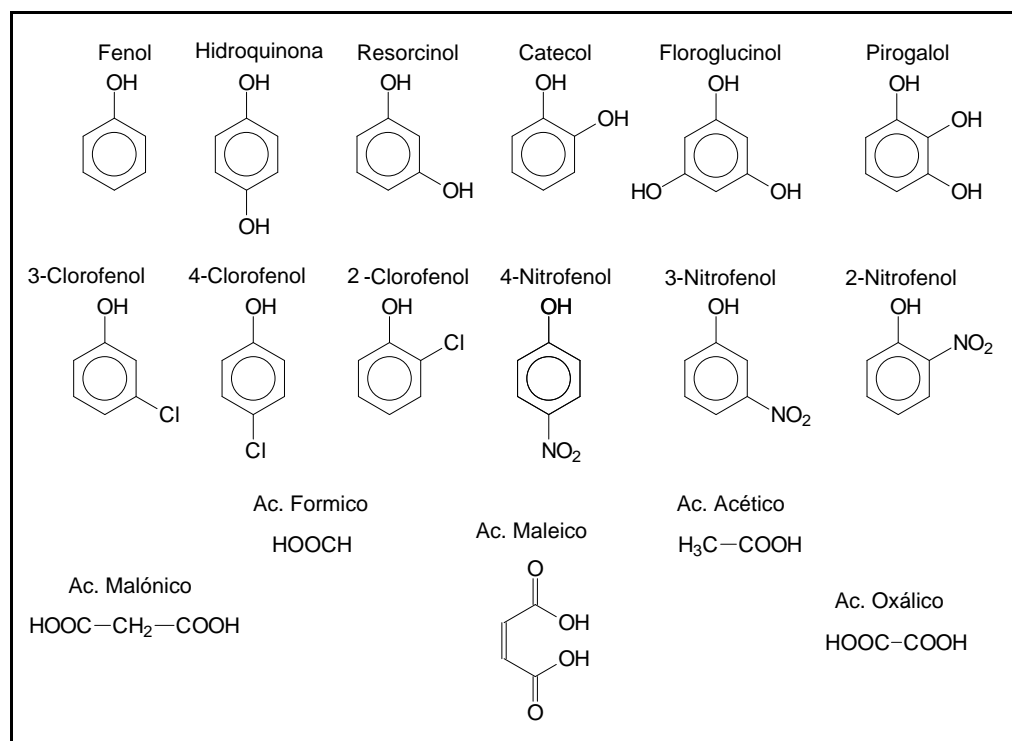


Figura 5.16. Estructura molecular de los compuestos orgánicos modelos

Antes de mostrar los resultados experimentales obtenidos con cada uno de estos solutos, resulta conveniente resaltar algunas de las propiedades físico-químicas más relevantes de estos compuestos (Tabla 5.10). El diámetro efectivo se ha calculado según el modelo de Van der Bruggen mostrado en la metodología experimental.

Como valor de pK_a se ha tomado la cifra de la primera constante de disociación ácida para los compuestos con más de una. El $\log P$, coeficiente de reparto octanol-agua ha sido tomado de la bibliografía [EFDB, 2008].

Tabla 5.10. Propiedades físico-químicas de los solutos orgánicos de interés

Compuesto	P.M. (g/mol)	D. Eff. (nm)	pK_a	$\log P$
Fenol	94,11	1,945	9,86	1,46
Hidroquinona	110,11	1,946	10,33	0,59
Resorcinol	110,11	1,957	9,45	0,80
Catecol	110,11	2,159	9,50	0,88
Floroglucinol	126,11	2,331	7,97	0,16
Pirogalol	126,11	2,154	9,12	0,29
4-Clorofenol	128,56	1,915	9,47	2,39
3-Clorofenol	128,56	2,134	9,00	2,50
2-Clorofenol	128,56	2,157	8,5	2,15
4-Nitrofenol	139,11	1,849	7,23	1,91
3-Nitrofenol	139,11	2,142	8,33	2,00
2-Nitrofenol	139,11	2,112	7,14	1,79
Ac. Maleico	116,07	1,291	3,15	0,04
Ac. Malónico	104,06	1,378	2,92	-0,31
Ac. Oxálico	90,04	1,148	1,38	-0,24
Ac. Acético	60,05	1,118	4,79	-0,17
Ac. Fórmico	46,03	1,035	3,74	-0,37

Los diámetros efectivos (D.Eff.) de las moléculas en cuestión, calculados a través del programa Hyperchem 7.5 muestran que para la posición *para* (1-4) del grupo funcional sustituido en el anillo aromático, especialmente para los derivados nitro y cloro, se observa una disminución del tamaño molecular. La atracción que ejercen los átomos de cloro y nitrógeno (muy electronegativos) provoca una variación de la distribución de la densidad electrónica en la molécula. Dicha variación modifica las distancias interatómicas de los enlaces, haciendo que para la posición *para*, según el modelo propuesto por Van der Bruggen y col [1999], la molécula sea aparentemente mas estrecha. Esta nueva redistribución en la densidad electrónica afecta entre otras propiedades moleculares al momento dipolar de las mismas. En la tabla 5.10 se aprecia como para los compuestos clorados un cambio de posición según la secuencia *para*-*meta*-*orto* se traduce en un aumento del tamaño molecular.

5.5.1 Membranas de Nanofiltración

En este apartado se muestran por separado las gráficas correspondientes a las membranas NF 90 y NF 270, por este orden.

Membrana NF 90

Con la intención de rendir tributo a la idea de la separación selectiva de los compuestos fenólicos y los ácidos carboxílicos, génesis de esta investigación, se representan primeramente en la figura 5.17, las variaciones de flujo experimentadas por disoluciones orgánicas de 100 g/L de estos compuestos. Las medidas de flujo de permeado para el agua pura fueron realizadas en todos los casos al inicio del ensayo particular de cada compuesto. Comparativamente, los compuestos fenólicos y los ácidos carboxílicos experimentan caídas similares, inferiores a un 15 %.

Para el caso del fenol, se observa una drástica disminución en los primeros minutos del experimento, alcanzando un comportamiento estacionario en la última hora del ensayo experimental. En general, los compuestos fenólicos muestran un progresivo descenso del flujo con el paso del tiempo. La adición de un grupo hidroxilo a la molécula del fenol origina un descenso del flujo, siendo el catecol (grupos hidroxilos en las posiciones 1 y 2) quien provoca la mayor variación.

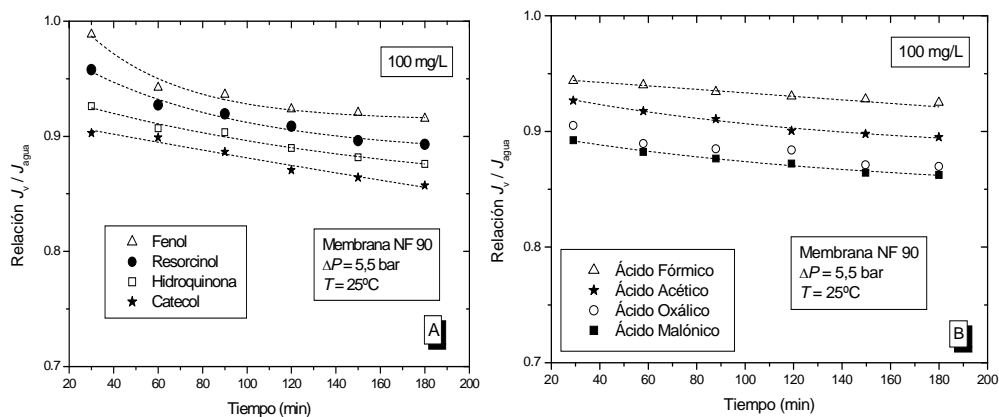


Figura 5.17. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones orgánicas de fenoles e hidroxiderivados (A) y ácidos carboxílicos (B)

El catecol presenta el mayor diámetro efectivo (2,159 nm) y dentro de los compuestos dihidroxilados exhibe el mayor carácter hidrófobo (0,88).

Los ácidos carboxílicos muestran un comportamiento más regular en el permeado, siendo muy similares los resultados observados para los ácidos dicarboxílicos (oxálico y malónico), a pesar de sus diferencias en cuanto a tamaño. Estos últimos muestran una mayor caída de flujo respecto al agua que los ácidos monocarboxílicos. La presencia de un grupo carboxilo adicional condiciona el valor del pK_a de estas especies, mostrando una mayor caída aquellas disoluciones con un mayor carácter ácido, lo cual determina el pH de la disolución. Para los ácidos dicarboxílicos los valores de pH oscilaron alrededor de 3,0 mientras que para los monocarboxílicos en todos los casos el pH fue superior a 3,7. La influencia de este parámetro sobre el comportamiento de la membrana será tratada en el apartado 5.7.4 de este capítulo.

En la figura 5.18 se representan los valores de caída de flujo obtenidos para disoluciones de nitro y clorofenoles. En general, los compuestos nitroderivados del fenol muestran una caída del flujo superior a los clorados. Comparativamente con los anteriores (figura 5.17) la variación observada para los nitrofenoles es también superior. Adicionalmente, éstos exhiben una disminución más diferenciada entre ellos. En el caso de los clorofenoles, el comportamiento observado para los compuestos sustituidos en las posiciones 2 y 4 del anillo bencénico es similar y

menor que la caída de flujo observada para el 3-clorofenol. Igualmente, los compuestos clorados exhiben una caída de flujo superior a la mostrada por el fenol y el resto de solutos dihidroxilados.

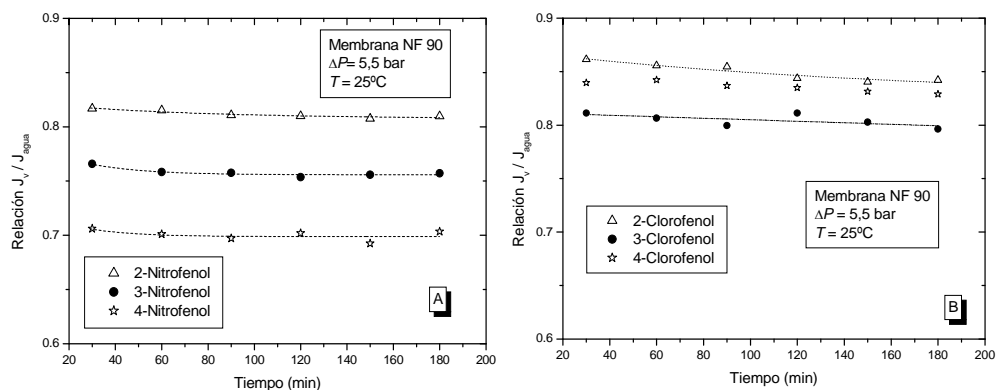


Figura 5.18. Evolución temporal de la caída de flujo para nitrofenoles (A) y clorofenoles (B)

Con el fin de mostrar la evolución del flujo de permeado en función del grupo funcional sustituido, se toman los valores de flujo relativo (J_v/J_{agua}) en cada uno de los compuestos para valores de tiempo de 180 min. Dicha dependencia se muestra en la figura 5.19.

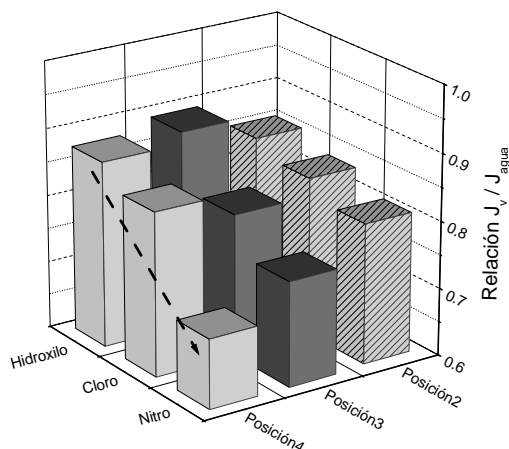


Figura 5.19. Gráfica comparativa de la caída de flujo según la posición en el anillo bencénico de los grupos funcionales hidroxilo, cloro y nitro

Resulta evidente que la secuencia hidroxilo-cloro-nitro exhibe una disminución creciente del flujo. La sustitución de los grupos funcionales cloro y nitro provoca un aumento tanto del peso como de la

hidrofobicidad moleculares de los compuestos, produciendo una disminución del flujo de permeado a través de la membrana. En presencia de compuestos hidrófobos y dado que la membrana NF 90 según el valor de su ángulo de contacto $62,7^\circ$ es también hidrófoba, la adsorción de soluto sobre la superficie de la misma puede verse favorecida por medio de las interacciones hidrofóbicas membrana-soluto. Considerando además la rugosidad de la misma, la deposición y el bloqueo de los poros de la membrana pueden también contribuir a una caída en el flujo de permeado.

En cuanto a la distribución según la posición del grupo funcional sustituido no se aprecia una tendencia regular.

Finalmente, con el objetivo de extender este estudio a compuestos trihidroxilados se muestran en la figura 5.20 los valores experimentales de las disoluciones orgánicas de pirogalol y floroglucinol. Se incluye en la gráfica la variación observada para el ácido maleico, por ser un ácido de mayor tamaño que los anteriormente estudiados. En el caso de compuestos trihidroxilados, aún con tamaños moleculares similares a los de los compuestos clorados, la disminución del flujo es significativamente menor. La propiedad que mayor distinción muestra entre éstos es la hidrofobicidad molecular. Al ser compuestos hidrófilos, estarán físicamente más alejados de la membrana por su afinidad por la fase polar, por lo que su acción sobre la caída de flujo resulta despreciable. Vale apuntar que la distribución espacial de los tres grupos hidroxilos en el anillo exhibe cierta influencia sobre las cuotas de permeado que alcanza la membrana. Aunque las diferencias entre ambos son mínimas (observar la escala del eje de ordenadas), el tamaño de los éstos (diámetro efectivo) puede ser determinante en su interacción con los poros de la membrana, tanto a nivel de superficie como en el interior, influyendo en el grado de permeación de la misma. En el caso del ácido maleico se obtiene la mayor caída de flujo, lo cual puede estar asociado al pH de la disolución.

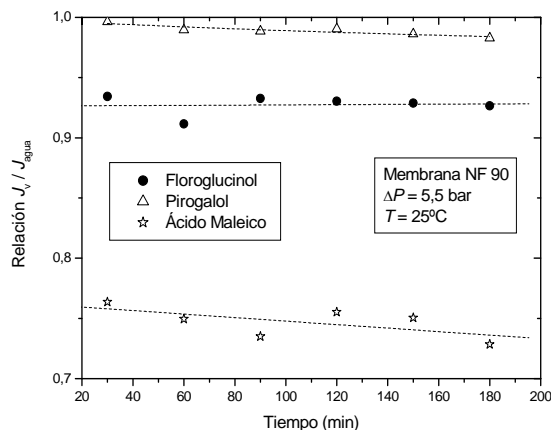


Figura 5.20. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones orgánicas de compuestos trihidroxilados y ácido maleico

A continuación mostramos los resultados obtenidos en el estudio la variación del flujo de permeado para la membrana NF 270.

Membrana NF 270

Debido a la constancia que exhibe esta membrana en el rechazo de los compuestos orgánicos de interés para esta investigación, la selección de los solutos fue más restringida.

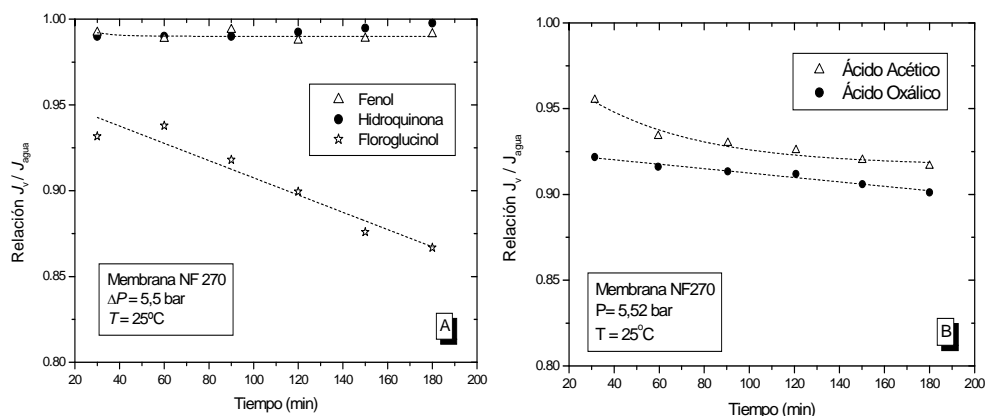


Figura 5.21. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

Primeramente, se muestran en la figura 5.21 los valores obtenidos para los compuestos aromáticos en orden creciente de sustitución del grupo

hidroxilo al anillo de los mismos. Conjuntamente, se exponen los resultados de la variación del flujo para dos ácidos carboxílicos.

La disminución del flujo respecto al agua para el fenol y la hidroquinona resulta insignificante; contrariamente, para el caso del floroglucinol se aprecia un claro descenso gradual en el tiempo. Al parecer, la sustitución de un tercer grupo hidroxilo resulta substancial en la respuesta de la membrana NF 270. En la literatura científica consultada la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de una membrana se describe a través de dos tipos de interacción: hidrofóbica y enlaces de hidrógeno [Shafer, 2005]. Al ser una membrana hidrófila (ángulo de contacto 29°) la interacción molecular vía enlaces de hidrógeno de los grupos carboxilo que componen su capa activa (figura 5.3), con algunos de los grupos hidroxilos que están presentes en la estructura molecular del floroglucinol (figura 5.16) promueve la adsorción de este tipo de soluto sobre la superficie de la membrana. Dicha adsorción puede ser la causa de la leve caída de flujo experimentada por la membrana en presencia de un compuesto trihidroxilado.

A semejanza de lo observado para la membrana NF 90, se aprecia una disminución mayor para el ácido dicarboxílico (oxálico) que para el monocarboxílico (acético). En consonancia con lo anteriormente expuesto, asociamos al pH la respuesta de la membrana en este caso.

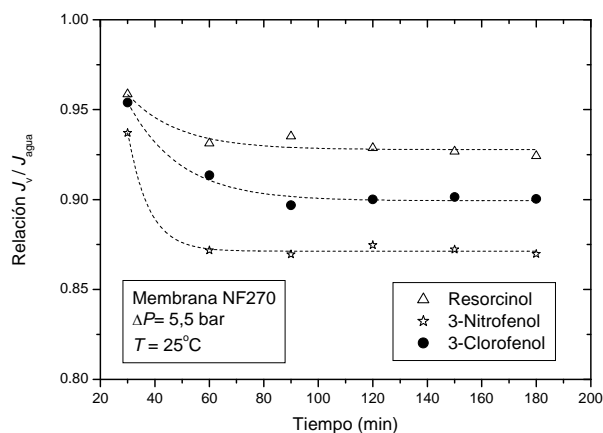


Figura 5.22. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones orgánicas de derivados fenólicos con diferentes grupos funcionales en la posición 3 del anillo

En la figura 5.22 se muestra la evolución temporal del flujo relativo para los compuestos hidroxilo, cloro y nitro fenólicos sustituidos en la posición 3 del anillo bencénico. Los resultados mostrados en la figura 5.22 reproducen la secuencia hidroxilo-cloro-nitro para la disminución de flujo observada con anterioridad en la membrana NF 90.

5.5.2 Membranas de Ósmosis Inversa

Al igual que en el apartado anterior, se muestran por separado los resultados correspondientes a las membranas TFC HR y BW30, por este orden. La figura 5.23 recoge la evolución temporal de la caída de flujo para los compuestos fenólicos y los ácidos carboxílicos.

Membrana TFC HR

La membrana TFC HR exhibe un comportamiento similar para los compuestos fenólicos; la máxima pérdida de flujo respecto al agua no alcanza el 8 %. No obstante, se aprecia que para el catecol, al igual que para la NF 90, la membrana experimenta la mayor pérdida en el flujo de permeado. Creemos por tanto, que esta respuesta está relacionada con el carácter hidrófobo de la serie de solutos mostrada en la gráfica de la izquierda.

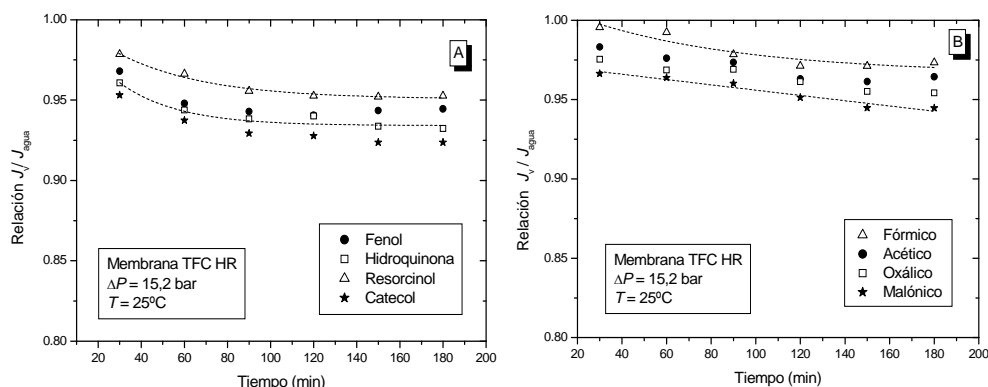


Figura 5.23. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

En el caso de los ácidos carboxílicos las diferencias son también pequeñas y sólo para el ácido malónico la disminución de flujo alcanza el 5 %. Es de suponer entonces, que para una membrana de ósmosis inversa como la TFC HR, la influencia del pH de la disolución de aporte es menos significativa en el funcionamiento de la misma.

En el caso de la membrana de nanofiltración NF 90, la caída de flujo para los ácidos era casi el doble de la mostrada por la TFC HR.

A continuación, en la figura 5.24 se presentan las variaciones de flujo para disoluciones de nitro y clorofenoles.

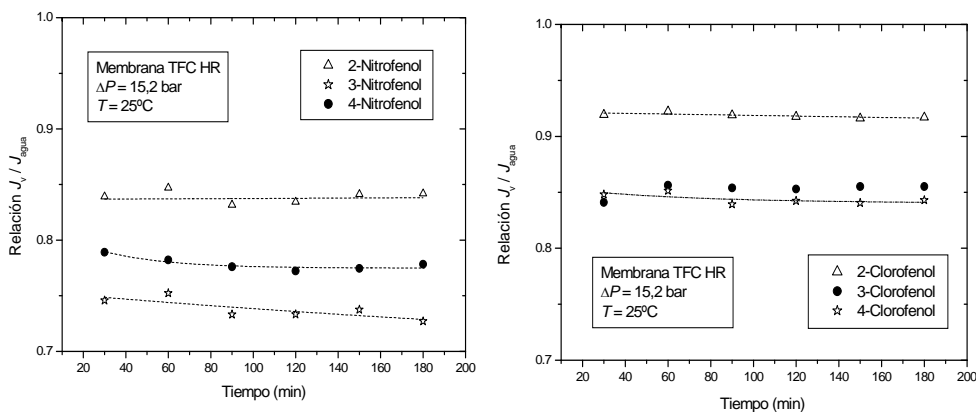


Figura 5.24. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua en la TFC HR para disoluciones orgánicas de nitro y clorofenoles

Al igual que para las membranas de nanofiltración los nitrofenoles provocan una caída de flujo superior a los clorofenoles.

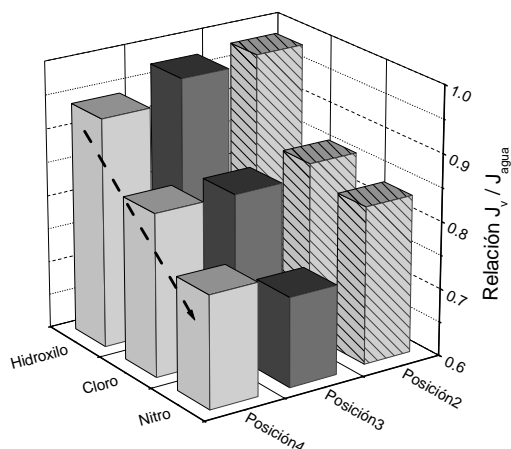


Figura 5.25. Gráfico comparativo de la caída de flujo para derivados del fenol según la posición de los grupos sustituyentes hidroxilo, cloro y nitro

Para la membrana TFC HR en analogía con el análisis anterior, se ha representado la evolución del flujo de permeado en función del grupo

funcional sustituido para un tiempo de 180 min. En la figura 5.25 nuevamente observamos cómo la disminución progresiva del flujo sigue la secuencia hidroxilo-cloro-nitro.

Para finalizar el análisis de la caída de flujo en la membrana TFC HR mostramos en la figura 5.26 la evolución temporal para los compuestos trihidroxilados (pirogalol y floroglucinol) y el ácido maleico.

En este caso, contrariamente a lo observado para la membrana NF 90, el ácido maleico es el soluto que menor descenso de flujo provoca, además, en la gráfica los dos compuestos trihidroxilados se invierten. Vale apuntar, que la disminución de flujo tanto del pirogalol como del floroglucinol sigue siendo pequeña en comparación con compuestos de tamaño similar, como los clorofenoles. Por lo que consideramos que la hidrofobicidad de éstos últimos sea la causa de una mayor caída en el flujo por parte de la membrana.

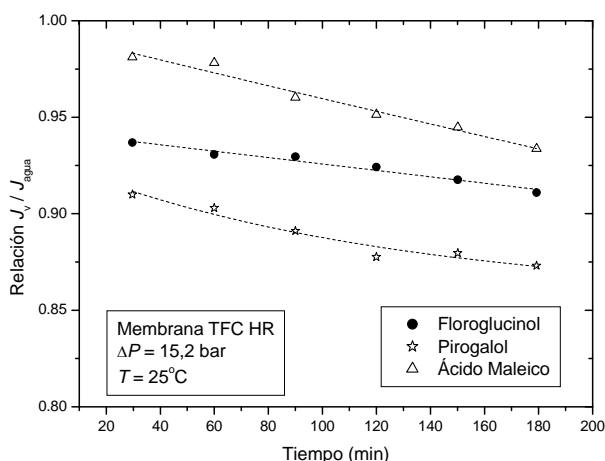


Figura 5.26. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones de compuestos trihidroxilados y ácido maleico

Membrana BW 30

Seguidamente, se muestran los resultados obtenidos en el estudio la variación del flujo de permeado para la membrana BW 30 (figura 5.27).

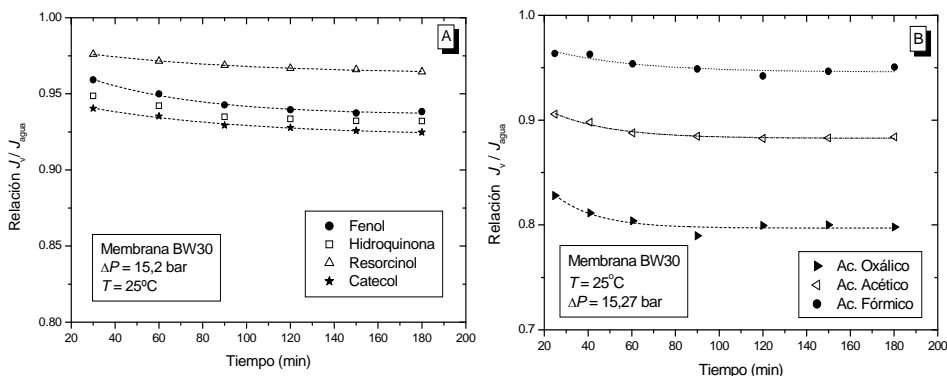


Figura 5.27. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua para disoluciones de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

La membrana BW 30, a semejanza de su homóloga TFC HR, vuelve a mostrar una leve caída de flujo bajo la presencia de compuestos fenólicos en disolución; en cambio, los ácidos carboxílicos conducen a una disminución apreciable del flujo. El ácido oxálico (dicarboxílico) provoca una disminución mayor que los monocarboxílicos seleccionados. Esta tendencia es común a todas las membranas usadas en esta investigación.

En lo referente a la variación del flujo relativo de la membrana BW 30 con el tiempo para los derivados cloro y nitro del fenol (figura 5.28), las disminuciones obtenidas para los clorofenoles son más bien similares. Nuevamente los nitrofenoles experimentan la mayor caída de flujo.

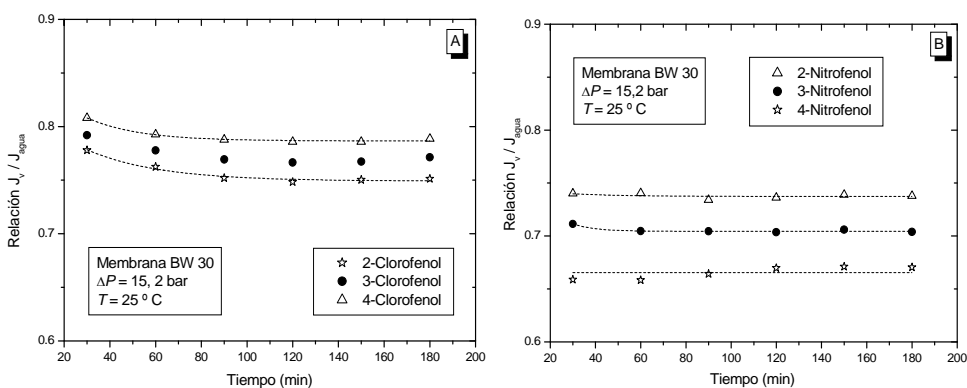


Figura 5.28. Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua en la BW 30 para disoluciones de nitro (A) y clorofenoles (B)

La relación entre el flujo de permeado y el grupo funcional sustituido es similar a la mostrada por las membranas NF 90 y TFC HR, en la figura 5.29 se presenta la caída de flujo de permeado para un tiempo de 180 min en función del grupo funcional sustituido.

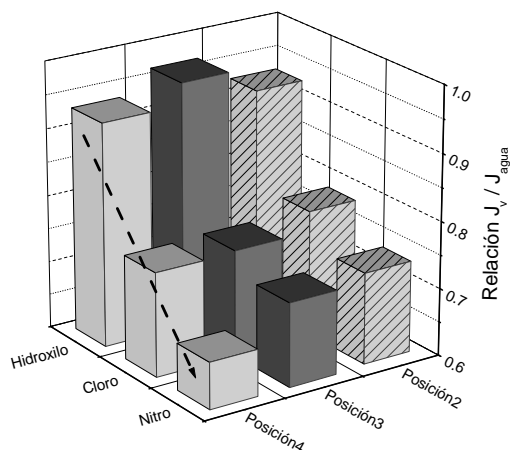


Figura 5.29. Gráfico comparativo de la caída de según la posición de los grupos funcionales hidroxilo, cloro y nitro sustituidos en el fenol

Para la membrana BW 30, la secuencia de la caída de flujo hidroxilo-cloro-nitro vuelve a repetirse, siendo la transición hidroxilo-cloro para todas las posiciones del anillo bencénico más acusada que para el resto de las membranas estudiadas anteriormente.

A continuación se expone una comparación de la caída de flujo experimentada por nuestras cuatro membranas para disoluciones acuosas de fenol y ácido oxálico (figura 5.30) a las presiones respectivas de trabajo. La evolución temporal de la variación de flujo para el fenol es muy similar para las membranas de ósmosis inversa y la NF 90; sólo la NF 270 se separa de los valores porcentuales de las anteriores. En cambio, para el ácido oxálico el comportamiento es totalmente diferenciado para las mismas membranas. La membrana BW 30 experimenta las mayores pérdidas de flujo respecto al agua. Nótese que la escala de ambas gráficas no coincide. Es de suponer entonces, que las membranas difieren en su sensibilidad ante el pH de la disolución. El tamaño de ambos solutos es muy similar, por lo que el efecto de la interacción estérica no parece significativo.

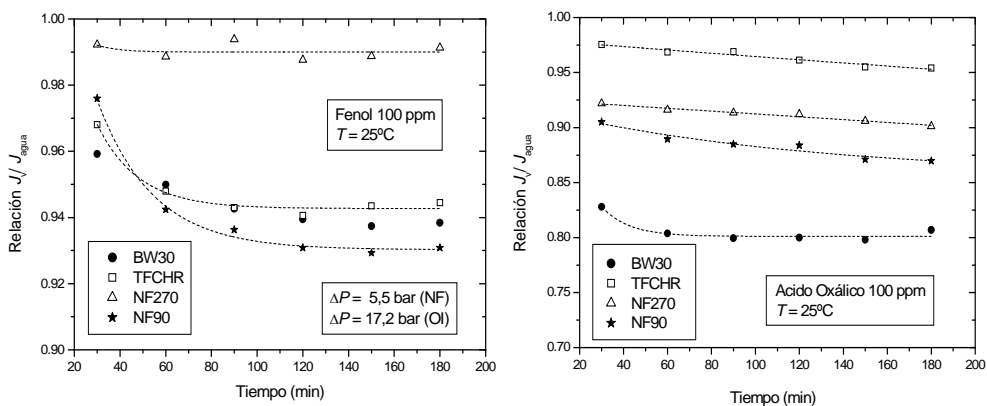


Figura 5.30 Evolución temporal de la caída de flujo respecto al agua de disoluciones acuosas de fenol y ácido oxálico

Con el fin de analizar la influencia de las propiedades fisico-químicas de los solutos orgánicos sobre la caída de flujo que producen sus disoluciones acuosas, se ha comparado el flujo relativo de las mismas con algunas de las propiedades más relevantes de los compuestos estudiados.

Así, en la figura 5.31 se muestra la variación del flujo de las disoluciones orgánicas en función del peso molecular y el diámetro efectivo para las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa. La membrana NF 270 no muestra una dependencia clara frente a las dimensiones moleculares de los solutos; en cambio, su homóloga NF 90 exhibe una cierta tendencia que resulta similar a la observada para las de ósmosis inversa. La caída de flujo es más acusada en las membranas más hidrófobas, NF 90 y BW 30. En general, se distingue la presencia de unas dimensiones críticas, en torno a 100 g/mol (peso molecular) y 1,8 nm (diámetro efectivo), a partir de los cuales la influencia de las dimensiones moleculares sobre la disminución del flujo respecto al agua comienza a ser significativa.

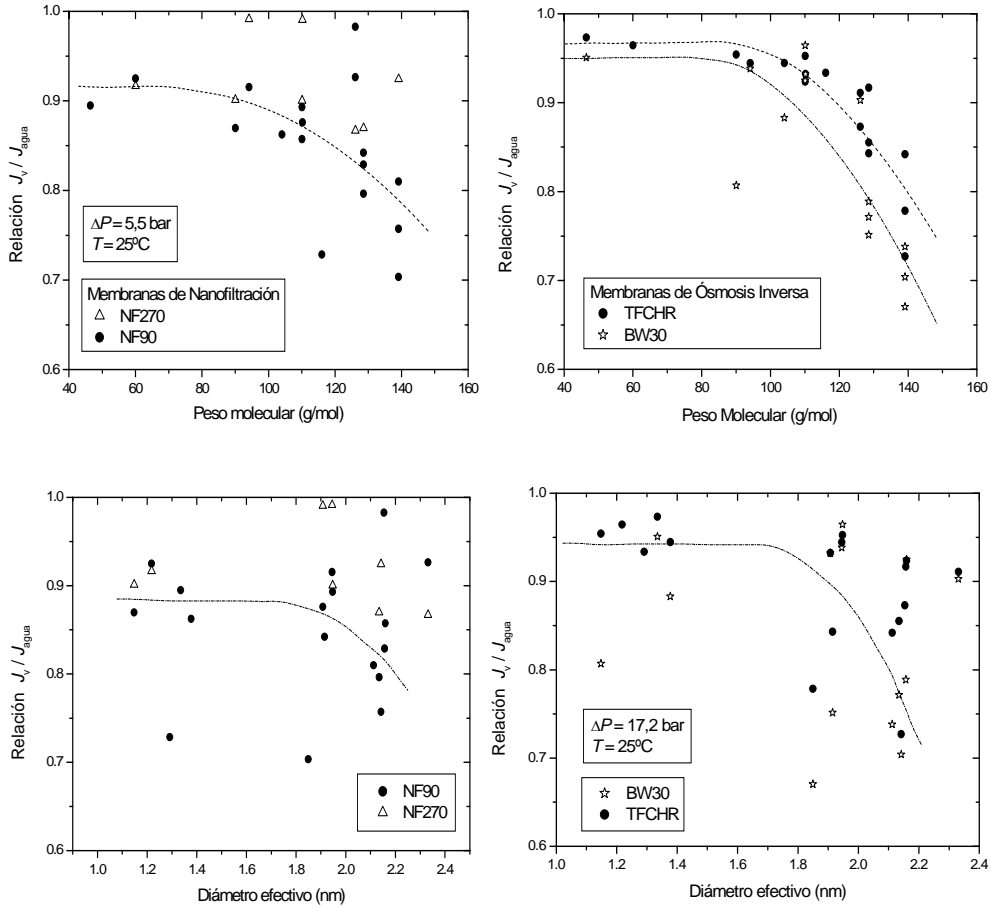


Figura 5.31. Dependencia del flujo relativo al agua con las dimensiones moleculares de los solutos en membranas de NF/OI

En el caso de las membranas de ósmosis inversa muchos autores sitúan su PMC en torno a los 100 Da. Aunque el PMC es un parámetro referido al 90% de rechazo orgánico de las membranas, la acumulación de soluto a la entrada de los poros y la obstrucción en el interior de los mismos, provocada por la interacción estérica poro-soluto conduce irremediablemente a una pérdida de flujo.

Sobre la influencia del carácter ácido de los solutos, mostrada en la figura 5.29, en todos los casos se aprecian dos zonas diferenciadas: ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos, recogidas en el gráfico mediante cónicas y rectángulos, respectivamente. En el caso de los compuestos fenólicos, todas las membranas exhiben una correlación positiva hacia el pK_a , para los segundos esta tendencia sólo es

apreciable en las membranas NF 90 y BW 30. En general, para las membranas seleccionadas a valores crecientes de su constante de disociación se observa que la caída de flujo respecto al flujo de permeado del agua disminuye.

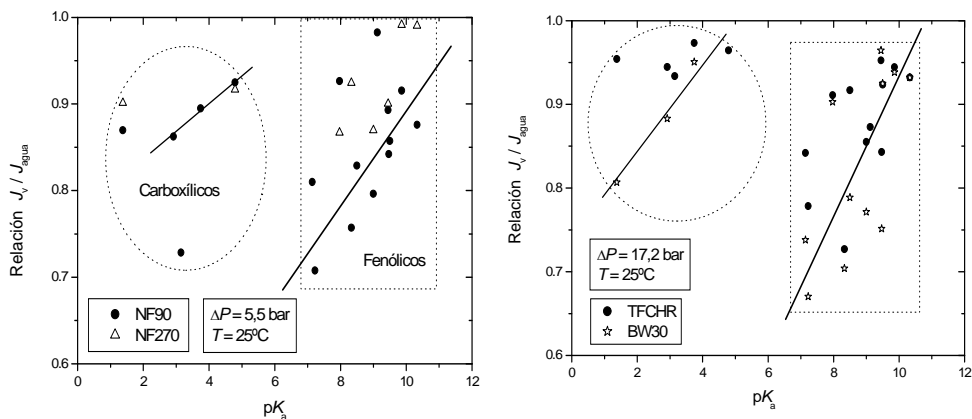


Figura 5.32. Relación entre el flujo relativo al agua y la constante de disociación ácida de los solutos

Finalmente, se presenta en la figura 5.33 la influencia de la hidrofobicidad molecular de los solutos seleccionados, expresada por medio del logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua, sobre la variación del flujo respecto al agua pura.

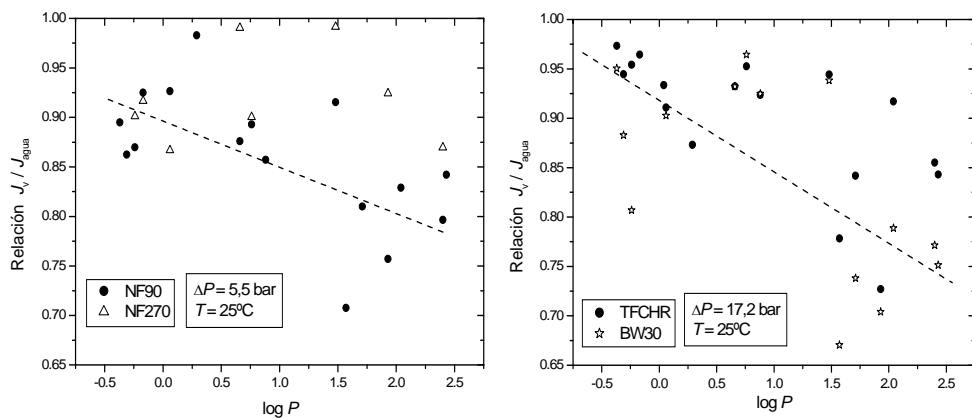


Figura 5.33. Dependencia del flujo relativo al agua con la hidrofobicidad molecular del soluto

Las gráficas anteriores revelan cómo sólo la membrana de nanofiltración NF 270 es la única que no muestra una dependencia negativa entre el flujo relativo al agua y el carácter hidrófobo de los solutos disueltos. La membrana NF 270 con una medida de ángulo de contacto de 29°, es la más hidrófila de todas por lo que las interacciones hidrofóbicas entre membrana y soluto, en su caso, resultan despreciables en comparación con las restantes. Esta correlación negativa entre hidrofobicidad molecular y el flujo de permeado, se explica a través de la adsorción preferente de solutos orgánicos hidrófobos sobre la superficie de la membrana, especialmente en membranas menos hidrófilas, provocando un aumento de la hidrofobicidad de la membrana que provoca una mayor pérdida de flujo.

A manera de conclusión es posible expresar que a excepción de la membrana NF 270, las restantes muestran un grado de dependencia significativo en los valores de flujo de permeado hacia ciertas propiedades fisico-químicas de las especies moleculares estudiadas. Estos resultados están en concordancia con algunas citas bibliográficas en las que se destaca que la caída de flujo puede estar determinada tanto por un tamaño apropiado de soluto que obstruya los poros de la membrana, como por la adsorción de soluto sobre su superficie provocada por la hidrofobicidad molecular de los mismos [Braeken, 2005; Van der Bruggen, 2002].

5.6. Estudio del rechazo de soluto por membranas de nanofiltración y ósmosis inversa

En este apartado se presentan individualmente los resultados correspondientes a cada una de las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa. Con el objetivo de mostrar la evolución temporal de las concentraciones de permeado y concentrado, se muestran al inicio de cada apartado algunas gráficas independientes para solutos modelos, mostrando a continuación el hábito general del rechazo en función del tiempo para los diferentes grupos de compuestos.

5.6.1 Membranas de Nanofiltración

Membrana NF 90

En primer lugar, se presentan en la figura 5.34 los resultados correspondientes a la variación de la concentración y el rechazo con el tiempo para la membrana NF 90.

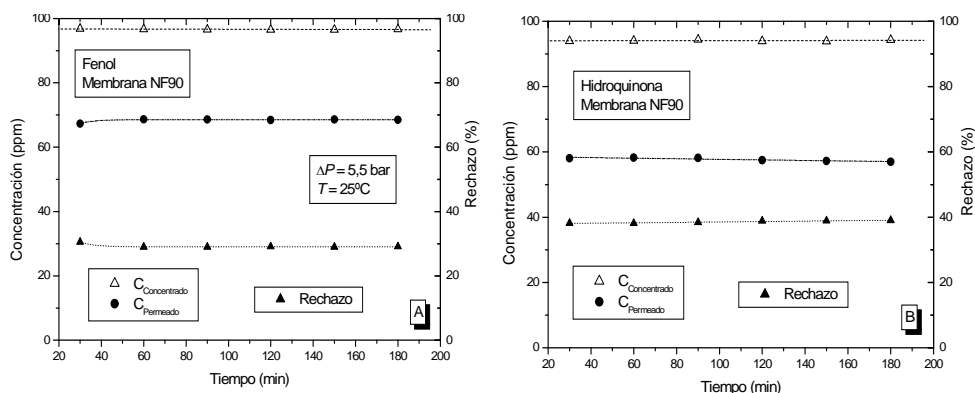


Figura 5.34. Evolución temporal de la concentración y el rechazo en disoluciones de fenol (A) e hidroquinona (B)

Para ambos solutos se aprecia cómo todas las concentraciones se mantienen estables en el tiempo. En el caso del fenol, se obtiene una concentración de permeado mayor que para la hidroquinona, por lo que el rechazo para esta última aumenta su valor en un 10 % con la aparición de un grupo hidroxilo adicional.

En la figura 5.35 se presenta el comportamiento de la membrana NF 90 ante la presencia de ácidos carboxílicos en disolución.

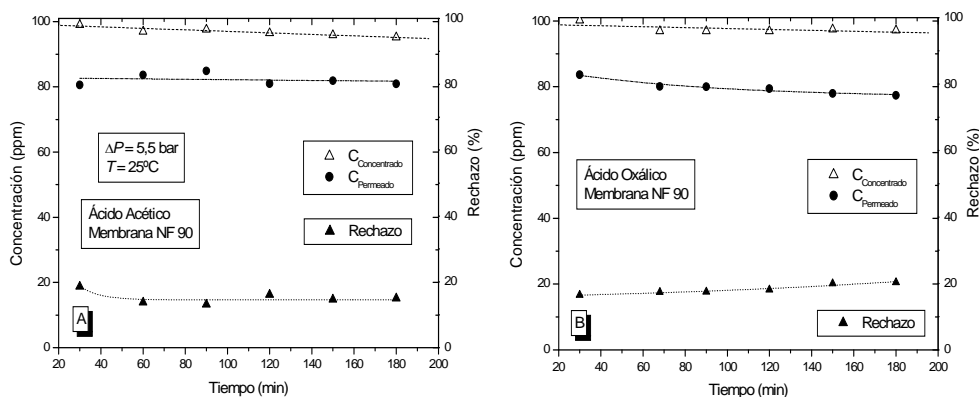


Figura 5.35. Evolución temporal de la concentración y el rechazo en disoluciones orgánicas de ácido acético (A) y ácido oxálico (B)

Como representantes de estos compuestos, se han elegido los ácidos acético y oxálico, según la diferenciación entre mono y dicarboxílicos, respectivamente. En este caso, no se observa una clara diferencia en la respuesta de la membrana. Ambos rechazos se sitúan alrededor del 20 %, siendo claramente inferiores a los mostrados por la membrana para el fenol y la hidroquinona.

A continuación, mostramos las gráficas conjuntas correspondientes al rechazo de los compuestos fenólicos y los ácidos carboxílicos. En la figura 5.36 se aprecia que la membrana NF 90 experimenta un rechazo superior para los compuestos fenólicos, superando el 30 % de retención, mientras que para los ácidos carboxílicos los valores de rechazo apenas alcanzan un 20 %. Sobre los primeros, la adición de un grupo hidroxilo a la molécula de fenol, provoca un aumento del rechazo, siendo más bien similar para los diferentes compuestos, aunque se observa una leve tendencia al aumento del rechazo cuanto más cercanos se encuentran los grupos hidroxilos en el anillo bencénico.

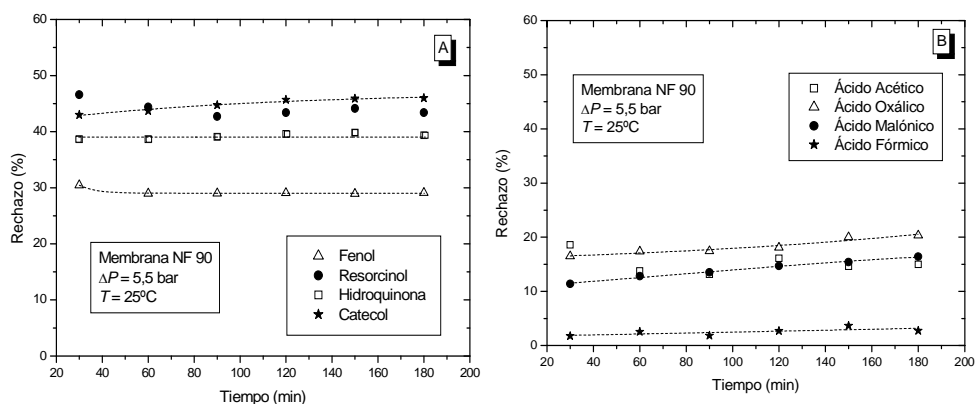


Figura 5.36. Evolución temporal del rechazo en disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos (A) y carboxílicos (B)

En cuanto a los ácidos, la eficiencia en el rechazo de la membrana es mayor para los dicarboxílicos. Esta tendencia es análoga a la observada anteriormente en la caída de flujo respecto al agua pura.

En las gráficas que se presentan en la figura 5.37 se exponen los resultados del rechazo obtenidos para los compuestos nitro y cloro derivados del fenol.

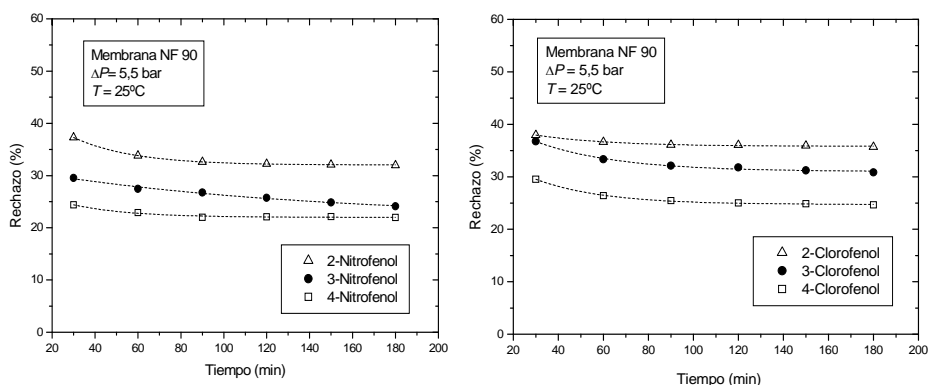


Figura 5.37. Evolución temporal del rechazo para la membrana NF 90 en disoluciones orgánicas de nitro y clorofenoles

En general, tanto en los nitrofenoles como en los clorofenoles, el rechazo se sitúa en un intervalo de 20 a 40 %, siendo ligeramente superior para los segundos. Vemos en ambos casos como el rechazo disminuye según se desplaza el grupo funcional a lo largo del anillo bencénico de la posición 2 a 4, repitiéndose la tendencia observada en los compuestos fenólicos dihidroxilados.

Al igual que se hizo en el apartado 5.4 seleccionamos los valores de rechazo para 180 min de tiempo experimental (rechazo estacionario), con vistas a analizar la influencia de la sustitución de los grupos funcionales en el anillo bencénico. En este caso (figura 5.38) la secuencia de los grupos funcionales hidroxilo-cloro-nitro muestra una tendencia decreciente, y a diferencia de lo observado en la caída de flujo, la posición en el anillo sí exhibe un comportamiento regular creciente en la sucesión 4-3-2.

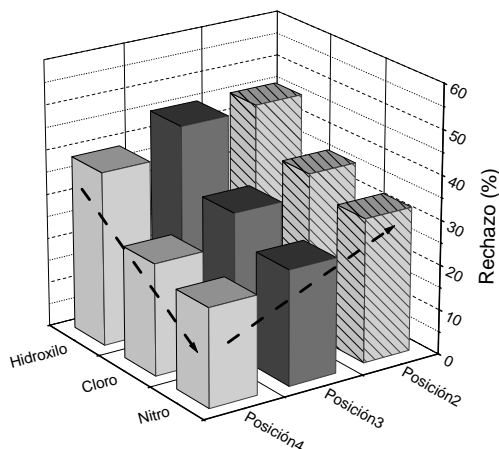


Figura 5.38. Gráfico comparativo del rechazo según la posición en el anillo bencénico de los grupos funcionales hidroxilo, cloro y nitro

Es posible concluir entonces que cuanto más cerca están dispuestos los grupos funcionales en el anillo, mayor es el rechazo que experimenta la membrana NF 90 hacia estos solutos, lo cual puede entenderse a través de un aumento de la repulsión estérica en la secuencia 4-3-2.

En lo que respecta a los compuestos trihidroxilados (pirogalol y floroglucinol), en la figura 5.39 se muestra cómo el rechazo obtenido para estos compuestos aumenta, situándose en el entorno de un 70 %, siendo ligeramente superior en el floroglucinol (74 %), que en el pirogalol (71 %). Si atendemos a las estructuras químicas de estos compuestos (figura 5.16), para el caso del pirogalol la disposición de los grupos hidroxilos es más cercana que en la molécula del floroglucinol, sin embargo, el primero resulta menos retenido por la membrana. El cálculo de los diámetros efectivos de estos compuestos (tabla 5.10) nos informa, que a diferencia de los solutos dihidroxilados, la cercanía de los grupos hidroxilos en el caso del pirogalol conduce a un menor valor de su

diámetro efectivo molecular en comparación con el floroglucinol,. Al apreciar las diferencias en la disposición de los grupos hidroxilos en ambos compuestos es lógico predecir la posible relación de tamaños entre ambos.

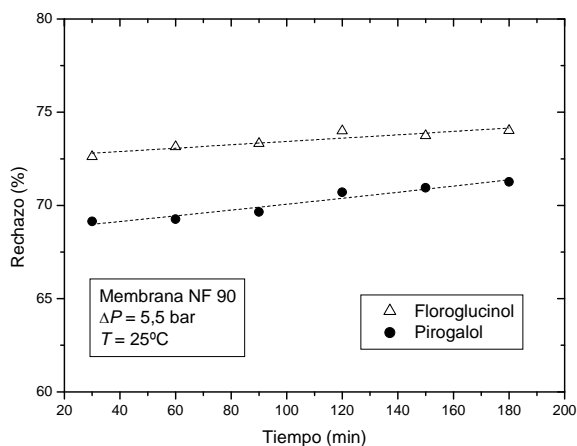


Figura 5.39. Evolución temporal del rechazo para la NF 90 en disoluciones orgánicas de compuestos trihidroxilados

Aunque el análisis de la influencia de las propiedades fisico-químicas de los solutos sobre el comportamiento ante el rechazo de las membranas será tratado posteriormente, ya apuntamos que el tamaño molecular de estas especies puede ser un factor importante en las diferencias encontradas respecto al rechazo de los mismos.

Membrana NF 270

En la figura 5.40 se muestran los resultados obtenidos en el rechazo de soluto experimentado por la membrana de nanofiltración NF 270 en disoluciones acuosas de fenol y ácido. oxálico. En la membrana NF 270 se aprecia que los valores de las concentraciones, al igual que para la NF 90, son estables en el tiempo. El rechazo para ambos compuestos se sitúa por debajo del 20%; sin embargo, los niveles de rechazo para el ácido oxálico superan a los del fenol.

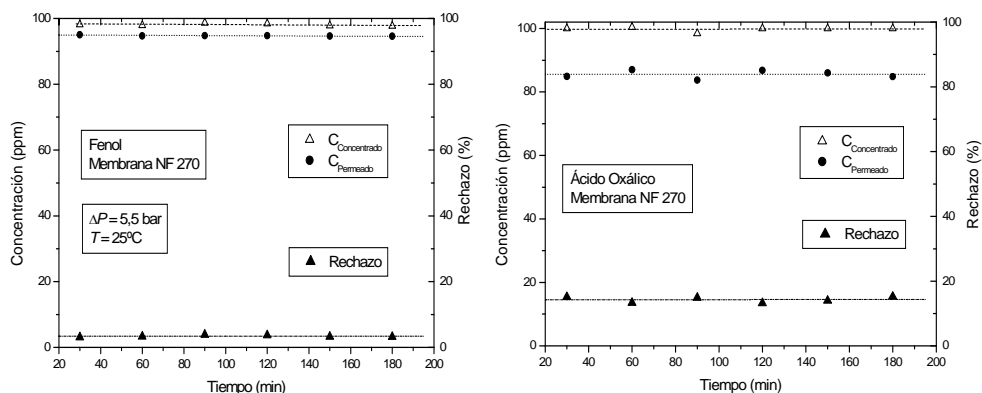


Figura 5.40 Evolución temporal de la concentración y el rechazo para disoluciones acuosas de fenol y ácido oxálico

El fenol y el ácido oxálico a pesar de la semejanza que presentan con relación al peso molecular, en el resto de sus propiedades fisico-químicas exhiben marcadas diferencias (tabla 5.10). Una de ellas reside en sus respectivos valores de pK_a , el cual determina el grado de acidez (pH) de la disolución en contacto con la membrana. La influencia del pH de la disolución sobre el funcionamiento de la membrana será analizada en próximos apartados.

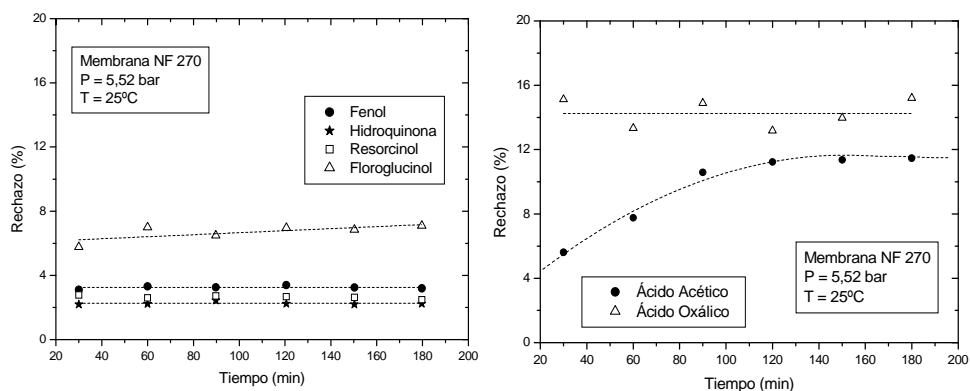


Figura 5.41. Evolución temporal del rechazo para la NF 270 en disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos

En la figura 5.41 se muestra el pobre rechazo que experimenta la membrana NF 270 para disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Vemos que el rechazo se duplica bajo la sustitución de un tercer grupo hidroxilo. En cambio, resulta llamativo que la

retención de ácidos carboxílicos sea superior, conservándose la tendencia de mayor rechazo para los compuestos dicarboxílicos.

En la figura 5.42 se presentan los valores de rechazo encontrados para otros compuestos derivados del fenol por sustitución de diferentes grupos funcionales en la posición meta del anillo benzénico.

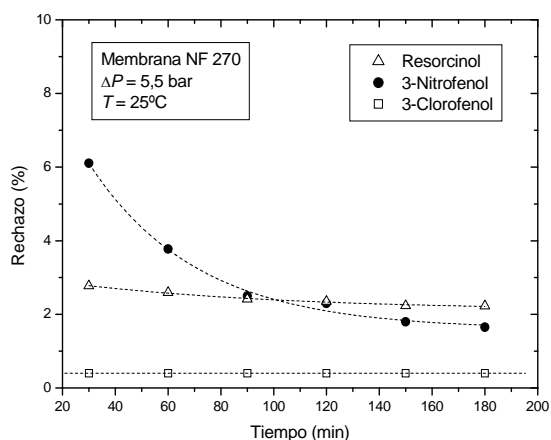


Figura 5.42. Evolución temporal del rechazo en disoluciones orgánicas de compuestos derivados del fenol en la membrana NF 270

No se aprecian grandes diferencias en el comportamiento de la membrana NF 270 ante el rechazo de los compuestos mostrados en la figura 5.42. Sólo cabe resaltar que para el caso del 3-nitrofenol se evidencia una caída en el rechazo más acusada que para el resto de solutos.

5.6.2 Membranas de Ósmosis Inversa

En este epígrafe se muestran los valores de rechazo experimentados por las membranas de ósmosis inversa TFC HR y BW 30 ante los solutos orgánicos modelos.

Membrana TFC HR

Al igual que en el epígrafe anterior, la figura 5.43 recoge el comportamiento global de las concentraciones de permeado y concentrado, así como el rechazo, para dos compuestos: fenol e hidroquinona. Según se aprecia en la figura las concentraciones de permeado y concentrado son estables en el tiempo.

Comparativamente la membrana TFC HR rechaza más a la hidroquinona que al fenol, con una diferencia aproximada de un 10 %.

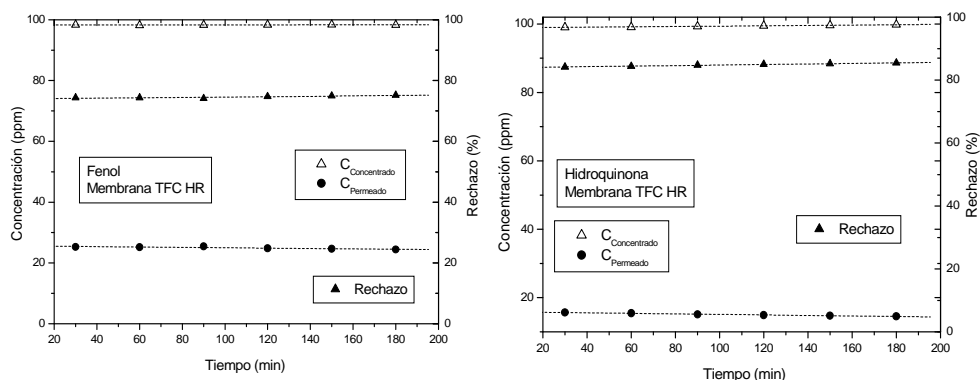


Figura 5.43. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de fenol e hidroquinona

A continuación, se muestra en la figura 5.44 el mismo análisis para dos solutos representativos de los ácidos carboxílicos: oxálico y acético.

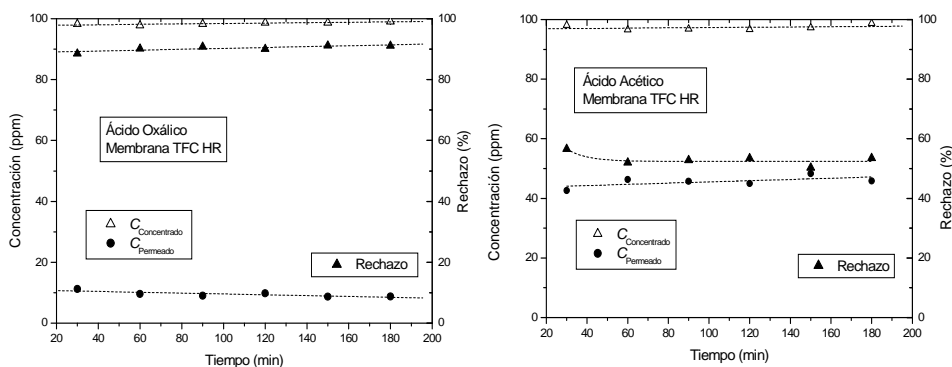


Figura 5.44. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos

Para los ácidos se observa una clara distinción entre los niveles de rechazo, en este caso la diferencia es superior al 25 %.

En la figura 5.45 se presenta de manera conjunta la evolución temporal del rechazo en la membrana TFC HR para compuestos fenólicos hidroxilados y ácidos carboxílicos.

El rechazo de los compuestos fenólicos dihidroxilados es similar y superior al fenol; por el contrario, los ácidos dicarboxílicos (malónico y oxálico) exhiben una amplia diferenciación en el rechazo respecto a los monocarboxílicos (acético y fórmico).

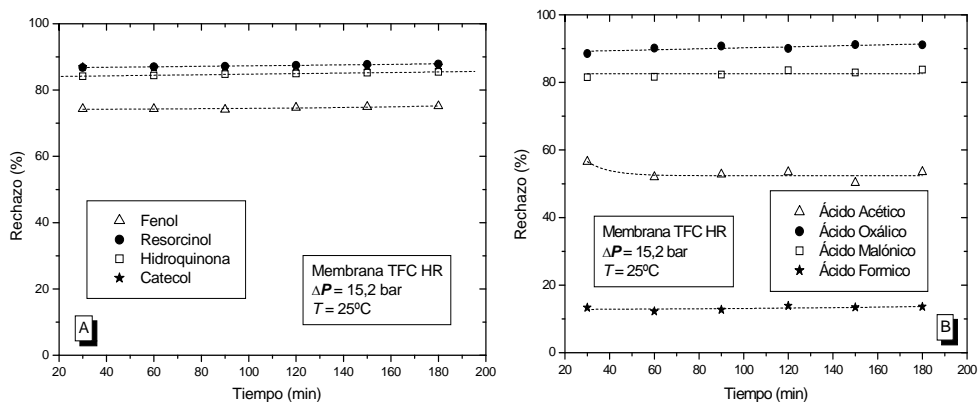


Figura 5.45. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

Vale apuntar además, que las cuotas de rechazo obtenidas para los ácidos malónico y oxálico, son comparables a las mostradas por la membrana hacia los compuestos fenólicos. Resulta interesante el hecho de que el ácido oxálico resulte el soluto más retenido por la membrana TFC HR.

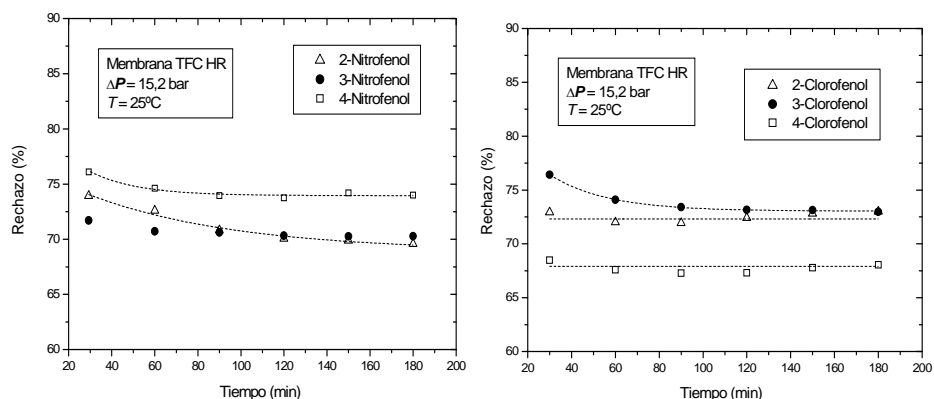


Figura 5.46. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de nitrofenoles y clorofenoles

Al igual que en casos anteriores, se estudió el rechazo de la membrana para disoluciones acuosas de compuestos nitro y cloro derivados del fenol, tal como se aprecia en la figura 5.46.

El rechazo de los compuestos nitro y cloro derivados del fenol es bastante similar, con una retención algo menor del 4-clorofenol. Siguiendo el curso del análisis del comportamiento del rechazo de la membrana en función del grupo funcional sustituido en el anillo bencénico, se presenta la figura 5.47.

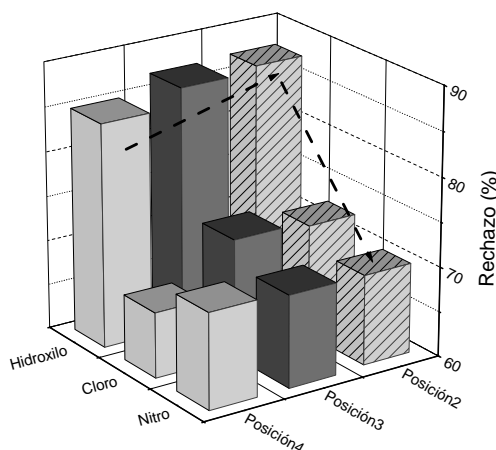


Figura 5.47. Gráfico comparativo del rechazo según la posición en el anillo bencénico de los grupos funcionales hidroxilo, cloro y nitro

En este caso sólo resulta reseñable la diferencia que se aprecia en el rechazo entre los compuestos dihidroxilados y los derivados nitro y cloro del fenol. Para la membrana TFC HR no se distinguen las secuencias encontradas, según la posición y el grupo funcional, en la membrana NF 90. Sólo para el grupo hidroxilo se aprecia un ligero aumento en el rechazo según la secuencia 2-3-4.

Finalmente para la membrana TFC HR, se muestra el comportamiento del rechazo de compuestos trihidroxilados y un ácido carboxílico adicional (figura 5.48). Al igual que para las membranas de nanofiltración, los compuestos trihidroxilados muestran los mayores niveles de rechazo. A diferencia de la membrana NF 90, cuanto más cercanos están dispuestos los grupos hidroxilos (pirogalol) mayor es el rechazo. El ácido maleico como representante de los ácidos carboxílicos, también resulta el más retenido entre éstos por la membrana TFC HR.

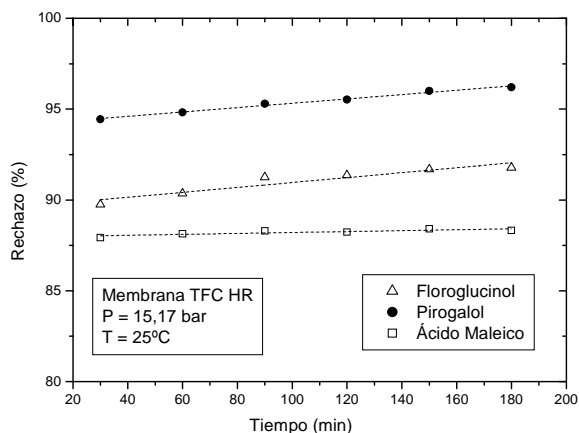


Figura 5.48. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de compuestos trihidroxilados y ácido maleico

Membrana BW 30

Las próximas figuras 5.49 y 5.50 están dedicadas a reflejar el comportamiento de la membrana de ósmosis inversa BW 30 para el rechazo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

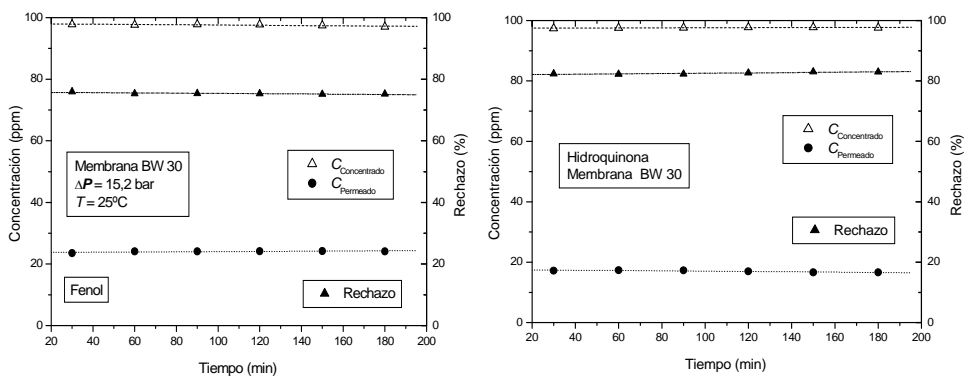


Figura 5.49. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de fenol e hidroquinona

Como se ve en las figuras 5.49 y 5.50 a semejanza del comportamiento mostrado por las membranas anteriores, las concentraciones de permeado y concentrado permanecen constantes en todo el intervalo de tiempo. Además, los valores de rechazo experimentados por la BW 30 para fenol e hidroquinona son casi idénticos a los de la membrana TFC HR.

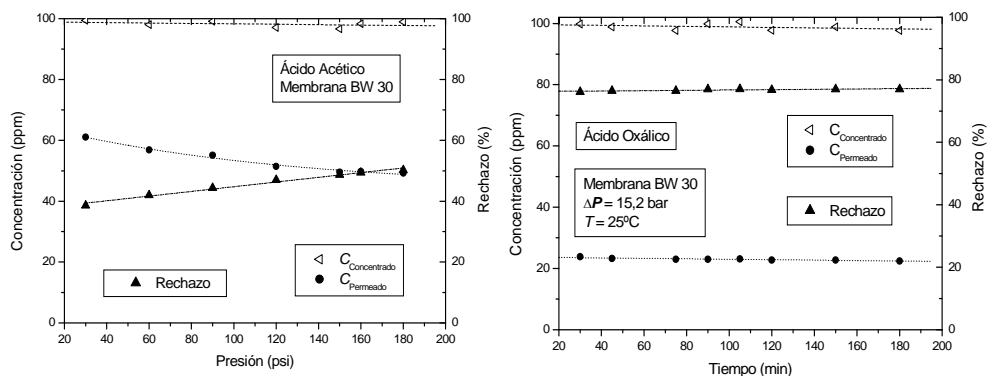


Figura 5.50. Evolución temporal del rechazo para disoluciones de ácidos acético y oxálico

Como se ve en la figura 5.47, el grado de retención que presenta la membrana BW 30 para el ácido oxálico es semejante al mostrado por la misma hacia el fenol, volviendo a ser superior al del ácido acético. Para este último, se evidencia una disminución progresiva en la concentración del permeado. Posiblemente este comportamiento está relacionado la disminución gradual que experimenta esta membrana respecto al flujo relativo al agua pura para este tipo de solutos.

En la figura 5.51 se exponen los resultados experimentales del rechazo en compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

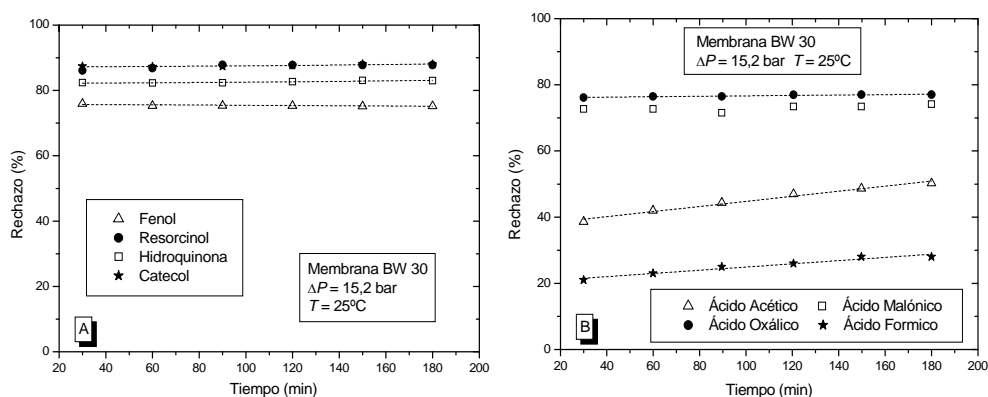


Figura 5.51. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

El comportamiento general de la membrana BW30 ante el rechazo resulta muy similar al de la membrana TFC HR. Nuevamente se observa

una clara diferenciación ante el rechazo de los ácidos según el número de grupos carboxilos. La retención de los compuestos fenólicos, a su vez, vuelve a ser semejante. A continuación en la figura 5.52 se presentan las gráficas correspondientes al rechazo de compuestos nitro y cloro derivados del fenol por la membrana BW 30.

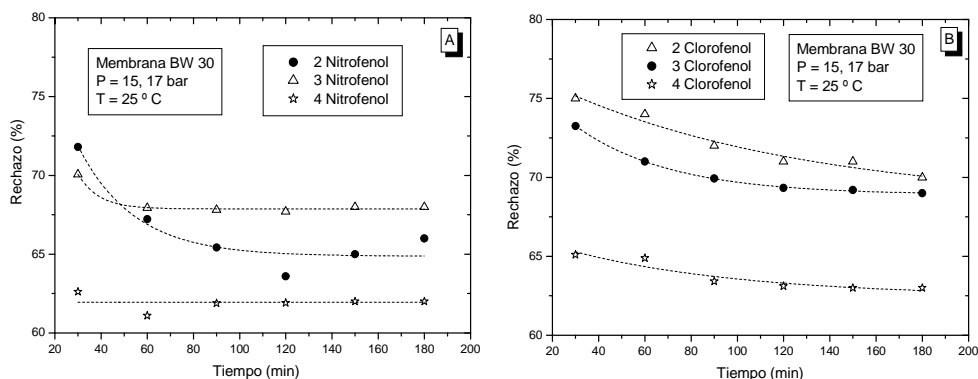


Figura 5.52. Evolución temporal del rechazo para disoluciones acuosas de nitrofenoles (A) y clorofenoles (B)

Una vez más, los compuestos clorados resultan ser más rechazados por la membrana. Además, se evidencia la menor retención que experimenta la membrana BW 30 para estos solutos en comparación con los compuestos fenólicos hidroxilados, como se aprecia en la figura 5.53.

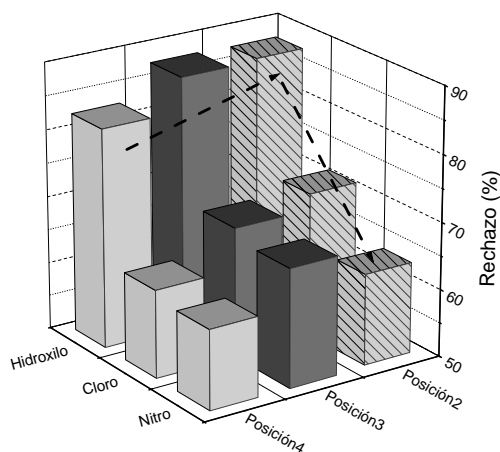


Figura 5.53. Gráfico comparativo del rechazo según la posición en el anillo bencénico de los grupos funcionales hidroxilo, cloro y nitro

5.6.3 Estudio de la correlación entre el rechazo y las propiedades del soluto

A continuación se analiza para cada una de las membranas la dependencia del rechazo para solutos orgánicos con las propiedades fisico-químicas de las especies moleculares modelo. En este análisis del comportamiento de las membranas en función de las propiedades fisico-químicas de los solutos, hemos decidido no incluir a la membrana de nanofiltración NF 270 por el pobre rechazo que exhibe ante la mayoría de los solutos orgánicos modelos.

Influencia del tamaño molecular

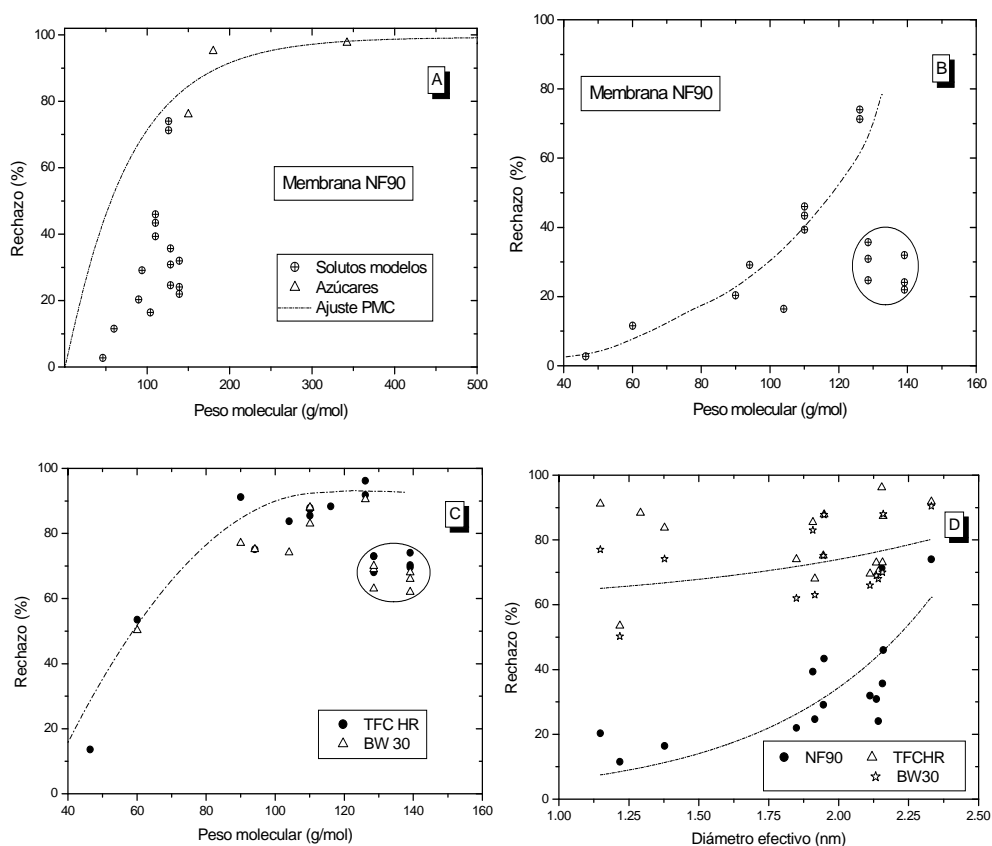


Figura 5.54. Dependencia del rechazo de soluto con las dimensiones moleculares de los compuestos orgánicos. En la gráfica (A) se ha incluido también los azúcares y el ajuste de los polientilenglicoles empleado en la determinación del PMC

En la figura 5.54 se muestra la influencia del tamaño molecular del soluto (peso molecular y diámetro efectivo) sobre el funcionamiento para el rechazo de las membranas de NF/OI seleccionadas en este estudio. En esta figura se diferencia la influencia del peso molecular de los solutos sobre el rechazo de la membrana NF 90 en dos gráficas.

En la gráfica (A) se han incluido tanto los azúcares, como el modelo obtenido en la determinación del PMC de esta membrana, con el fin de estudiar la validez de este modelo en la tendencia al rechazo que experimenta la membrana NF 90 en presencia de nuestros solutos modelo. En las gráficas (B) y (C) se presentan sólo los resultados experimentales del rechazo de los compuestos orgánicos de interés, en función del peso molecular de los mismos para las membranas NF 90, TFC HR y BW 30.

La gráfica (A) nos muestra cómo los azúcares seleccionados para la determinación del radio medio de poro de la membrana NF 90, exhiben valores de rechazo en concordancia con la tendencia del modelo del PMC; en cambio, la mayoría de los compuestos modelo se desvían de dicha correlación.

Es importante tener en cuenta, que el intervalo de pesos moleculares que engloba los solutos seleccionados, apenas alcanza los 150 g/mol, que es sólo la décima parte del intervalo total que abarca el modelo; estando por debajo de 180 Da, valor obtenido como PMC de esta membrana. No es de esperar entonces, que en el intervalo propuesto, el rechazo alcance un comportamiento asintótico, especialmente cuando el mismo, dentro del modelo de PMC, se asocia al transporte difusivo.

La tendencia mostrada por nuestros compuestos modelos es coherente con la mostrada por otros autores en el mismo intervalo de pesos moleculares [Van der Bruggen, 2000].

Los compuestos cloro y nitro derivados del fenol señalados en círculos en las gráficas (B) y (C), se desvían del comportamiento general que muestra el rechazo experimentado por las membranas. La membrana NF 90 exhibe una dependencia monótona creciente frente al peso molecular, en cambio, las membranas de ósmosis inversa, salvo para los ácidos monocarboxílicos (solutos de menor peso), no muestran una clara tendencia en su comportamiento frente al peso molecular de los

compuestos en el entorno de los 100 g/mol. Estas diferencias en el comportamiento de membranas de NF y OI fueron mostradas por Kiso [2001] en el estudio de disoluciones de compuestos orgánicos, guardando una gran similitud con nuestros resultados.

A pesar de que el modelo de PMC no resulta aplicable a membranas de ósmosis inversa, en la bibliografía algunos autores publican como valor característico de PMC para las membranas BW30 y TFC HR la cifra de 100 Da [Pei Xu, 2006]. Los resultados experimentales obtenidos para el rechazo en función del peso molecular en estas membranas, pueden ser coherentes con esta aproximación.

A la hora de describir la interacción por tamaño son muchos los autores [Agenson, 2003; Ozaki, 2002; Braeken, 2005] que proponen parámetros alternativos al peso molecular, por no considerar a éste como una medida real de la interacción de tipo estérico. En este caso, se ha propuesto el diámetro efectivo como medida complementaria en el estudio de la repulsión por tamaño, con el objetivo de considerar la forma molecular de las especies. Como se aprecia en la gráfica (D) de la figura 5.54 el funcionamiento para el rechazo de la membrana NF 90 resulta mucho más sensible al diámetro efectivo de las especies retenidas, que las membranas de ósmosis inversa. Este comportamiento es coherente con la dependencia mostrada hacia el peso molecular. En el caso de las membranas TFC HR y BW 30 no es substancial el efecto de las dimensiones moleculares de los solutos orgánicos sobre el rechazo mostrado por las mismas.

Influencia de la constante de disociación ácida (pK_a)

En la figura 5.55 se ilustran los valores del rechazo de las membranas, en función de la constante de disociación ácida y la hidrofobicidad molecular de las especies estudiadas.

El carácter ácido de las especies moleculares muestra una evidente influencia sobre el rechazo de soluto por las membranas. Para ambos tipos de membranas se aprecia la presencia de un mínimo aparente entre los valores 4 y 5 de pK_a . Este comportamiento es mucho más acusado en las membranas de ósmosis inversa.

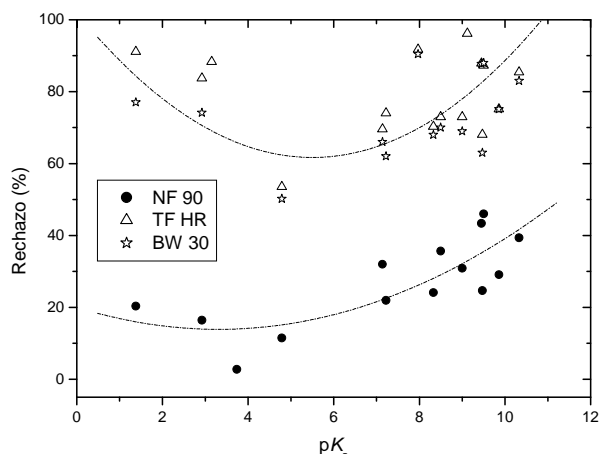


Figura 5.55. Dependencia del rechazo de soluto de la constante de disociación ácida (pK_a) en membranas de NF/OI

El valor de la constante de disociación ácida de los solutos determina el pH de la disolución de aporte, parámetro que a su vez modifica la densidad de carga electrónica de la superficie de la membrana [Childress, 2000]. La medida experimental que se usa para estudiar el potencial eléctrico de la superficie de las membranas es el potencial de doble capa eléctrica o potencial zeta (ζ). La dependencia de este parámetro en función del pH de la disolución en contacto con la membrana es un objeto de estudio obligado en la caracterización de membranas de NF/OI, por la información que aporta acerca de la interacción electrostática presente en la interfase membrana-soluto cargado.

Dado que los compuestos propuestos son ácidos de diferente fortaleza y las medidas se han llevado a cabo sin alterar el pH natural que origina el soluto, la variación del pH de la disolución puede conducir a cambios en los niveles de rechazo que experimentan las membranas. La influencia del pH de la disolución de aporte sobre el funcionamiento de las membranas será discutida más adelante en un apartado individual. No obstante, podemos concluir a vista del comportamiento que muestran las membranas seleccionadas en este estudio, que el pK_a de los compuestos orgánicos es un parámetro influyente en el rechazo de este tipo de solutos.

Influencia de la hidrofobicidad molecular ($\log P$)

Para abordar la discusión de la influencia de la hidrofobicidad molecular sobre el rechazo, hemos diferenciado en la figura 5.56 dos zonas: los semiejes positivo y negativo de las abscisas.

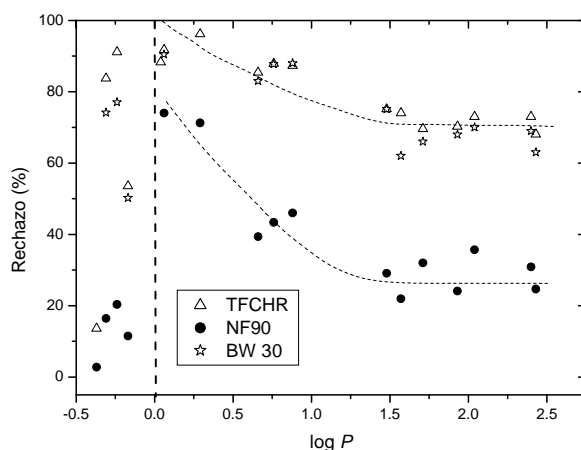


Figura 5.56. Dependencia del rechazo de soluto de la hidrofobicidad molecular ($\log P$) en membranas de NF/OI.

Para los compuestos con $\log P$ negativo, o sea, hidrófilos, no se aprecia un comportamiento definido en ninguna de las membranas propuestas. En el comienzo del semieje positivo se esboza una dependencia negativa, decreciente, en los valores de rechazo respecto al logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua, hasta alcanzar un comportamiento regular para los compuestos más hidrófobos. Esta dependencia del rechazo de las membranas de NF/OI con la hidrofobicidad molecular de las especies ha sido descrita en la literatura como primordial en la comprensión del funcionamiento de este tipo de membranas en cuanto al rechazo de solutos orgánicos [Braeken, 2005; Kiso, 2001; Kimura, 2003. Boussu, 2007]. A medida que aumenta la hidrofobicidad molecular de los compuestos, especialmente para membranas más hidrófobas como la NF 90, éstos atraviesan con mayor facilidad la membrana al encontrarse más cerca de la misma.

Los compuestos seleccionados en esta investigación son, según los datos de la tabla 5.106, hidrófilos ($\log P < 1$) y ligeramente hidrófobos ($\log P < 3$). Para este tipo de compuestos los trabajos publicados sobre la relación entre el rechazo de soluto y la hidrofobicidad están en total

concordancia con nuestros datos experimentales [Boussu, 2008; Kiso, 2000]. A pesar de las ligeras diferencias que puedan aparecer en la caracterización de las membranas TFC HR y BW 30, su funcionamiento como barrera selectiva al paso de estos compuestos orgánicos es francamente semejante.

Correlación entre rechazo y flujo de permeado

Como colofón al análisis realizado sobre el funcionamiento de las membranas acerca de la caída de flujo de permeado respecto al agua y el rechazo de soluto, se presenta en la figura 5.57 la relación entre estas dos variables.

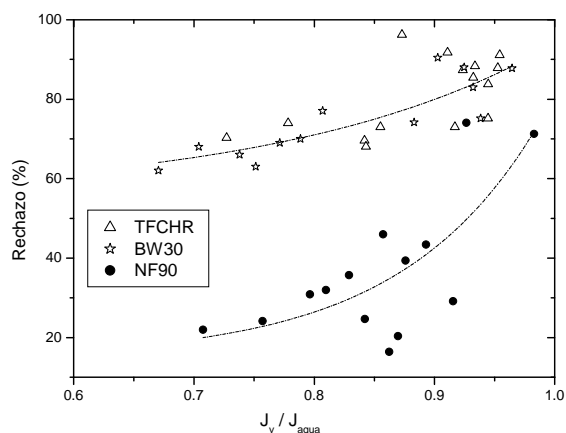


Figura 5.57. Relación entre flujo relativo y rechazo en membranas de NF/OI. Por la tendencia mostrada en la figura 5.57, deducimos que cuanto es menor es la pérdida de flujo, mayor resulta el rechazo. Esta conclusión no resulta de fácil comprensión, sobre todo si se asocia a fenómenos de ensuciamiento. Partiendo del hecho de que el tiempo de trabajo experimental sólo fue de 3 h, dichos fenómenos no deben jugar un papel significativo en el funcionamiento de la membrana.

Como se ha dicho antes, la posible formación de capas de adsorción debido a la hidrofobicidad de los compuestos sobre la superficie de la membrana, la hace más hidrófoba, lo que explicaría la disminución de flujo observada con anterioridad.

Volviendo a los resultados del estudio de la influencia de las propiedades físico-químicas, destaca el hecho de que para aquellos

solutos menos hidrófobos, las pérdidas de flujo son menores, siendo mayor el rechazo. Una posible explicación se encuentra en que al ser las membranas hidrófobas, según la medida del ángulo de contacto, permitirá acercarse mucho más a aquellos compuestos más hidrófobos. Un aumento en la adsorción de los mismos, provoca un descenso en flujo, y a la vez facilita su paso a través de la membrana. En resumen, que cuanto más cerca, mejor pasan. La topología de la dependencia que muestra la figura 4.49 es muy similar a las gráficas publicadas recientemente por Boussu [2008] y Ozaki [2008], en el estudio de estas variables en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa.

5.7 Influencia de las condiciones operacionales sobre el funcionamiento de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa

El efecto de la presión de trabajo, la concentración de soluto, la temperatura del sistema y el pH de la disolución de aporte sobre el flujo de permeado y el rechazo de los compuestos orgánicos modelos serán tratados en este apartado, con vistas a estudiar el funcionamiento de las membranas de NF/OI bajo distintas condiciones operacionales.

5.7.1 Influencia de la presión transmembrana

Abordaremos el estudio de la importancia de la presión a través de la membrana, verificando su influencia sobre la caída del flujo respecto al agua y el rechazo en las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, por este orden, en aquellos solutos de especial interés para esta investigación. Como se ha expresado anteriormente, los intervalos de presión investigados para las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa difieren en valor, según las presiones propias de trabajo de las mismas.

Caída de flujo

Para el estudio del flujo relativo al agua se dividió el valor del flujo a cada presión, por el correspondiente al agua pura en el valor máximo de presión. En la figura 5.58 se muestran los datos experimentales recogidos para disoluciones acuosas de compuestos fenólicos en las membranas NF 90 y NF 270.

Conforme aumenta la presión, aumenta el flujo de permeado; crece la fuerza impulsora venciendo la resistencia mecánica de la membrana. Según se aprecia en la figura 5.58 las variaciones de flujo experimentadas por las membranas de nanofiltración son similares, mostrando en cada caso una mayor pérdida de flujo por la adición de un grupo hidroxilo a la estructura del fenol, resultado idéntico a lo observado en la evolución temporal del flujo para estos compuestos.

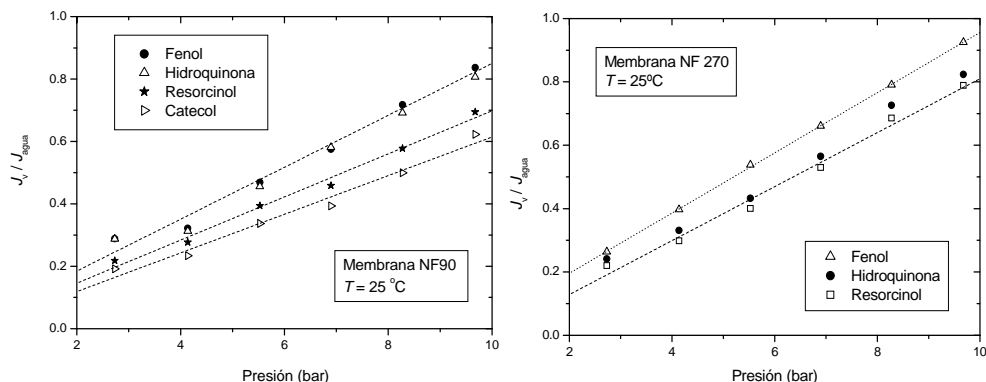


Figura 5.58. Caída de flujo respecto al agua en membranas de nanofiltración en función de la presión para el fenol, hidroquinona, resorcinol y catecol. J_{agua} corresponde al flujo a la máxima presión

A continuación, se muestra en la figura 5.59 la influencia del grupo funcional sustituido en el anillo bencénico para la membrana NF 90, así como los resultados del flujo en función de la presión para disoluciones de ácidos carboxílicos en la misma membrana.

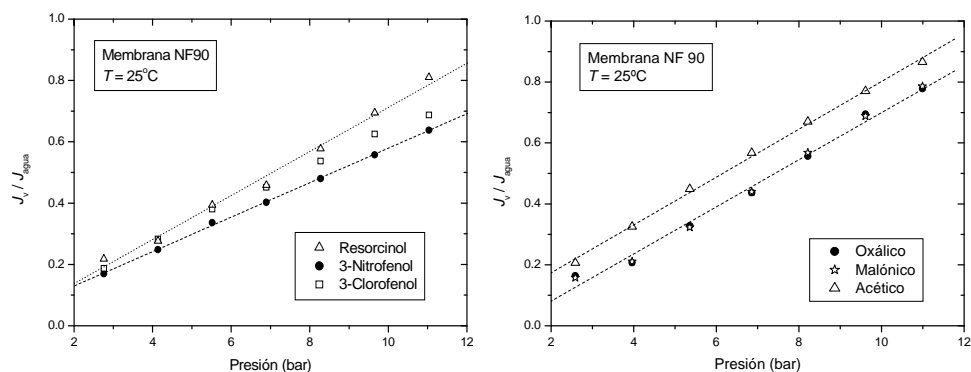


Figura 5.59. Flujos relativos al agua en función de la presión para la membrana NF 90 en disoluciones acuosas de compuestos derivados del fenol y ácidos carboxílicos

En la figura 5.59 se distinguen dos tendencias ya observadas anteriormente, el aumento de la pérdida de flujo según la secuencia hidroxilo-cloro-nitro, y la diferencia entre los ácidos mono y dicarboxílicos.

Para las membranas de ósmosis inversa (figura 5.60), se observan pequeñas diferencias entre las mismas. La membrana BW 30 manifiesta cierta selectividad en la caída de flujo en comparación con su homóloga TFC HR.

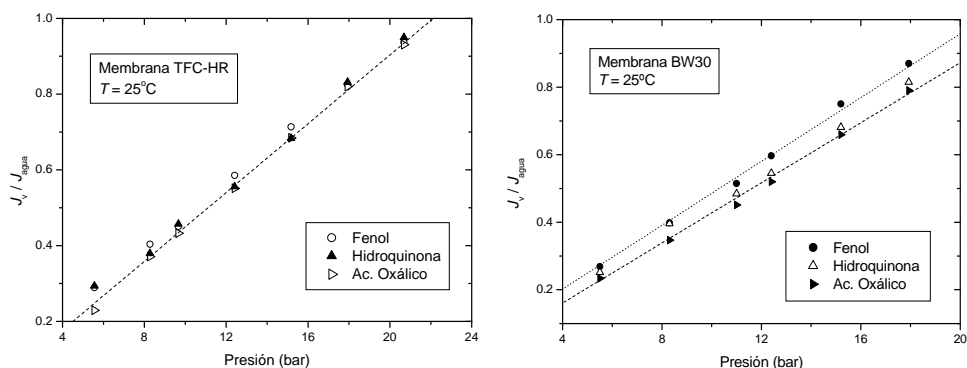


Figura 5.60. Caída de flujo respecto al agua en membranas de ósmosis inversa TFC HR y BW30 en función de la presión

Al igual que para las membranas de nanofiltración, la caída de flujo para la TFC HR y la BW 30 muestra una dependencia lineal del flujo relativo al agua con la presión transmembrana.

Rechazo de soluto

A continuación se analiza la influencia de la presión transmembrana sobre el rechazo de nuestros solutos de interés. En la figura 5.61 se presenta la evolución del rechazo en la membrana NF 90 en disoluciones acuosas de compuestos fenólicos hidroxilados y ácidos carboxílicos.

El efecto de la presión sobre el rechazo de la membrana NF 90 es claramente positivo, mostrando una cierta relación lineal a bajas presiones y cierta tendencia a la saturación para valores de presión superiores.

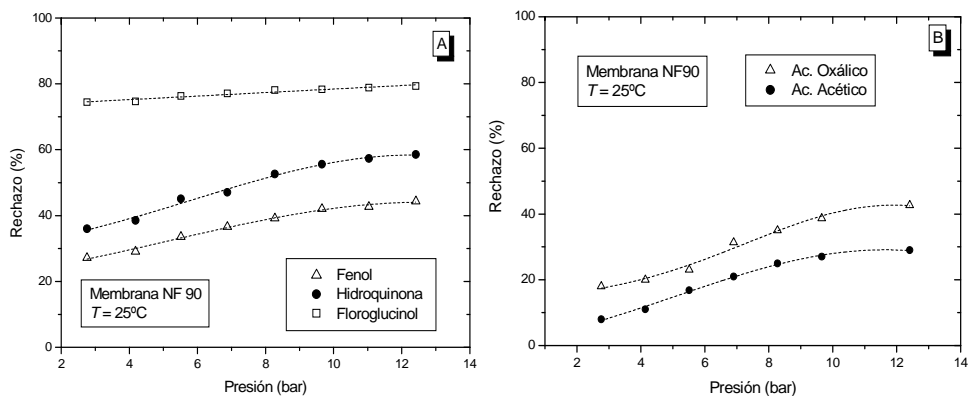


Figura 5.61. Evolución del rechazo con la presión en disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

En la figura 5.62 se muestra la dependencia de las concentraciones de permeado y concentrado para el fenol, conjuntamente con el rechazo. Dado que el concentrado se mantiene constante, el aumento del rechazo está condicionado a la evolución de la concentración de permeado, en este caso negativa. En el caso de membranas porosas de micro y ultrafiltración, un aumento de la presión transmembrana produciría un efecto contrario en el rechazo, ya que al forzar un aumento de flujo, se obliga al paso de mayor contenido de soluto a través de la membrana.

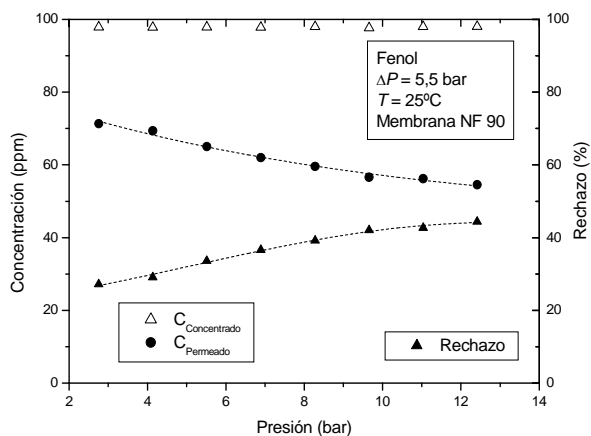


Figura 5.62. Evolución del rechazo y la concentración del fenol con la presión para la membrana NF 90

Para la membrana NF 90 el efecto es opuesto, dado que la misma presenta una capa activa de poliamida. Su funcionamiento en el rechazo

es cercano a las membranas de ósmosis inversa en el espectro de filtración (Anexo 7.1). El mecanismo regulador de transferencia de masa en membranas de poliamida es el de disolución-difusión. Según este modelo, la permeación de soluto depende sólo de la difusividad del mismo, por lo que un aumento de la presión provoca un incremento del término convectivo, aumentando la cantidad de disolvente que atraviesa la membrana. De esta manera, disminuye la concentración de soluto en el permeado aumentando el rechazo experimentado por la membrana.

En el caso de la membrana NF 270, con una distribución de tamaño de poro superior a la anterior, se aprecia cómo el tamaño del soluto es determinante en la evolución del rechazo según la presión aplicada (figura 5.63).

Para el floroglucinol el comportamiento es similar al visto en la membrana NF 90; a medida que disminuye el tamaño del soluto, la pendiente de la regresión lineal es menor, hasta mostrar para el caso del fenol un valor ligeramente negativo. Al ser una membrana “relativamente” abierta en comparación con la NF 90, el rechazo de soluto en función de la presión para compuestos de menor tamaño muestra una relación inversa. Dicho comportamiento es coherente con membranas de nanofiltración “abiertas” donde la capa activa de las mismas está constituida por polisulfona o polietersulfona.

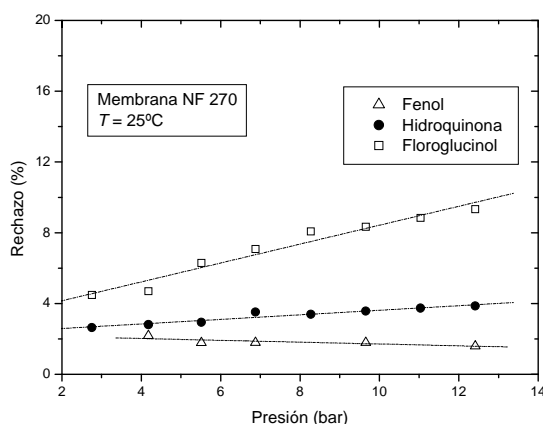


Figura 5.63. Evolución del rechazo respecto a la presión para la NF 270 en disoluciones de compuestos fenólicos

Los resultados obtenidos para las membranas de ósmosis inversa, mostrados en las figuras 5.64 y 5.65 están en concordancia con el razonamiento expresado hacia la membrana NF 90. Las membranas TFC HR y BW 30 de ósmosis inversa, presentan una estructura densa en su capa activa (no porosa), exhibiendo una tendencia en el rechazo más cercana al comportamiento de la membrana NF 90.

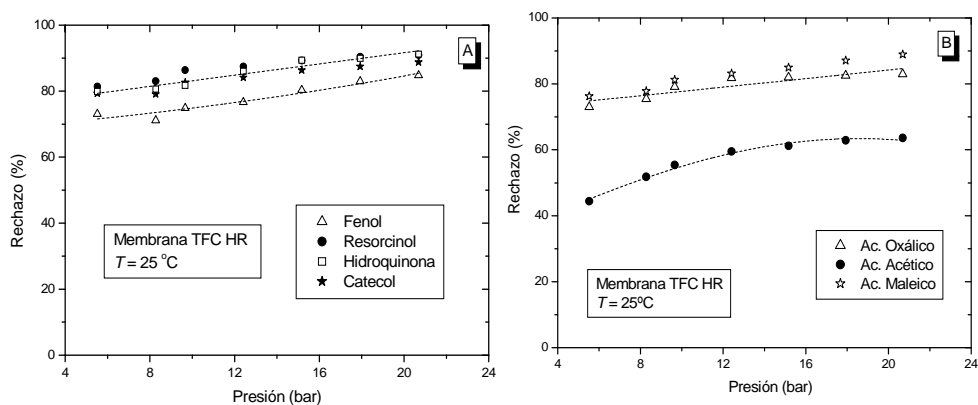


Figura 5.64. Evolución del rechazo respecto a la presión para la membrana TFC HR en disoluciones orgánicas de compuestos fenólicos (A) y ácidos carboxílicos (B)

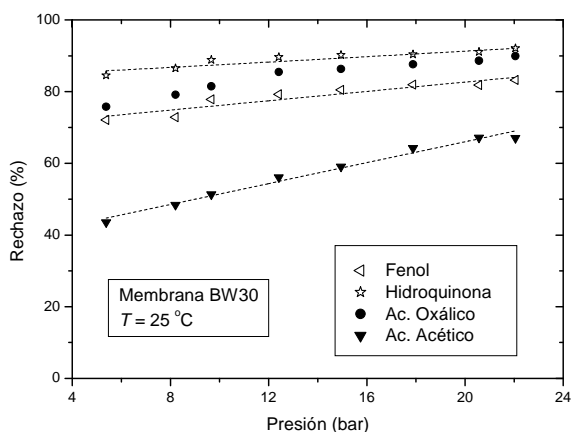


Figura 5.65. Evolución del rechazo con la presión para la membrana BW 30 en disoluciones de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos

Estudio del efecto de la concentración por polarización

Una de las aportaciones teóricas más importantes que ofrece el estudio de la influencia de la presión, es que permite la determinación de los parámetros de transporte asociados a la transferencia de masa de soluto

por las membranas, como son el coeficiente de reflexión (σ), la permeabilidad al soluto (P_m) y el coeficiente de transferencia de masa (k), por medio de diferentes modelos termodinámicos [Van der Bruggen, 2002].

Sin embargo, como se ha expresado en el apartado 1.5 las medidas experimentales de rechazo no consideran la concentración real que existe sobre la superficie de la membrana, la cual debe ser tomada en cuenta en la estimación de los parámetros de transporte según el modelo de Spiegler-Kedem. Por tanto, el estudio de la influencia de la concentración por polarización, cuyo efecto se incrementa ante el aumento de la presión, se aborda de forma comparativa entre los modelos de Spiegler-Kedem (SK) y un modelo combinado (MC). Para el primero, se usan los valores experimentales en la predicción de los parámetros de transporte, sin considerar la concentración sobre la superficie de la membrana. En el modelo MC se incluye un término asociado a la concentración por polarización.

Para el estudio de la influencia del fenómeno de concentración por polarización se hace uso de la teoría de capa límite. Una representación de la formación de dicha capa se muestra en la figura 5.66.

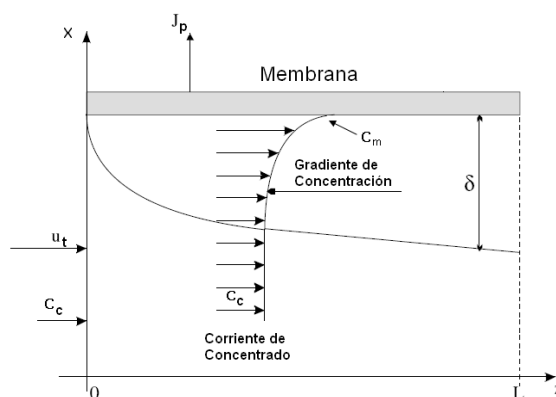


Figura 5.66. Representación del perfil de concentraciones de la capa límite, de espesor δ , para una velocidad tangencial u_t , en un segmento de membrana de longitud L

De acuerdo al sistema de coordenadas cartesianas mostrado en la figura 5.66, la dirección del flujo de la disolución de aporte coincide con el eje

Z. El transporte de soluto ocurre en la dirección del eje X, controlado por la advección/convección de soluto desde el interior de la disolución hacia la membrana y por el consecuente transporte retrodifusivo opuesto al anterior.

En condiciones de régimen estacionario para el flujo de permeado J_p y despreciando los gradientes de concentración en las direcciones de los ejes Y y Z, la forma general de la ecuación de advección/difusión para un sistema binario [Streeter, 2000] queda simplificada a la conocida como ecuación de la capa límite:

$$J_p = k \ln \left[\frac{(C_m - C_p)}{(C_c - C_p)} \right] \quad (5.8)$$

Donde k es el coeficiente de transferencia de masa, el cual se define como el cociente del coeficiente de difusión y el espesor de la capa límite.

Considerando las diferencias que puedan existir entre las concentraciones de concentrado (C_c) y la creada por la concentración por polarización en la superficie de la membrana (C_m), las ecuaciones para determinar los rechazos observados (R_o) y los reales o intrínsecos (R_r) quedan definidas de la siguiente manera:

$$R_o = \frac{(C_c - C_p)}{C_c} \quad (5.9)$$

$$R_r = \frac{(C_m - C_p)}{C_m} \quad (5.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones 5.8 y 5.9 en 5.10 se obtiene:

$$\frac{R_o}{(1 - R_o)} = \left[\exp \left(-\frac{J_p}{k} \right) \right] \left(\frac{R_r}{(1 - R_r)} \right) \quad (5.11)$$

La ecuación 5.11 relaciona los valores de los rechazos observados y reales a partir de la teoría de la capa límite. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación de Spiegler-Kedem (4.3), obtenemos la ecuación del llamado modelo combinado (MC):

$$\frac{R_o}{(1-R_o)} = \left\{ \left[\frac{\sigma}{1-\sigma} \right] \cdot \left[\frac{1-\exp(-J_p(1-\sigma))}{P_m} \right] \cdot \left[\exp\left(\frac{-J_p}{k}\right) \right] \right\} \quad (5.12)$$

En la tabla 5.11 se muestran los valores de los parámetros P_m , permeabilidad al soluto y σ , coeficiente de reflexión y k , coeficiente de transferencia de masa, determinados a partir de los modelos SK y CM para la membrana NF 90.

Tabla 5.11. Parámetros de transporte estimados a partir de los modelos SK y MC para la membrana NF 90. La concentración de alimentación en todos los casos fue 100 mg/L

Compuesto	Modelo	σ	P_m (L/m ² h)	k (L/m ² h)
Fenol	SK	0,430	44,64	4,987 10 ⁶
	MC	0,428	43,76	
Hidroquinona	SK	0,609	39,43	4,987 10 ⁶
	MC	0,611	39,55	
Catecol	SK	0,709	30,92	4,987 10 ⁶
	MC	0,711	31,18	
Maleico	SK	0,959	21,05	4,987 10 ⁶
	MC	0,968	20,98	
Malónico	SK	0,559	30,96	4,987 10 ⁶
	MC	0,599	30,94	
Oxálico	SK	0,499	30,07	4,987 10 ⁶
	MC	0,501	29,99	
Acético	SK	0,573	94,30	4,987 10 ⁶
	MC	0,572	93,96	
Fórmico	SK	0,573	189,90	4,987 10 ⁶
	MC	0,572	190,16	

A partir de los resultados mostrados en la misma resulta evidente que el efecto de la concentración por polarización es mínimo. Si bien este fenómeno está siempre presente en procesos de flujo de fluidos a través de barreras, ya sean permeables o no, en este caso la influencia del mismo sobre el funcionamiento de la membrana es despreciable, amén de la similitud de los resultados obtenidos para ambos modelos. Considerando las condiciones experimentales de los ensayos realizados:

bajas concentraciones y velocidad tangencial de 1,5 m/s, es evidente que estamos en presencia de un régimen turbulento que provoca una disminución del espesor de la capa de concentración por polarización, minimizando los efectos de la misma.

Aunque la influencia de las propiedades fisico-químicas sido tratada anteriormente a partir de los valores de rechazo, podemos ahora mostrar el efecto del carácter ácido de los solutos (cte. de disociación ácida, pK_a) sobre la permeabilidad de la membrana (Figura 5.67).

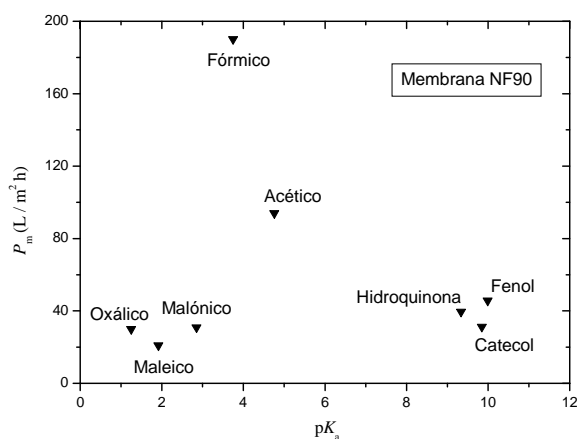


Figura 5.67. Influencia del pK_a de algunos compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos sobre la permeabilidad al soluto, P_m , para la membrana NF 90

En el caso de los ácidos dicarboxílicos ha sido usado el valor de la primera constante de disociación. La figura 5.67 muestra como a pesar de la diferencia que exhiben estos compuestos en cuanto a su carácter ácido, la permeabilidad al soluto es similar (inferior a los 50 L/m² h) para ambos casos.

Volviendo a la comparación entre el fenol y el ácido oxálico, de pesos moleculares similares, la membrana muestra una ligera mayor resistencia al permeado para el segundo. Sólo los ácidos monocarboxílicos alcanzan cuotas de permeabilidad significativamente superiores a los anteriores, encontrándose en un intervalo intermedio de pK_a entre ambos grupos de compuestos. Este comportamiento se debe al menor tamaño molecular que presentan los mismos.

5.7.2 Influencia de la concentración de soluto

El efecto de la concentración de soluto ha sido llevado a cabo sólo para la membrana NF 90. La influencia de este parámetro sobre el funcionamiento de la membrana será descrita a través de la variación del flujo y el rechazo de la misma.

Influencia sobre la caída de flujo

En la figura 5.68 se presentan las gráficas de flujo de permeado para disoluciones acuosas de diferentes concentraciones de fenol y ácido malónico.

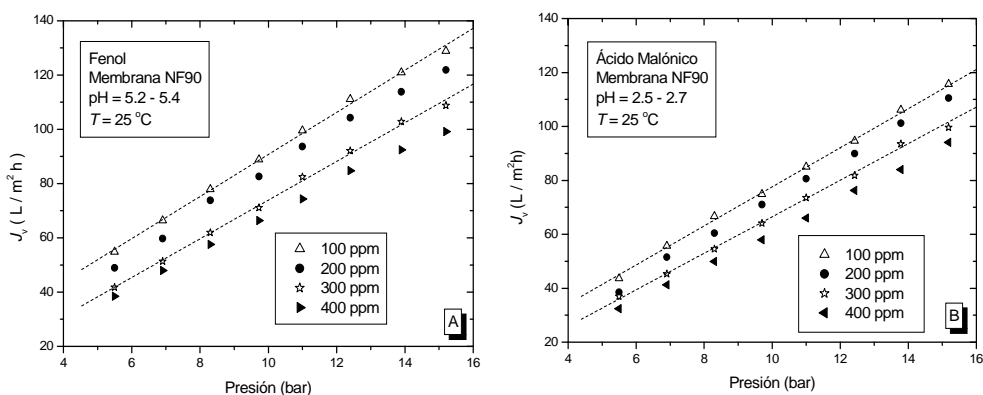


Figura 5.68. Variación con la presión del flujo de permeado J_v para diferentes concentraciones de fenol (A) y ácido malónico (B)

En la figura 5.69 se observa que al aumentar la concentración de soluto, disminuyen los flujos de permeado. Este comportamiento puede estar asociado a un fenómeno de adsorción de moléculas en la membrana e incluso en los poros internos de la misma [Kilduff, 2004]. La caída de flujo es más significativa en el fenol. Al aumentar la concentración de soluto, aumenta el grosor de la capa de adsorción que recubre a la membrana, aumentando la hidrofobicidad de la misma y por tanto, la resistencia al flujo.

Si analizamos este comportamiento a través de la evolución temporal del flujo relativo al agua, para el caso del fenol a diferentes concentraciones, apreciamos la misma tendencia (figura 5.69).

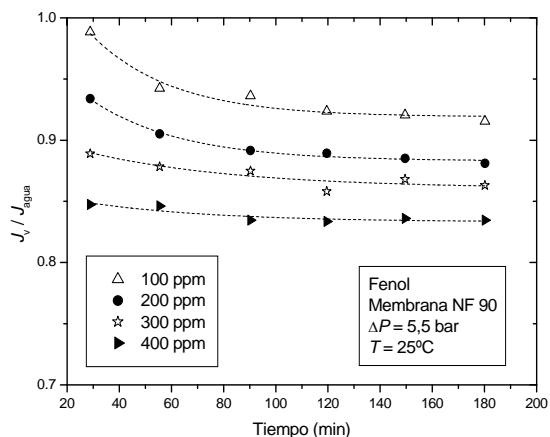


Figura 5.69. Evolución temporal del flujo relativo al agua para disoluciones acuosas de fenol a diferentes concentraciones

Cabe destacar que a medida que aumenta la concentración la membrana exhibe un comportamiento más regular en el tiempo. Al aumentar la cantidad de soluto disuelto, en contacto con la membrana, ésta alcanza más rápidamente un cierto estado de “saturación”, a partir del cual funciona de manera estacionaria. Van der Bruggen y col. [2002] han mostrado que moléculas con pesos moleculares cercanos a 100 mg/L exhiben una gran tendencia a la adsorción en membranas poliméricas de nanofiltración. Jönsson y col. [1997] estudiaron el efecto de la concentración de ácidos orgánicos sobre el flujo de una membrana de polietersulfona, distinguiendo la formación de monocapas y multicapas de adsorción sobre la superficie de la membrana en función de la relación de tamaños soluto-poro.

Por eso, el estudio de la capacidad de adsorción de solutos orgánicos por la membrana NF 90 será abordado más adelante mediante el análisis de las isotermas de adsorción, haciendo énfasis en la influencia de este fenómeno sobre el rechazo de soluto.

Influencia sobre el rechazo

En la figura 5.70 se presenta la variación del rechazo con la concentración para el fenol y el ácido malónico. Los resultados mostrados en la misma reafirman la idea de cierta “saturación” en el funcionamiento de la membrana según la concentración de soluto. Resulta evidente cómo para el caso del ácido dicarboxílico el efecto de la

concentración es mayor, provocando en este caso un aumento de hasta un 15%. Es posible que estemos en presencia de un efecto cooperativo de la concentración y el pH de la disolución sobre el funcionamiento de la membrana ante el rechazo, ya que al aumentar los moles de soluto la disolución se hace más ácida.

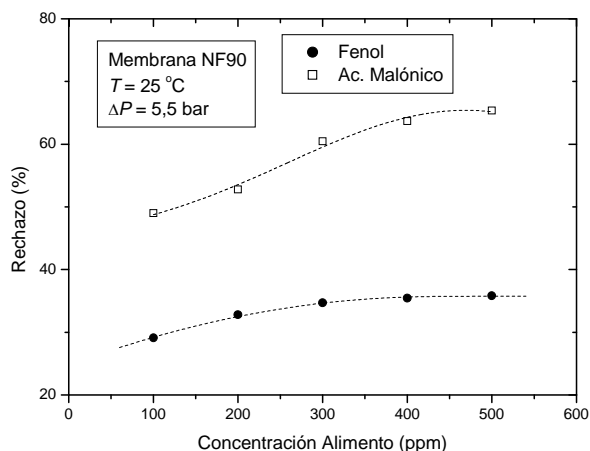


Figura 5.70. Influencia de la concentración de fenol y ácido malónico en el rechazo de soluto por la membrana NF 90

Para avanzar en el estudio del efecto de la concentración se realizaron ensayos con mezclas de componentes. En particular, en disoluciones de fenol y un ácido carboxílico adicional, según se muestra en la figura 5.71. Resulta evidente el aumento experimentado por la membrana NF 90 en el rechazo del fenol en presencia de un soluto secundario.

Si comparamos estos resultados con el valor del rechazo obtenido para la disolución de fenol a 200 mg/L, la variación en el rechazo es superior para las mezclas. Al presentar el fenol y el ácido oxálico pesos moleculares similares, la concentración molar de ambas disoluciones debe ser semejante, por lo que un posible efecto asociado al número de moles presentes en la disolución puede despreciarse en la mezcla de ambos.

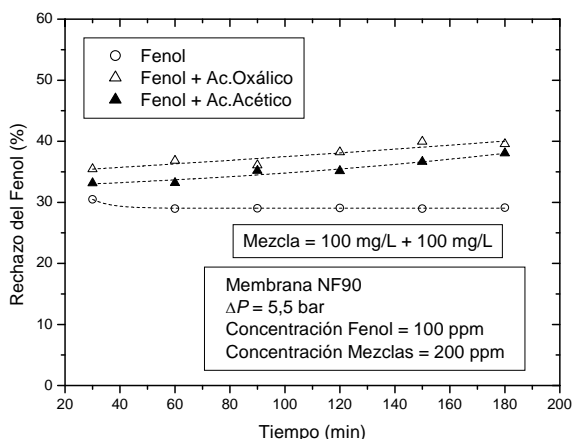


Figura 5.71. Evolución temporal del rechazo del fenol por la membrana NF 90 en mezclas dicomponentes de ácidos oxálico y acético

A nuestro modo de ver, la mayor diferencia entre las disoluciones radica en el valor respectivo de pH:

- ❖ Fenol (200 ppm): 5,62
- ❖ Fenol + Ac. Oxálico (200 ppm): 3,00
- ❖ Fenol + Ac. Acético (200 ppm): 3,65

A partir de los valores mostrados resulta evidente la importancia del pH de la disolución en las cuotas de rechazo alcanzadas por la membrana.

5.7.3 Influencia de la temperatura

El estudio de la influencia de la temperatura ha sido realizado solamente para la membrana NF 90 en su comportamiento ante el rechazo.

Como ha sido expresado en el capítulo introductorio la viscosidad y la difusividad de la disolución que atraviesa la membrana resultan sensibles a la temperatura de la disolución de aporte. A su vez, puede provocar posibles variaciones en la estructura de la membrana como un aumento en el tamaño de sus poros. En especial, las membranas poliméricas, caso que nos ocupa, muestran una alta sensibilidad en el permeado y el rechazo hacia la temperatura [Nillson,2008].

En la figura 5.72 se muestra el rechazo de la membrana NF 90 para el fenol y el ácido malónico en un intervalo de temperaturas entre 20°C y 40°C.

Aunque los fabricantes de la membrana NF 90, Dow-Filmtec, cifran el valor de temperatura máxima de operación a 35°C, en realidad este valor es referido a condiciones operacionales de muchas horas en continuo. En este caso se ha intentado explorar el efecto de la temperatura en el mayor intervalo posible, respetando los valores de operación aconsejados por los fabricantes.

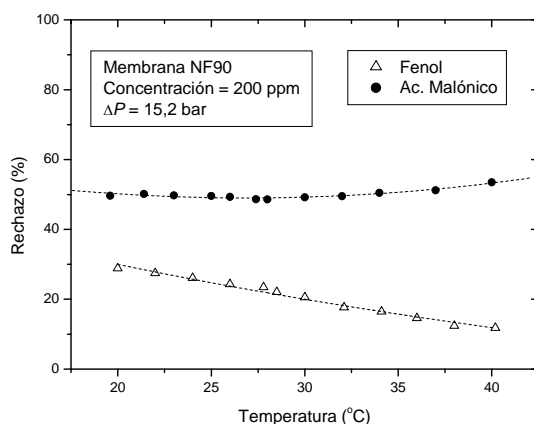


Figura 5.72. Evolución del rechazo del fenol y el ácido malónico en función de la temperatura para la membrana NF 90

Los resultados experimentales que aparecen en la figura 5.72 evidencian una mayor variación en el rechazo del fenol con la temperatura; para el ácido malónico el comportamiento de la membrana es aparentemente invariable. La evolución del rechazo del fenol era la esperada, considerando la disminución que provoca la temperatura en la viscosidad de la disolución de aporte, lo cual contribuye a disminuir la resistencia de la membrana al transporte de sustancia.

Se estudió además la influencia del pH en el rechazo del fenol. Dicho estudio se desarrolló conjuntamente con el efecto de la temperatura para el caso del fenol. Para esto, se realizaron ensayos a la misma concentración para disoluciones simples de fenol y mezclas de éste con dos ácidos diferentes como se ilustra en la figura 5.73. Las mezclas fueron preparadas con ácido malónico y nítrico, a pH similares.

La figura 5.73 muestra como la adición de un ácido, disminución del pH, provoca un ligero aumento en la retención del fenol por la membrana. Este aumento del rechazo fue similar para ambas mezclas en todo el intervalo de temperaturas estudiado. No importa la fuente protónica usada, sino la concentración de protones en disolución que determina el pH de la misma, en la variación observada para el rechazo.

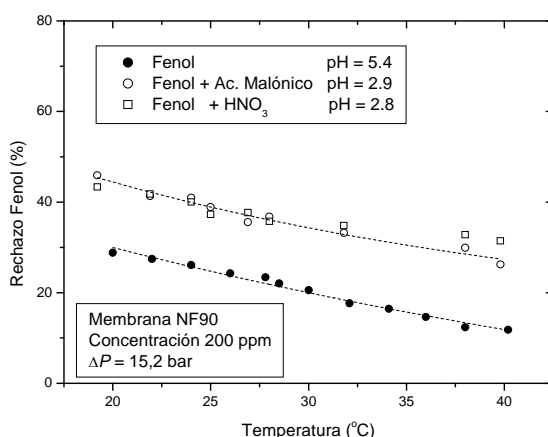


Figura 5.73 Evolución del rechazo del fenol para diferentes mezclas de ácidos con la temperatura para la membrana NF 90

5.7.4 Influencia del pH de la disolución

Es posible encontrar en la literatura numerosos trabajos que relatan la importancia del pH de la disolución en el funcionamiento de la membrana, en los que se describen posibles cambios en la carga superficial de la misma [Bellona, 2005; Akbari, 2002, Ku, 2005]. Ku y col [2005] encontraron que la carga superficial de la membrana experimentaba un cambio de signo para valores de pH cercanos a 5. Akbari [2002] por su parte, observó que las diferencias de carga entre soluto y membrana provocan un incremento de la concentración por polarización en su superficie, lo cual dificulta el transporte difusivo de materia a través de la membrana.

El estudio del efecto del pH de la disolución sobre el funcionamiento de las membranas seleccionadas en este estudio resulta vital, en la comprensión de la fenomenología que encierran las diferentes interacciones membrana-soluto.

Como se explica en el Capítulo 2, una particularidad de las membranas compuestas de poliamida es su comportamiento anfótero dependiendo de la composición de su capa activa [Bandini, 2005]. Este es el caso, por ejemplo, de la membrana NF 90 como se muestra en la figura 5.74.

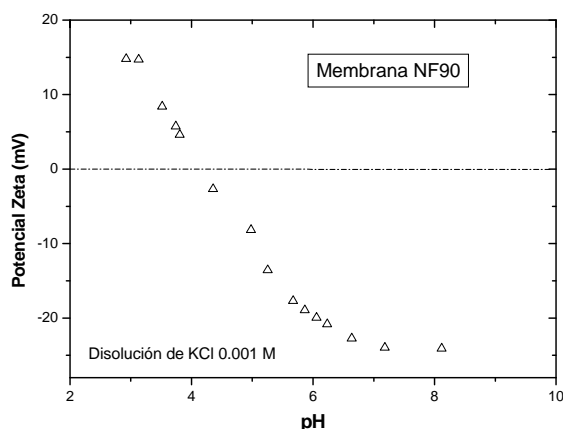


Figura 5.74. Evolución del potencial Zeta en función del pH para la membrana NF 90 [Bellona, 2005]

Vemos en la figura 5.74 la presencia de un punto isoeléctrico para la membrana NF 90 en un valor de pH cercano a 4. Resulta evidente entonces, que el valor del pH de la disolución determina la carga superficial de la membrana, lo cual repercute tanto en la interacción de ésta con los solutos cargados de la disolución, como en la propia interacción de los grupos funcionales que componen su capa activa [Bellona, 2005; Childress, 2000].

Debido a la presencia de grupos amino y carboxílico en la capa activa de la membrana NF 90, los cuales pueden disociarse en disolución acuosa, la carga superficial estará determinada por la existencia de un punto isoeléctrico (PIE).

- ❖ pH disolución > PIE : H_2N -poliamida- COO^- (carga negativa)
- ❖ pH disolución < PIE : H_3N^+ -poliamida- COOH (carga positiva)

En primer lugar, fue estudiado el efecto del pH sobre la retención del fenol para dos membranas, una de nanofiltración (NF 90) y otra de ósmosis inversa (TFC HR) con vistas a comparar el comportamiento de ambas, como se ilustra en la figura 5.75. Los ensayos fueron realizados a diferentes presiones para las membranas seleccionadas, siguiendo las

recomendaciones de los fabricantes para cada una de ellas, mediante la adición de alícuotas de ácido nítrico y sosa, en experimentos independientes.

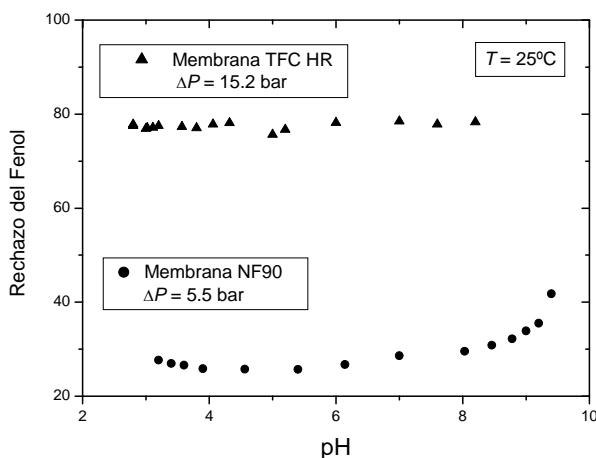


Figura 5.75. Evolución del rechazo del fenol según el pH de la disolución para las membranas NF 90 y TFC HR

La membrana TFC HR no manifiesta una apreciable variación en su rechazo al fenol en todo el intervalo de pH estudiado. La NF 90, en cambio, sí exhibe un aumento en la retención de dicho soluto, especialmente en la zona alcalina, es decir, a valores de pH básicos. Según los valores de potencial zeta, mostrados en las tablas 3.5 y 3.6 de la metodología experimental, la membrana TFC HR presenta valores de dicho potencial menores a los reportados por los fabricantes para la NF 90. Esta puede ser una de las causas, conjuntamente con la densidad y el espesor de su capa activa, que justifiquen la escasa sensibilidad que muestra la misma ante variaciones del pH de la disolución en contacto.

El fenol es un ácido muy débil, lo cual se traduce en una mínima disociación ($\alpha < 1\%$) de la molécula en disolución acuosa en un protón y en su base conjugada fenolato. A valores crecientes de pH por encima de su pK_a la concentración de fenol en forma iónica aumenta. En condiciones alcalinas la interacción del fenol ionizado con la superficie cargada del mismo signo de la membrana, fortalece la repulsión electrostática entre ambos provocando un aumento en el rechazo del soluto por parte de la membrana.

Con el fin de indagar en la influencia de la repulsión electrostática en el rechazo de los compuestos fenólicos cargados, se realizaron ensayos con las membranas de nanofiltración NF 90 y NF 270 para el fenol y el resorcinol, según se muestra en la figura 5.76.

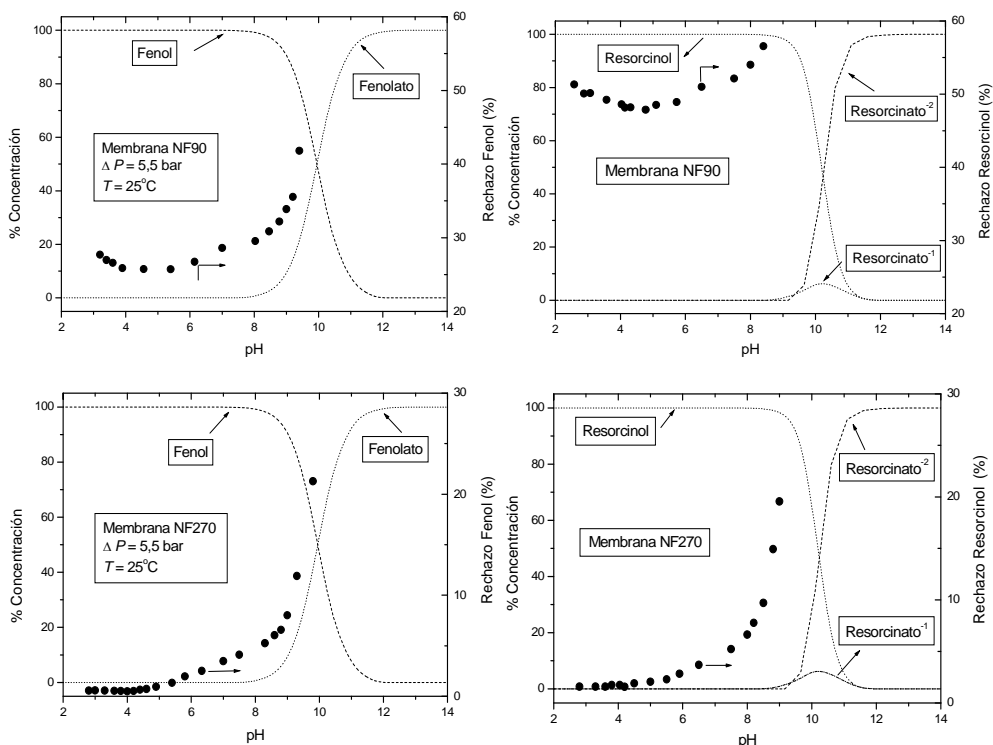


Figura 5.76. Especiación y rechazo del fenol y el resorcinol según el pH de la disolución para las membranas NF 90 y NF 270

Las curvas de especiación que aparecen en la figura 5.76 fueron estimadas por medio del programa de simulación MINEQL+. En ambas membranas se muestra cómo el aumento del rechazo de soluto sigue la tendencia de la curva de especiación de cada compuesto, lo cual nos confirma el incremento de la repulsión electrostática entre los solutos cargados y la superficie de la membrana a medida que aumenta el pH. Para la membrana NF 270 el rechazo de fenol a valores de pH ácidos es irrelevante, el rechazo del resorcinol es también inferior al 5%.

En el caso de la membrana NF 90 se distingue un mínimo evidente en el rechazo de ambos compuestos a valores de pH cercanos a su punto isoeléctrico. Considerando que en el intervalo de pH donde la curva de rechazo muestra ese comportamiento, ambos solutos están en forma

ácida, no disociada, según el equilibrio de ionización que determinan sus respectivos pK_a , las variaciones del rechazo en la región ácida no deberían ser atribuidas a una posible interacción electrostática del soluto con la membrana.

Por eso, la posible explicación a lo descrito anteriormente debe relacionarse con las interacciones que están presentes entre los propios grupos funcionales de la capa activa de la membrana y que afectan a sus propiedades filtrantes [Childress, 2000; Boussu, 2006].

Con el fin de investigar cómo se alteran las membranas con el pH despreciando la posible influencia de los solutos orgánicos disueltos, se realizaron experimentos a diferentes valores de pH sólo con agua pura (Milli-Q), adicionando mínimas cantidades de sosa y ácido nítrico. Para ello, se calcularon las permeabilidades al agua para las membranas NF 90 y NF 270 en un intervalo de presiones de 4 a 12 bar, en el mismo rango de pH utilizado anteriormente (figura 5.77).

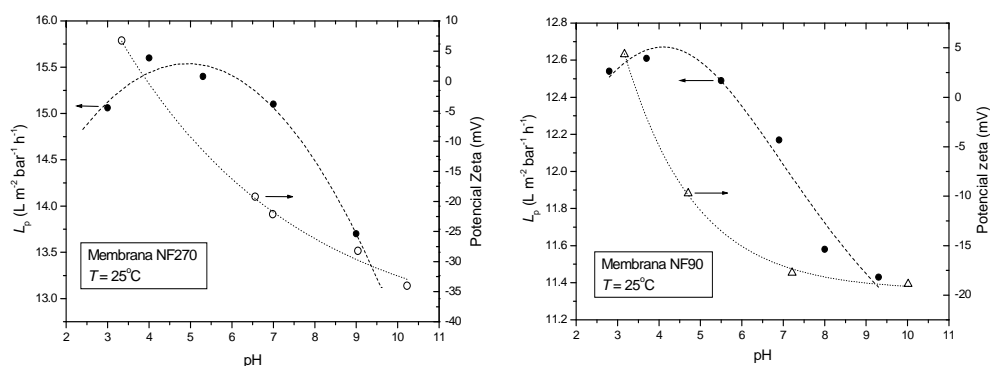


Figura 5.77. Permeabilidad y potencial zeta [Boussu, 2006] según el pH para las membranas NF 270 y NF 90

En la figura 5.77 se muestran conjuntamente en función del pH los valores de permeabilidad y el potencial zeta, con vistas a analizar una posible correlación entre ambas. Como era de esperar, la membrana NF 270 muestra valores superiores de permeabilidad en todo el intervalo de pH, como consecuencia de su estructura porosa “abierta” en comparación con su homóloga NF 90, sin embargo la tendencia mostrada por ambas membranas es similar.

Las permeabilidades calculadas para ambas membranas frente al pH exhiben un máximo en la cercanía del punto isoeléctrico de las mismas. Algunos autores asocian este comportamiento a un aumento de la hidrofiliidad de la membrana por hidrólisis ácida. De ese modo, la ruptura de enlaces en el material polimérico provocaría una reducción de su estructura entrecruzada. Esta disminución en la rigidez física de la membrana posibilitaría un aumento de volumen en el material polimérico, que facilitaría la permeación a través de la misma [Freger, 2005]. A valores altos de pH se incrementa la interacción entre los grupos funcionales de la membrana provocando una constricción de los poros, disminuyendo el flujo a través de la misma.

El incremento observado en el rechazo de los compuestos orgánicos a valores de pH básicos, puede ser explicado entonces, por un efecto cooperativo del aumento de la interacción tanto entre los grupos funcionales de la propia membrana, como de la repulsión electrostática que se establece entre las especies disociadas y la superficie cargada de la membrana.

5.8 Adsorción

En esta parte de la memoria se muestra el análisis de la adsorción de diferentes compuestos fenólicos sobre la membrana NF 90. Se intentó relacionar la adsorción de estos solutos con algunas de sus propiedades como son el peso molecular, el tamaño (mediante la medida de su diámetro efectivo), la hidrofobicidad molecular y la constante de disociación ácida (pK_a). También se estudió la relación entre la adsorción y el rechazo de determinados compuestos fenólicos. Con el fin de investigar la capacidad de adsorción de la membrana se determinaron las isothermas correspondientes a algunos de los compuestos seleccionados en este estudio.

5.8.1 Relación de la adsorción con las propiedades del soluto

Los resultados experimentales de adsorción se recogen en la tabla 5.12 que también muestra las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, ya expuestas con anterioridad.

Tabla 5.12. Propiedades de los solutos y resultados de adsorción de los compuestos estudiados

Compuesto	PM (g/mol)	D_{efec} (nm)	pK_a	$\log P$	Q (mmol/m ²)
Fenol	94,11	1,945	9,86	1,46	1,45
Hidroquinona	110,11	1,946	10,33	0,59	0,26
Resorcinol	110,11	1,947	9,45	0,80	0,056
Catecol	110,11	2,159	9,50	0,88	0,46
Floroglucinol	126,11	2,331	7,97	0,16	0,03
4-Clorofenol	128,56	1,915	9,47	2,39	3,13
3-Clorofenol	128,56	2,134	9,00	2,5	4,06
2-Clorofenol	128,56	2,157	8,5	2,15	3,12
4-Nitrofenol	139,11	1,849	7,23	1,91	0,59
3-Nitrofenol	139,11	2,142	8,33	2,00	1,26
2-Nitrofenol	139,11	2,112	7,14	1,79	3,39

Los experimentos fueron realizados a una concentración de 100 mg/L, presión atmosférica y temperatura de 25°C.

En primer lugar se muestra el efecto en la adsorción del peso molecular y del diámetro efectivo, con el fin de explorar la influencia del tamaño de los solutos, ya que tanto el diámetro efectivo como el peso molecular son medidas de las dimensiones físicas de los mismos (figura 5.78). Como se ve la adsorción experimentada por la membrana NF 90 no muestra una tendencia regular ni con el peso molecular ni con el diámetro efectivo de los compuestos estudiados. Por lo que podemos concluir que el tamaño de estos solutos no influye significativamente sobre la adsorción.

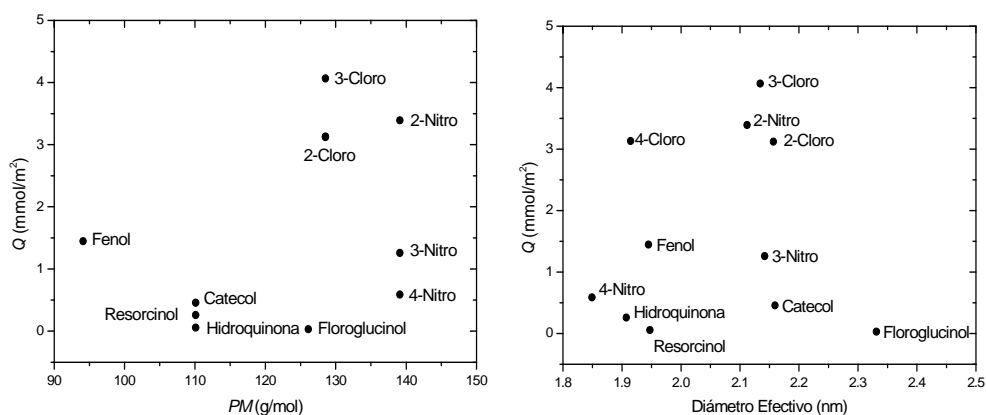


Figura 5.78. Relación entre el peso molecular y el diámetro efectivo de los compuestos con la adsorción sobre la membrana

A continuación, en la figura 5.79 se muestra la cantidad de sustancia adsorbida por la membrana NF 90 en función del pK_a de los compuestos en cuestión. Para aquellos compuestos con más de un valor de pK_a , se ha usado el valor de la primera constante de disociación.

Como se observa en la figura 5.79 no se aprecia ninguna tendencia entre ambas magnitudes.

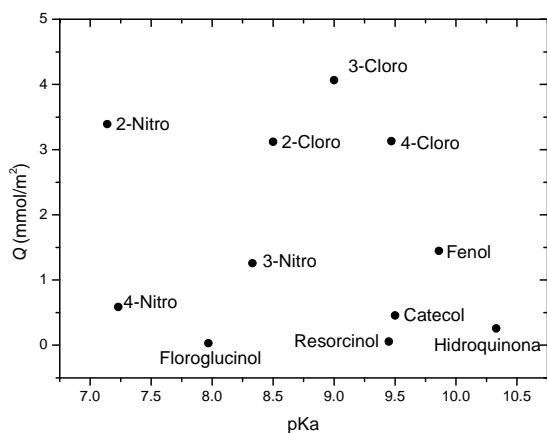


Figura 5.79. Dependencia de la adsorción con el pK_a de los compuestos estudiados

Para hacer un análisis de la adsorción en relación con la hidrofobicidad de los solutos (figura 5.80), debemos tener en cuenta la afinidad que muestran estos compuestos con las fases polar (agua) y apolar (octanol). Aquellas moléculas con un $\log P < 1$ se consideran hidrófilas; este es el caso de resorcinol, floroglucinol, hidroquinona y catecol. En cambio, las que presentan un $\log P > 2$ se consideran hidrófobas, como es el caso de los clorofenoles. Una tercera categoría serían los solutos de hidrofobicidad intermedia $1 < \log P < 2$, representados por el fenol y sus derivados nitrogenados. Los valores concretos de $\log P$ para cada uno de los compuestos estudiados pueden verse en la tabla 5.12. La relación entre Q y $\log P$ se muestra gráficamente en la figura 5.80.

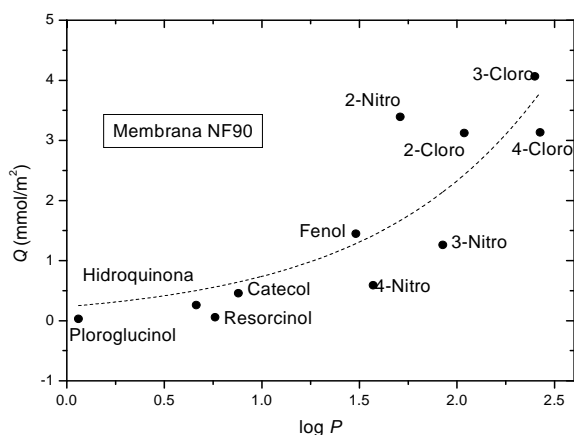


Figura 5.80. Dependencia de la adsorción con la hidrofobicidad molecular expresada a través del $\log P$

Como se aprecia en la figura, a medida que aumenta la hidrofobicidad mostrada por cada uno de los solutos, aumenta la adsorción sobre la membrana. Los compuestos hidrófobos tienen mayor preferencia por la fase orgánica de la membrana que por la fase acuosa de la disolución; por ello, las moléculas de soluto hidrofóbicas se adsorben mejor sobre la membrana también hidrofóbica (clorofenoles). Sin embargo, las moléculas ligeramente hidrofílicas o menos hidrofóbicas (hidroquinona, resorcinol, catecol y floroglucinol) muestran una menor interacción con la membrana; por lo tanto, la adsorción experimentada por éstas es menor. Especialmente destacable es el caso del floroglucinol, que no se adsorbe prácticamente nada sobre la membrana.

Haciendo un análisis global del proceso de adsorción, podemos concluir que en el caso de la membrana NF 90 y para los compuestos estudiados, el principal mecanismo que influye en la adsorción de los compuestos orgánicos por parte de este tipo de membranas es la hidrofobicidad de los distintos solutos.

5.8.2 Relación de la adsorción con el rechazo

Como ya se ha expuesto en esta memoria, uno de los factores que más afecta a la eficiencia de la nanofiltración es la adsorción, debido a su efecto sobre el flujo y el rechazo que experimenta la membrana. Por eso, en la figura 5.81 se representan conjuntamente los valores de adsorción y rechazo obtenidos experimentalmente.

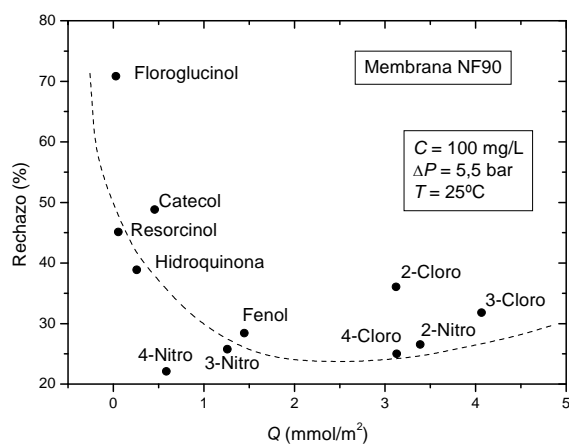


Figura 5.81. Correlación entre la adsorción y el rechazo de compuestos fenólicos

Como se aprecia en la figura la relación del rechazo y la adsorción es inversa, es decir, cuanto mayor es la adsorción que experimenta la membrana, menor es el rechazo que manifiesta hacia estos compuestos. Esto se debe a que los compuestos más hidrofóbicos se adsorben mejor sobre la membrana y pasan por difusión a través de ella hacia donde la concentración es menor. Es decir, la adsorción favorece el transporte difusivo de soluto, provocando una disminución en el rechazo ya que parte del soluto ha permeado a través de la membrana. Sin embargo, para los compuestos más hidrofílicos los valores de rechazo son más elevados, ya que al no poseer afinidad por la membrana, no se van a adsorber y no tienden a permear a través de la misma.

Además, a lo anteriormente expuesto le debemos sumar la afinidad de estos compuestos hidrófilos por la fase acuosa, lo cual supone una mayor hidratación de las moléculas y, en consecuencia, un aumento de su tamaño. Por eso, les será más difícil permear a través de los poros de la membrana. Esta es otra razón por la que aumenta los niveles de rechazo para este tipo de compuestos hidrófilos.

5.8.3 Determinación de las isotermas de adsorción

Dada la importancia del estudio de la adsorción y su influencia sobre el rechazo de compuestos orgánicos en la membrana de nanofiltración NF 90, resulta importante profundizar en este aspecto, llevando a cabo un estudio sobre las isotermas de adsorción de algunos de los compuestos estudiados.

Las isotermas nos ofrecen una medida de la capacidad de adsorción de la membrana, mostrando la relación entre la concentración de equilibrio y la cantidad de compuesto adsorbido por la misma. Cada uno de los puntos representados en las isotermas se ha determinado manteniendo la disolución en contacto con la superficie activa de la membrana 24 horas, antes de proceder a la determinación de su concentración, tal como se ha explicado anteriormente en la metodología.

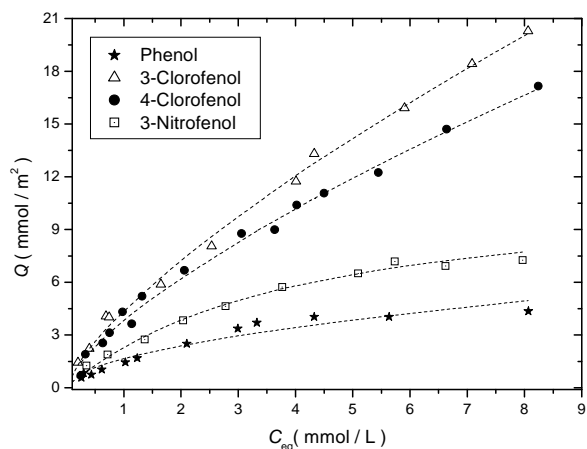


Figura 5.82 Isotermas de adsorción para diferentes compuestos fenólicos en la membrana NF90

En la figura 5.82 puede verse reflejada la influencia de la hidrofobicidad molecular, con la adsorción de los compuestos orgánicos experimentada por la membrana NF 90. Estas isotermas siguen el comportamiento descrito con anterioridad: los compuestos más hidrofóbicos (clorofenoles) experimentan una mayor adsorción que los de hidrofobicidad intermedia (fenol y nitrofenoles) a todas las concentraciones de equilibrio. También se observa que en el rango de concentraciones estudiado la saturación de la membrana solamente se alcanza plenamente con el fenol, mientras que parece sugerirse en el caso del 3-nitrofenol. Para los clorofenoles esta saturación no se observa, al menos para el rango de concentraciones de equilibrio investigado. Este comportamiento se atribuye a que los compuestos hidrofóbicos, tienen mayor preferencia por la fase orgánica que por la fase acuosa lo que se traduce en una mayor afinidad del soluto hacia la membrana (de naturaleza orgánica), por ello las moléculas de soluto hidrofóbicas se adsorben sobre la membrana también hidrofóbica y difunden a través de ella. En cambio las moléculas hidrofílicas muestran una menor interacción con la membrana, además este tipo de moléculas tienden a hidratarse, por su afinidad con el agua, por lo que aumenta su tamaño efectivo y les costará más difundirse a través de la misma.

A partir de las isotermas obtenidas experimentalmente se pretende modelar la adsorción en la membrana a través de las predicciones de los modelos de Langmuir y de Freundlich. Ya que en sistemas líquido-sólido

como es el caso estudiado, los modelos de Langmuir y Freundlich son los más usados para describir las relaciones entre la cantidad de adsorbente retenido y su concentración en el equilibrio [Van der Bruggen, 2002]. Los datos experimentales han sido correlacionados según ambos modelos. A continuación se presentan las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich y su correspondiente forma linealizada.

Langmuir	Langmuir linealizada	
$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$	$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C}{Q_m}$	[4.12]

, donde C es la concentración de equilibrio del soluto en el líquido, Q es la capacidad de intercambio en el equilibrio, Q_m es una constante relacionada con los lugares ocupados y libres en la superficie del adsorbente y b es la constante de equilibrio del proceso.

Freundlich	Freundlich linealizada	
$Q = k \cdot C^n$	$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C$	[4.13]

, donde Q es la capacidad de intercambio en el equilibrio, C es la concentración de equilibrio del soluto en el líquido, k es una constante experimental y n es una constante adimensional.

A partir de las ecuaciones linealizadas de los modelos de Langmuir y de Freundlich se han calculado los parámetros característicos para ambos modelos y su correspondiente error (factor de regresión) mediante una regresión lineal. También se ha efectuado un ajuste directo a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich sin linealizar por el método del mejor ajuste empleando la herramienta *Solver* del programa Microsoft Excel. Las tablas 5.13 y 5.14 recogen los resultados obtenidos para ambos tipos de ajuste.

Como se puede observar en la tabla 5.13, la adsorción de fenol se ajusta mejor por Langmuir, lo cual es coherente con la saturación que se aprecia en la isoterma experimental. Para el 3-nitrofenol ambos modelos son igual de adecuados, mientras que para los compuestos más hidrofóbicos, 4-clorofenol y 3-clorofenol, el ajuste es mucho mejor por Freundlich.

Tabla 5.13. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich con su correspondiente error (ϵ) por el método del mejor ajuste

Compuesto	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	b	ϵ	k	n	ϵ
Fenol	6,16	0,366	0,20	1,67	0,522	0,35
3-Clorofenol	49,39	0,084	0,75	4,42	0,727	0,47
4-Clorofenol	33,73	0,114	0,57	3,83	0,707	0,40
3-Nitrofenol	10,90	0,281	0,23	0,92	0,929	0,22

Cuando se efectúa el cálculo de los parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich mediante regresión lineal, tal como recoge la tabla 5.14, se obtienen valores coherentes con los estimados por el método anterior. Por otra parte, las conclusiones en cuanto a la eficacia de cada modelo son similares: 3-clorofenol y 4-clorofenol se ajustan claramente mejor por Freundlich, mientras que el modelo de Langmuir parece más adecuado para fenol y 3-nitrofenol.

Tabla 5.14. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados con su correspondiente coeficientes de correlación (R^2), calculados mediante regresión lineal

Compuesto	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	b	R^2	k	n	R^2
Fenol	5,79	0,426	0,972	1,67	0,541	0,962
3-Clorofenol	33,00	0,163	0,883	4,44	0,724	0,995
4-Clorofenol	30,21	0,137	0,773	3,49	0,789	0,957
3-Nitrofenol	6,43	0,337	0,987	1,17	0,725	0,909

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

A través de los diferentes estudios mostrados en el desarrollo de esta investigación es posible resumir una serie de conclusiones y recomendaciones en el presente apartado.

Conclusiones

Diseño, instalación y puesta punto de dos sistemas de filtración: flujo cruzado y lineal/adsorción, equipación novedosa en los laboratorios del Grupo de Tecnología Química y Ambiental han sido desarrollados como preámbulo de este estudio. Permitiendo conducir una nueva línea de investigación, la tecnología de membranas, imprescindible en el desarrollo de la ingeniería química actual.

Se seleccionaron cuatro membranas comerciales, dos de nanofiltración: NF 270 y NF 90 y dos de ósmosis inversa: TFC HR y BW 30. Dichas membranas gozan de la preferencia de la comunidad científica mundial, considerando el amplio uso de las mismas registrado en la literatura científica más reciente. La elección de las mismas puede considerarse acertada, amén de los excelentes resultados que ofrecen en su funcionamiento ante los solutos seleccionados en esta investigación.

Como solutos modelos para este estudio se eligió una amplia serie de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. En los actuales procesos de oxidación avanzada es común observar la aplicación de los mismos al tratamiento de compuestos fenólicos por su alto grado de impacto medioambiental. La alta toxicidad y escasa biodegradabilidad de estos compuestos han propiciado que sean reconocidos como contaminantes prioritarios por los órganos competentes de la Comunidad Europea. Los ácidos carboxílicos, compuestos biodegradables, exhiben un alto poder refractario a la oxidación química. A pesar de las semejanzas que muestran ambos grupos de compuestos en cuanto a sus dimensiones moleculares, se pretendió avanzar en la separación selectiva de los mismos mediante la tecnología de membranas. La futura combinación de procesos de membranas con tratamientos biológicos o de oxidación avanzada precisa inexorablemente de la optimización del funcionamiento de las membranas en el tratamiento de disoluciones acuosas de dichos compuestos, principal objeto de estudio de esta investigación. En este sentido se ha logrado descifrar el rendimiento de

las membranas elegidas, tanto en el rechazo como en los valores de producción (permeado) de las mismas.

La caracterización físico-química de las membranas desarrollada a través de la espectroscopía infrarroja revela las diferencias que muestra la membrana NF 270 de las restantes en cuanto a la composición de su capa activa. Este contraste explica los altos valores de flujo que registra esta membrana en comparación con el resto. El espesor de la capa activa de estas membranas asimétricas determinan la resistencia ante el permeado de las mismas.

El estudio de las propiedades superficiales de las membranas mediante la medida de ángulo de contacto y las microscopías de fuerza atómica y electrónica de barrido, mostró como las membranas NF 90 y BW 30 eran más hidrófobas y rugosas que las restantes.

La caracterización de las membranas según la transferencia de solutos orgánicos, a través del peso molecular de corte (PMC) y el radio medio de poro, para membranas de nanofiltración (en ósmosis inversa carece de sentido), se desarrolló utilizando solutos inertes como polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares y azúcares estándares en este tipo de estudio. Los valores de peso molecular de corte de 340 y 180 Da obtenidos para las membranas NF 270 y NF 90 respectivamente, explican las marcadas diferencias observadas en el rechazo de los solutos modelos entre ambas membranas. Considerando que los compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos seleccionados para este estudio se encuentran en un intervalo de peso molecular comprendido entre 40 y 140 g/mol el pobre rechazo de los mismos por la membrana NF 270 es coherente con la predicción realizada. En cuanto a los valores estimados de radio medio de poro, para la membrana NF 270 fue predicho un valor de 0,38 nm, siendo éste menor que los 0.44 nm observados para la NF 90. Cualitativamente dicha correlación se corresponde con la predicción del PMC.

El estudio del rechazo salino para las cuatro membranas, mostró dos secuencias diferentes en la retención de sales. La secuencia observada para la membrana NF 270 se corresponde con los postulados de la repulsión de Donnan. Dicha membrana exhibe los mayores valores de potencial zeta en su doble capa eléctrica, según la bibliografía. Sin embargo, su homóloga en cuanto a nanofiltración, la NF 90 mostró una

secuencia similar a la encontrada para las membranas de ósmosis inversa. La repulsión electrostática resulta ser preponderante en el funcionamiento ante el rechazo de especies cargadas para la membrana NF 270. Al considerar los radios iónicos hidratados de las especies iónicas, la secuencia encontrada para las restantes membranas es coherente con una repulsión de tipo estérico. Algunos autores coinciden en apuntar que para membranas de nanofiltración relativamente cerradas como la NF 90, el principal mecanismo de transferencia de masa es el de solución-difusión, lo cual estaría en concordancia con los resultados observados.

En el estudio de la variación temporal del flujo de permeado de las disoluciones acuosas orgánicas respecto al flujo de permeado del agua pura, se apreció como las mayores pérdidas de flujo eran observadas para las disoluciones de los compuestos más hidrófobos como los nitrofenoles y clorofenoles. En algunos casos dicha variación de flujo superó hasta un 30%. Las mayores pérdidas fueron observadas en las membranas más hidrófobas BW 30 y NF 90. Se distinguió para cada una de las membranas una disminución creciente del flujo según la secuencia de sustitución hidroxilo-cloro-nitro en el anillo bencénico. En cuanto a la distribución de la caída de flujo según la posición del grupo funcional sustituido no se observó una tendencia regular. La sustitución de los grupos funcionales cloro y nitro provoca un aumento no sólo del peso molecular del soluto sino también del carácter hidrófobo del mismo. Una combinación de interacciones de tipo estérico e hidrofóbicas explican las secuencias observadas.

Los ácidos carboxílicos mostraron, en general, un comportamiento más regular en la evolución temporal del permeado, siendo similares a los resultados observados para los compuestos fenólicos. Los ácidos dicarboxílicos provocaron pérdidas de flujo respecto al agua superiores a las encontradas en las disoluciones de ácidos monocarboxílicos. La presencia de un grupo carboxilo adicional además de provocar un aumento de tamaño, condiciona el valor del pK_a de estas especies, mostrando una mayor caída aquellas disoluciones con un mayor carácter ácido.

En cuanto a la dependencia del flujo de permeado relativo al agua de algunas de las propiedades fisico-químicas más relevantes de los solutos se apreció, que a excepción de la NF 270 las restantes eran sensibles a

las características de los solutos disueltos. Respecto al tamaño de los solutos, diferenciado por el peso molecular (PM) y el diámetro efectivo, se observó como para valores superiores a los 100 g/mol y a los 1,8 nm respectivamente, las membranas mostraban una variación monótona decreciente en el flujo relativo al agua pura. Esta tendencia resultó más significativa para las membranas de ósmosis inversa. Si se considera como valor de PMC para las mismas los 100 Da, es posible distinguir un comportamiento regular en la caída flujo, menor que un 10%, para valores de PM menores que su PMC. Una vez superado dicho valor, las membranas resultan ser muy sensibles a las posibles variaciones en las dimensiones moleculares de los solutos disueltos.

En cuanto a la hidrofobicidad de los compuestos, expresada a través del coeficiente de partición octanol-agua, se evidenció como las interacciones de carácter hidrófobo condicionan los niveles de permeado. Las membranas más hidrófobas, según las medidas de ángulo de contacto, NF 90 y TFC HR manifiestan una relación inversa en sus flujos relativos respecto a dicho parámetro molecular.

La evolución temporal del rechazo experimentado por las membranas mostró una serie de regularidades que se resumen a continuación. Las concentraciones de permeado fueron relativamente constantes a lo largo de los experimentos, quizás para la primera hora ensayo es donde se puede apreciar un leve descenso en el mismo hasta alcanzar el régimen estacionario. El rechazo de los compuestos fenólicos fue mayor al mostrado por las membranas hacia los ácidos carboxílicos. Como era de esperar, las cifras de rechazo fueron superiores en las membranas de ósmosis inversa respecto a las de nanofiltración. La membrana NF 270 exhibió una retención muy baja hacia todos los solutos modelos.

En coherencia con los resultados observados en la pérdida de flujo, la secuencia de sustitución de los grupos funcionales hidroxilo-cloro-nitro muestra una tendencia decreciente, y para la membrana NF 90 la posición en el anillo sí exhibe un comportamiento regular creciente en la sucesión 4-3-2. Mientras más cerca están dispuestos los grupos funcionales en el anillo, mayor es el rechazo experimentado por la membrana NF 90 hacia estos solutos. Lo cual puede ser descrito tanto por un aumento de la repulsión estérica como de las interacciones intermoleculares que pueden estar presentes en la interfase soluto-membrana.

Con relación a la influencia de las propiedades del soluto sobre el rechazo, sólo la membrana NF 90 muestra hacia el tamaño de los mismos un carácter diferencial en el rechazo. Respecto a la constante disociación ácida, se distingue la presencia de un mínimo aparente en la evolución del rechazo. Nuevamente, la hidrofobicidad molecular de los solutos muestra un efecto apreciable en los niveles de retención. A partir de la correlación observada entre flujo relativo y rechazo es posible concluir que a medida que aumenta la hidrofobicidad de los compuestos, especialmente ante membranas más hidrófobas como la NF 90, éstos atraviesan con mayor facilidad la membrana al encontrarse más cerca de la misma.

Para estudiar el efecto de algunas de las condiciones operacionales se seleccionaron los parámetros presión, temperatura, concentración y pH de la disolución de aporte.

El efecto de la presión fue evaluado sobre el flujo relativo y el rechazo. Respecto a los niveles de flujo, se observó en todos los casos una relación lineal entre los mismos y la presión aplicada. El rechazo igualmente mostró una correlación positiva con la presión, salvo para la membrana NF 270 donde para el fenol se distingue un comportamiento distinto al anterior. Dentro del intervalo de presión estudiado para los valores más altos, las restantes membranas mostraron una tendencia estacionaria en el rechazo. A partir de las medidas experimentales de flujo y rechazo, mediante la teoría de capa límite y el modelo termodinámico de Spiegler-Kedem se comprobó la pobre influencia del fenómeno de concentración por polarización en los resultados observados. La similitud de los parámetros de transporte estimados, con y sin la inclusión de dicho fenómeno en la predicción de los mismos, confirmó la presencia de una elevada fuerza de arrastre determinada por la alta velocidad tangencial de la disolución de aporte. Junto con las bajas concentraciones usadas en las disoluciones acuosas empleadas se minimizan los efectos de la concentración por polarización.

El estudio de la influencia de la temperatura mostró un descenso del rechazo del fenol en todo el intervalo estudiado para la membrana NF 90. La retención del ácido malónico en cambio no experimentó una variación apreciable. Conjuntamente con el efecto de la temperatura también se estudió la influencia del valor del pH en mezclas de fenol con los ácidos malónico y nítrico. Dichos ensayos mostraron que la fuente

protónica no resulta determinante en el rechazo, y sí el valor final del pH de la disolución de aporte en contacto con la membrana. En experimentos realizados con otras mezclas de fenol, en este caso con los ácidos oxálico y acético, la evolución temporal del rechazo del mismo experimentó un aumento de hasta un 10 % con relación a una disolución simple de fenol a la misma concentración que las mezclas. Estos resultados condujeron a un estudio más minucioso de la influencia del pH en el funcionamiento de las membranas.

En un intervalo de pH de 2 a 10, se apreció como la membrana NF 90 era mucho más sensible que la TFC HR en su funcionamiento ante el rechazo del fenol. Se realizaron entonces, ensayos para el fenol y el resorcinol en membranas de nanofiltración en el mismo intervalo de pH, considerando en cada punto la concentración de cada especie según su equilibrio de disociación. En la zona ácida (pH de 2 a 6) se observó la presencia de un mínimo aparente en el rechazo de los solutos cercano al punto isoeléctrico (PIE) de las membranas. La zona alcalina mostró un incremento significativo de la retención con el aumento del pH de la disolución. A través de ensayos realizados con agua pura para los mismos valores de pH, se observó que la permeabilidad al agua de las membranas era máxima justo en el entorno del mínimo encontrado para el rechazo. Estas variaciones se asociaron a cambios estructurales en la superficie de la capa activa de la membrana a ambos lados del PIE (punto de mínima interacción electrostática). El aumento del rechazo en la zona alcalina se asoció además, a un incremento de la interacción electrostática entre la membrana cargada y las especies iónicas presentes en la disolución, cuya concentración crece con el aumento del pH.

Finalmente, se abordó el estudio de la influencia de la concentración de soluto, tanto mediante las medidas experimentales de flujo y rechazo, como por la adsorción de los mismos según las isotermas de equilibrio encontradas para algunos compuestos fenólicos en la membrana NF 90.

Al aumentar la cantidad de fenol en disolución, la membrana, en correspondencia, más rápidamente alcanzaba un cierto estado de saturación, a partir del cual muestra un rechazo estacionario. Para el ácido malónico el incremento del rechazo fue mayor, siendo menos evidente la saturación de la membrana para el mismo.

A partir de la modelización de las isotermas de equilibrio se observó como la adsorción de fenol se ajusta mejor al modelo de Langmuir, lo cual es coherente con la saturación mostrada por la isoterma experimental. Para el 3-nitrofenol ambos modelos son igual de adecuados, mientras que para los compuestos más hidrófobos: 4-clorofenol y 3-clorofenol, el ajuste es mejor por el modelo de Freundlich. Tanto para el fenol como para el nitrofenol se puede predecir la formación de una monocapa en la superficie de la membranas, mientras que para los compuestos clorados no se alcanza la saturación de la membrana en el intervalo de concentración estudiado.

El estudio de la influencia de las propiedades físico-químicas de los compuestos sobre la adsorción de los mismos en la membrana NF 90 y su relación con el rechazo, mostró claramente como la hidrofobicidad molecular era el mejor descriptor de los valores observados. Los compuestos más hidrófobos fueron mejor adsorbidos por la membrana, facilitando el transporte difusivo de los mismos a través de la mima, perjudicando su retención.

Recomendaciones

A partir de la discusión de los resultados expuestos anteriormente, se sugieren las siguientes recomendaciones con vistas a mejorar y avanzar en la consecución de los objetivos propuestos.

- Avanzar en la caracterización físico-química de las membranas comerciales propuestas mediante el uso de técnicas analíticas como la espectroscopia temporal positrónica (PALS) y la espectroscopia de fotoelectrones de RX con el fin de profundizar en la relación estructura-propiedades de las membranas.
- Determinar los niveles de rechazo de ácidos carboxílicos a diferentes condiciones de pH, a raíz de la diversidad de valores que exhiben los mismos a pH natural. Esta divergencia entorpece la comparación de los resultados observados por las membranas hacia la retención de los mismos.
- Estudiar la influencia del pH en la adsorción de compuestos orgánicos contaminantes en membranas de nanofiltración y ósmosis inversa.

- Extender el estudio del funcionamiento de la tecnología de membranas hacia otros contaminantes prioritarios y productos de su oxidación por procesos de oxidación avanzada.
- Integración de la tecnología de membranas a diferentes tratamientos de aguas residuales como el biológico y la oxidación húmeda catalítica. Mediante el desarrollo de procesos, avanzar hacia diferentes configuraciones de módulos de membranas que optimicen la degradación o mineralización de diferentes contaminantes prioritarios. En la figura 6.1 se muestra un posible ejemplo de esta integración.

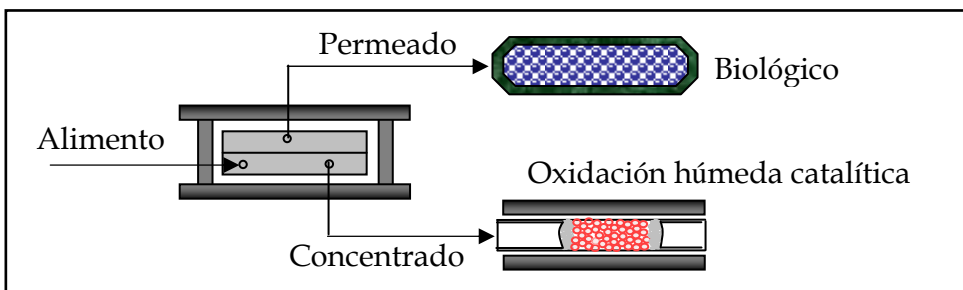
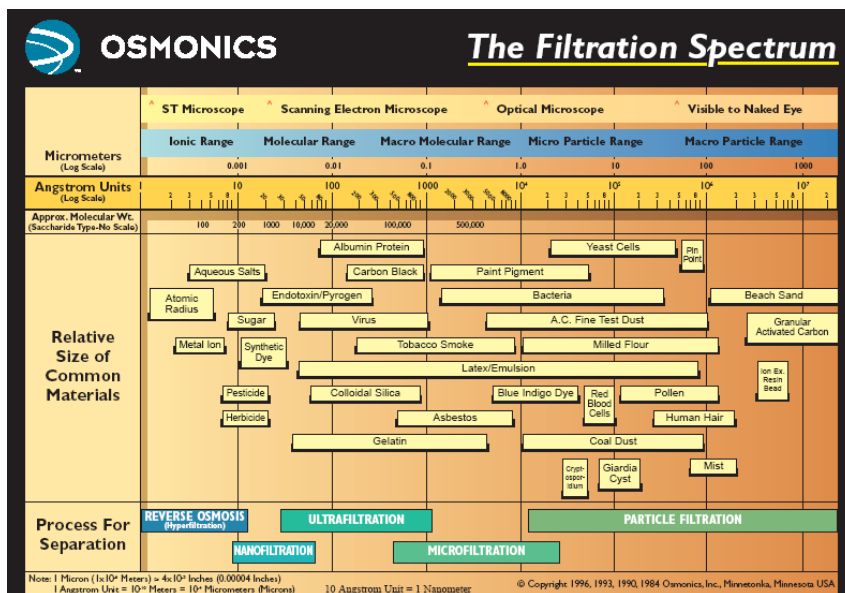


Figura 6.1. Sistema integrado de procesos aplicado al tratamiento de aguas residuales.

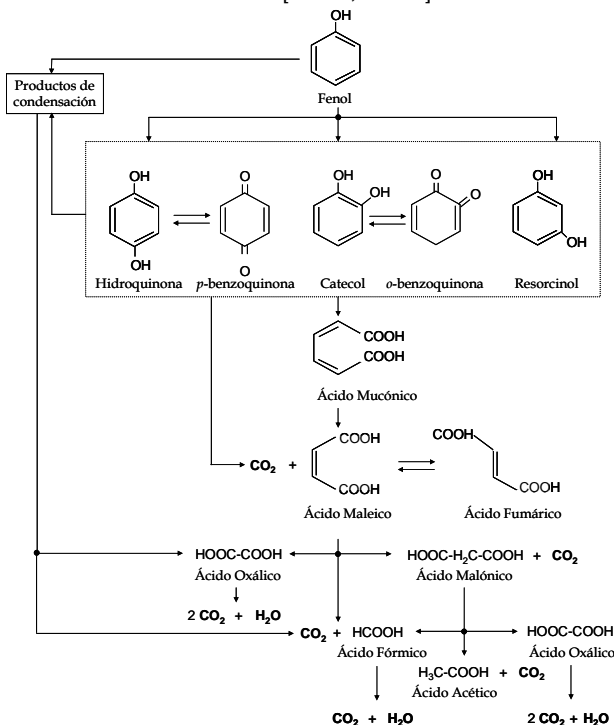
Capítulo 7

Anexos

Anexo 7.1 Espectro de filtración de membranas



Anexo 7.2 Representación simplificada del proceso de oxidación del fenol [Zazo, 2005]



Chapter 8

Scope and Summary of the Dissertation

1. Introduction

The treatment of aqueous effluents polluted with phenol and phenolic species has deserved much attention in the last years due to the toxicity and low biodegradability of those organic compounds. Several advanced oxidation processes as heterogeneous photocatalysis, wet oxidation or ozonization have been extensively investigated to assess their ability for achieving the total destruction of such recalcitrant organics. It has been reported that in most cases, the aromatic pollutants are not directly oxidized to carbon dioxide but formation of low molecular weight carboxylic acids like formic, acetic, malonic, maleic, oxalic, etc., takes place. That means that as the oxidation treatment proceeds, a mixture of the initial aromatic compounds and partially oxidized intermediates showing completely different degrees of resistance to oxidation, coexist in the solution. As short chain carboxylic acids tend to be recalcitrant to further total oxidation by chemical means, it could be very interesting to separate unreacted organic molecules from partially oxidized intermediates as they are formed, so the readily biodegradable species could be treated separately. In figure 1 it's shown a simplified route of chemical oxidation of phenol is shown.

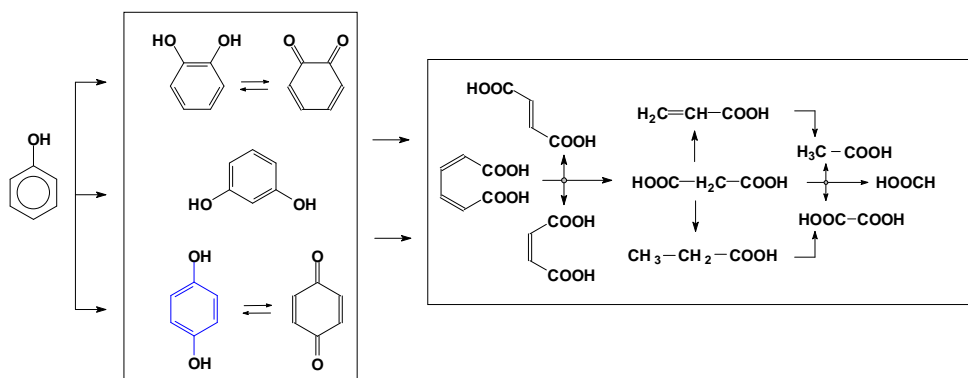


Figure 1. Simplified route of advanced oxidation of phenol

Membrane processes such as nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) can be a useful tool to accomplish this objective. Nevertheless, to the best of our knowledge, application of integrated membrane-oxidation processes has been limited to systems where the molecular weights of the initial organic compounds are several times greater than their partially oxidized products. As example, the oxidation of polyethylene

glycol as model compound representing polymer manufactures wastewater. On the contrary, scarce differences in the molecular weights are found between the different intermediates formed in oxidation processes applied for the treatment of wastewaters containing phenolic compounds.

Previous studies about the rejection of organics compounds by NF and RO membranes have reported that the removal efficiency depends on many parameters: operational conditions, steric hindrance, adsorption, hydrophobic and electrostatic interactions, solution effects on the membrane and the solute/membrane properties.

An understanding of how those factors affect the permeation of specific solutes in high-pressure membranes systems is essential for achieving their selective rejection. On this basis, the scope of this study has been to investigate the effect of: i) hydrodynamic conditions (pressure), ii) solutes properties as molecular size Eff. Diam. (effective diameter), $\log P$ (octanol-water partition coefficient), and pK_a (acid dissociation constant); iii) membrane properties as molecular weight cut-off (MWCO), contact angle, zeta-potential and iv) solution chemistry (pH) on separation process by different RO and NF membranes of selected organic compounds formed during oxidation processes of phenol.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

The organic compounds used in this investigation (figure 1) were chosen according to the reaction pathways previously proposed for photocatalytic and wet oxidation of phenol (Okamoto, 1985; Santos, 2002). They were obtained from Scharlab, S.L., analytical grade, and used without further purification.

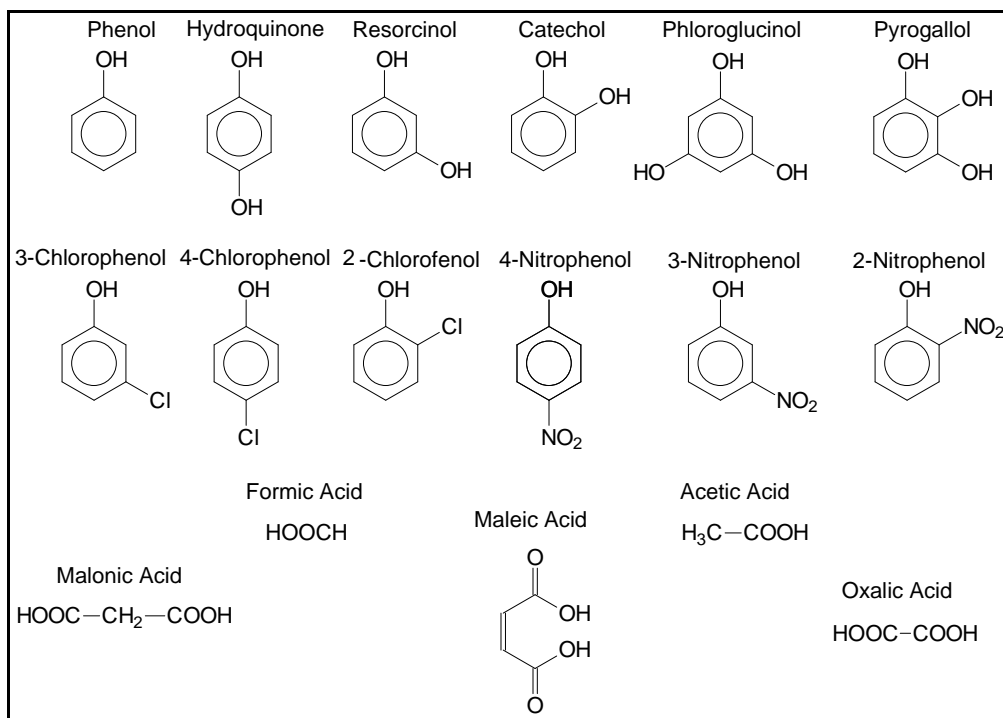


Figure 2. Molecular structure of organic compounds used in this study

Polyethylene glycols (PEGs) with increasing molecular weights (62, 200, 300, 600, and 1500 Da) were chosen to estimate the molecular weight cut-off (MWCO) of nanofiltration membranes. Ribose, glucose and sucrose were used as neutral solutes to predict the average pore size of membranes. Four common salts (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , and MgSO_4) were chosen to provide charged solute species in order to determine the membrane desalting degree.

The synthetic feed solutions used in the experiments were made by dissolving the appropriate chemicals in particle-free, Milli-Q water. The concentration of the feed organic solution was fixed between 100 and 500 mg/L. The solution pH was maintained constant at the desired level in the range 2 to 10 throughout the course of each experiment by the additions of analytical grade nitric acid (HNO_3 , Scharlab, and S.L.) or sodium hydroxide (NaOH , Scharlab, S.L.) solutions. A Crison Multimeter MM40 was used for pH and conductivity measurements.

To explore the influence of the solute characteristics on the membrane performance phenolic compounds as listed in table 1 were selected.

Table 1. Some physico-chemical properties of selected compounds

Compound	M.W (g/mol)	Eff.Diam. (nm)	pK _a	logP
Phenol	94.11	1.945	9.86	1.46
Catechol	110.11	2.159	9.50	0.88
Resorcinol	110.11	1.948	9.45	0.80
Hydroquinone	110.11	1.946	10.33	0.59
Pyrogallol	126.11	2.154	9.12	0.97
Phloroglucinol	126.11	2.331	7.97	0.55
2-Chlorophenol	128.56	2.157	8.50	2.15
3-Chlorophenol	128,56	2.135	9.00	2.50
4-Chlorophenol	128.56	1.915	9.47	2.39
2-Nitrophenol	139.11	2.112	7.14	1.79
3-Nitrophenol	139.11	2.142	8.33	2.00
4-Nitrophenol	139.11	1.849	7.23	1.91
Malonic Acid	104.06	1.378	2,92	-0,31
Oxalico Acid	90.04	1.148	1,38	-0,24
Acetic Acid	60.05	1.118	4,79	-0,17
Formic Acid	46.03	1.035	3,74	-0,37

The hydroxyl group is classified as a hydrophilic group, whereas nitro and chloro substituted groups are considered as weakly hydrophobic groups. Groups, as for example the nitro group, in which the atom directly attached to the benzene ring has a partial or complete positive charge, tend to attract electrons, affecting the electronic density distribution in the remainder of the molecule. Hence, the substituted groups can either strengthen or weaken the electron cloud distribution on the aromatic ring in accordance with their different dipolar properties.

Both nitro and chloro functional groups will be expected to have stronger interactions than the hydroxyl group with charged membranes due to their high dipole moment. The molecule effective diameters, determined by Hyperchem 7.0 program, show that the para position for functional groups, especially for nitro and chloro substituted groups carry out a decrease of the molecular size.

The attraction of the electron by substituted groups for itself, modifies the electronic cloud distribution, causing a change in the interatomic distances and hence, the molecule is apparently thinner than of the meta and ortho configurations. It is also important to mention the effect of the position change of the same substituted group in the benzene ring on the molecular dipolar moment. For chloro and nitro functional groups the position change in order ortho-meta-para shows a clear increasing tendency. Conversely, for the hydroxyl substituted compounds (catechol, resorcinol, and hydroquinone) the trend is negative.

Considering that the selected compounds are weak organic acids, their acid dissociation constant is similar for all cases. A measure of the molecular hydrophobicity of the organic compounds is the logarithm of the octanol-water coefficient. It is essential to use experimental values for $\log P$ to study the influence of molecular hydrophobicity on the membrane performance instead of calculated values of $\log P$, because of the last ones are the same for same functional group in the different substituted positions. Calculations of $\log P$ are mainly based on group contribution methods where the contribution of each functional group is counted without considering the position of that functional group in the molecule, resulting in the same value for compounds with the same groups at different positions.

2.2 Membranes

Four thin-film composite polyamide membranes with a cross-linked aromatic polyamide top layer, NF 270, NF 90 (NF), TFC HR (RO) and BW 30 (RO) were evaluated in this investigation. These membranes were selected on the basis of their different properties such as: molecular weight cut-off (MWCO), pure water permeability and contact angle. A singular distinction between them is the composition of the membrane top layer. The active layer of the NF270 membrane is a very thin semiaromatic piperazine-based polyamide layer, whereas the other membranes contain a fully aromatic polyamide active layer. Table 2 summarizes the most important characteristics as given by the membrane manufacturers.

Table 2 Membrane properties

	NF 270	NF 90	TFC HR	BW 30
Manufacturer	Dow/Filmtec	Dow/Filmtec	Koch	Dow/Filmtec
Classified as	NF	NF	RO	RO
Material	Polyamide	Polyamide	Polyamide	Polyamide
MWCO	300	200	N.A.	N.A.
NaCl R (%)	40-60	85-95	99	99
Pressure(psi)	70	70	225	225
pH range	3-10	4-11	4-11	2-11
Charge (pH 7)	Negative	Negative	Negative	Negative
C. angle(°)	21	63.2	35	62

2.3 Equipments and procedures

For the filtration experiments the membranes were tested as flat sheet membrane specimens in a commercial SEPA II crossflow filtration test cell (Osmonics, Minnetonka, MN). The effective membrane area in the test unit was 139 cm². The experiments were operated in a recycle mode in which all concentrate and permeate stream were flowed back to the feed vessel except some solution be sampled (roughly less than 0.7 % of the total solution volume) during experiments. The storage tank contained 10L organic solution prepared from Milli-Q water. The temperature was controlled by circulating feed water through a stainless-steel coil immersed in the thermostatic bath and was maintained in all experiments at 25 °C. In Figure 3 a schematic diagram is shown of the filtration system used in this study.

Fresh membranes were first soaked in distilled water for approximately 24 h to remove chemicals used for membrane preservation. Prior to each experiment, the membrane was stabilized (precompacted) at 20 bar using MilliQ water for at least 1 hour until there was no further variation in permeate flux to avoid an influence of compaction during filtration experiments.

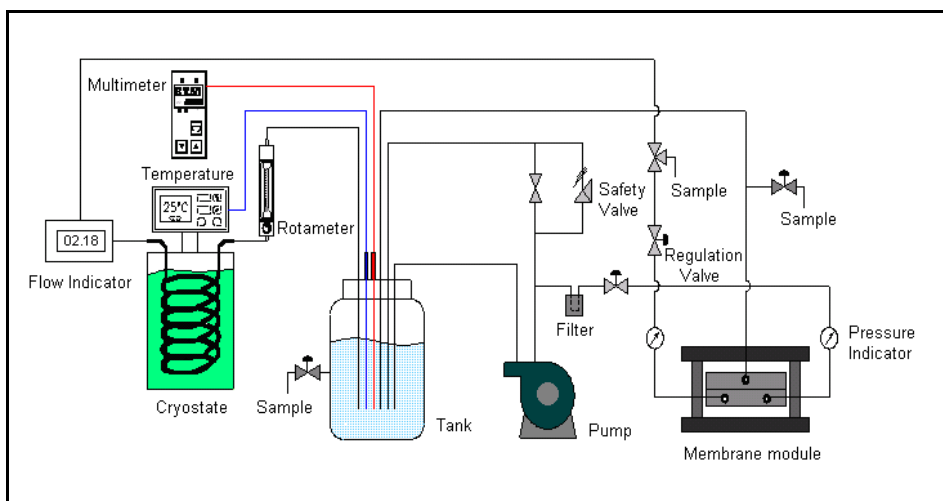


Figure 3. Scheme of filtration system

For each experiment, the feed was left to circulate for a period typically 2h from the introduction of the feed before sampling of permeates and retentate started. Pure water fluxes (J_w) and standard salt retention were measured before and after each membrane experiment to evaluate the changes in membrane performance. At the end of each experiment, the membranes were rinsed with deionised water at low pressure to recover at least 90 % of the initial water permeation flux. To compare the flux decline between the membranes, relative fluxes (in fraction) were defined as the relation of the permeate flux to the pure water flux.

The membrane retention of the dissolved phenolic compound was determined as follows:

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_r} \right] \times 100 \quad (1)$$

, where C_p and C_c are permeate and concentrate concentrations (mg/L), respectively.

Static batch tests were performed in order to quantify the adsorption of phenolic compounds only due to solute-membrane surface contact, without transmembrane pressure. These experiments were carried out inside a closed stainless steel container by measuring the organic concentration in a stirred aqueous solution before and after 24 h

contact with the top layer of the membrane. The volume (V) and initial concentration of solution were 100 mL and 100 mg/L, respectively, and the effective surface area (A) of membrane was 20 cm². The effect of the solute adsorption onto the recipient walls was determined through blank experiments. The adsorption amount, Q (mmol m⁻²) was determined as follows:

$$Q = \frac{[(C_i - C_{eq}) - (C_i - C_b)] \times V}{A} \quad (2)$$

, where C_i, C_b, and C_{eq} are the initial, blank, and equilibrium concentrations, respectively.

Quantitative analysis of the aromatic solutes (phenol, hydroquinone, catechol and resorcinol) was carried out by means of their respective absorptions in the ultraviolet region, using a Varian Cary 500 Scan UV-VIS-NIR spectrophotometer. Carboxylic acids concentrations were determined by Total Organic Carbon (TOC) using a combustion/non dispersive infrared gas analyzer model TOC-V Shimadzu. Sodium chloride concentration was measured in terms of conductivity by using a Crison MM40 Multimeter.

3. Results and Discussion

3.1 Physico-chemical characterization of membranes

Determination of the surface hydrophobicity

Determination of the contact angle is a well established method to explore the hydrophobicity of a membrane surface. Contact angle measurements were performed with a Drop Shape Analysis System DSA 10 Mk2 in a three-phase system consisting of the membrane surface, air and water droplets of 2 μL. Each contact angle was measured 5 times and a average values was calculated. Table 3 lists the measured contact angles and shows that NF 90 and BW 30 are the most hydrophobic membranes while NF 270 has the most hydrophilic membrane surface.

Table 3. Results of contact angle measurements

Membrane	1	2	3	4	5	Average
NF 270	32,4	27,2	28,5	29,3	27,8	29.0
NF 90	64,2	60,4	62,5	63,2	63,1	62.7
BW 30	72,4	72,0	71,5	76,4	68,7	72.2
TFC HR	36,2	35,3	36,1	36,1	35,0	35.7

Determination of surface roughness

Measurements of the surface roughness were performed by using the Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

AFM probes the surface of the sample with a sharp tip, located at the free end of a cantilever. Forces between the tip and the sample surface cause the cantilever to bend. This cantilever deflection is detected optically by focusing a laser beam onto the back of the reflective cantilever. As the tip scans the surface of the sample, moving up and down with the contour of the surface, the laser beam is deflected off the attached cantilever into a dual element photodiode (the beam-bounce method). This method enables a computer to generate a three-dimensional map of the surface topography. AFM images were obtained with a Nanoscope III scanning probe microscope (Digital Instruments, Santa Barbara). The surface roughness was analyzed by tapping mode on three different scan areas.

In figure 4 is shown the images of the membranes obtained for the scan area $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. The results are given in table 4 and are of the same order of magnitude as the roughness values observed in the literature. From these results it is seen that the scanned area plays a significant role on the roughness measurement values. NF 90 and BW 30 membranes have the roughest top layer, whereas the NF 270 and TFC HR are the smoothest membranes.

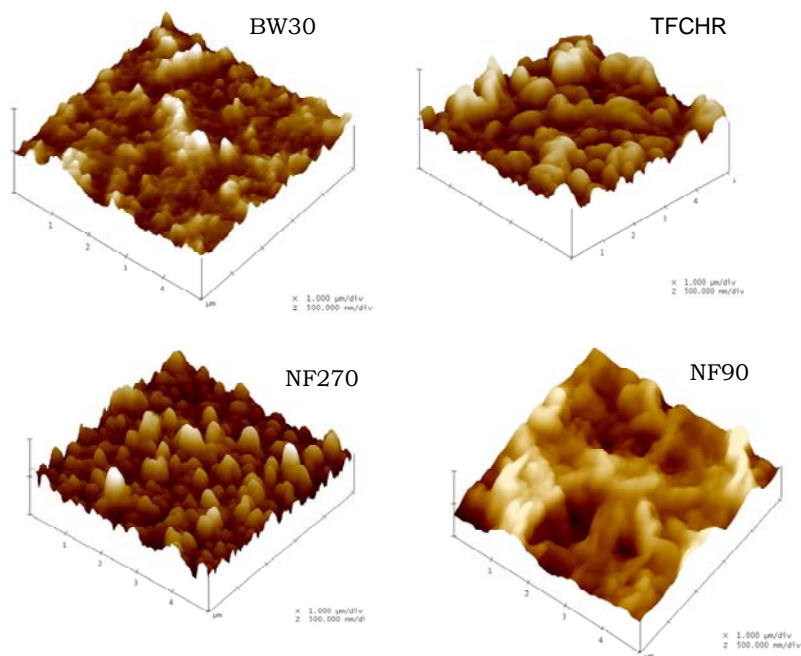


Figure 4. Tapping mode AFM images of membranes for scan area 5 x 5 μm^2 .

To characterize the roughness of surfaces have been used the mean roughness R_a , defined as the mean value of the surface relative to the center plane.

Table 4. Measurements of mean roughness (R_a) on the top layer of membranes

Scan size (μm^2)	R_a (nm)			
	NF 270	NF 90	BW 30	TFC HR
5 x 5	49.5	64.3	59.1	51.7
3 x 3	39.2	62.8	51.6	37.9
1 x 1	30.3	48.5	47.1	34.6
Average	39.7	58.5	52.6	41.4

In SEM, a two dimensional image of the membrane surface is obtained by radiation of the sample with an electron beam; the image is determined by the reflected, secondary electrons. The setup used to visualize the surface of the membranes was a Philips Scanning Electron Microscope XL30 FEG.

The SEM images of the surfaces (figure 5) can also be used to give an indication about the roughness of the membrane surface, as NF-270 and TFC HR seem to have a smoother surface compared to the other two membranes. This was confirmed by the AFM study.

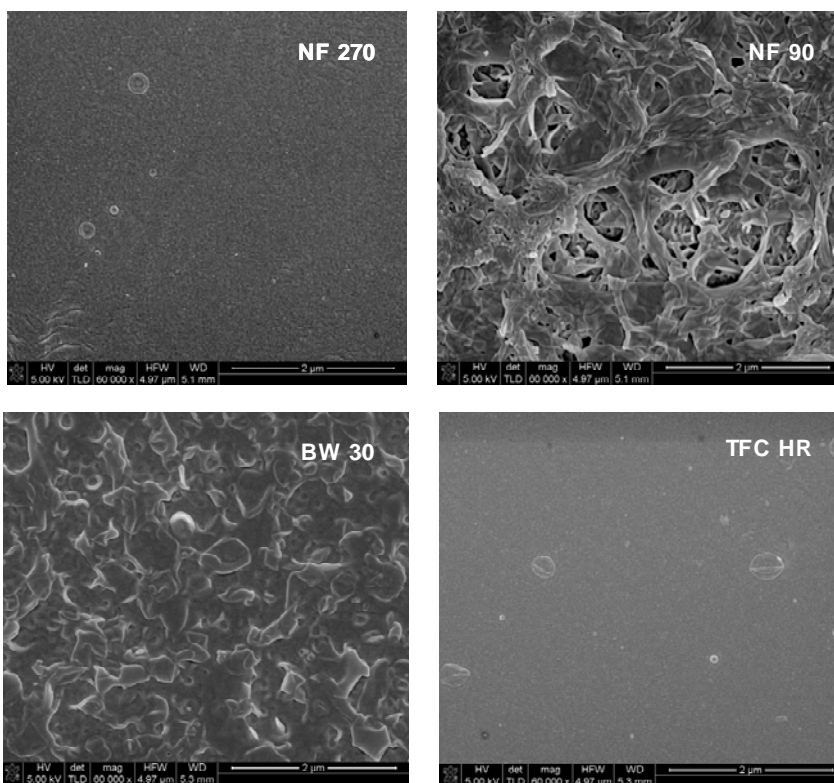


Figure 5. SEM images of the surfaces of the four membranes

ATR-FTIR Spectroscopy

Referring to reported information from the manufacturers the polymeric NF/RO membranes used in this investigation, are composed by the three layers as it's represented in figure 6.

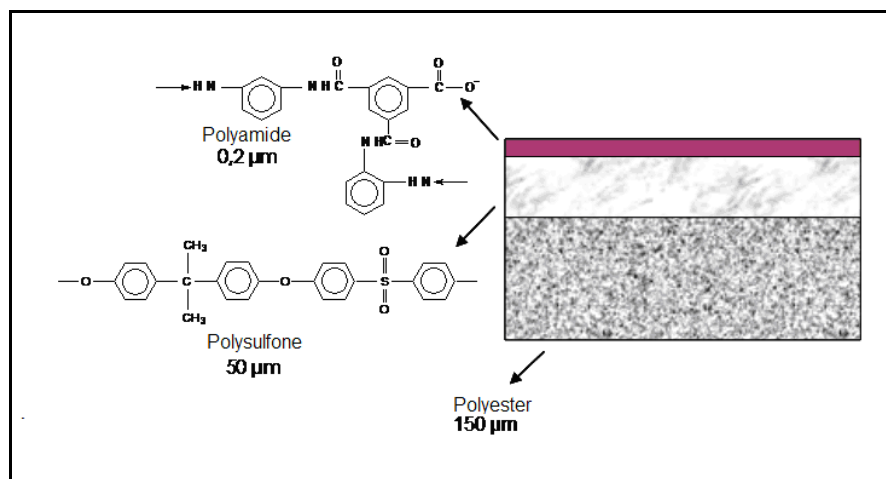


Figure 6. Schematic representation of thin film composite membrane

ATR-FTIR spectra of the active layer of the selected commercial membranes are given in figure 7. The spectrum of the polyester support is also shown. ATR-FTIR spectra of these membranes are not typical for polyamide, possibly means that the infrared radiation penetrates too deep (usually 1 μm) into the membrane for the polyamide top layer to be seen exclusively. For this reason the observed spectra enclose the vibration modes related to the functional groups of polyamide and polysulfone layers.

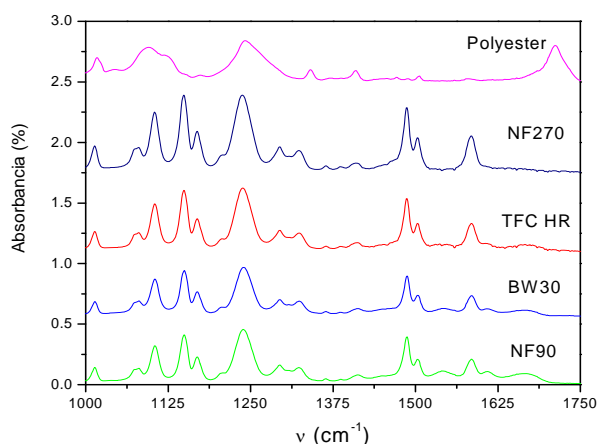


Figure 7. ATR- FTIR spectra of the top layer of the commercial membranes and the support polyester layer

The spectrum of the selected membranes were very similar, but in the spectrum of NF 270 the characteristic bands due to the amide group (1540 , 1610 , 1666 cm^{-1}) are missing. In figure 8 is displayed the spectra of NF90 and NF 270 membranes in the interval 1450 - 1750 cm^{-1} to facilitate the comparison between them.

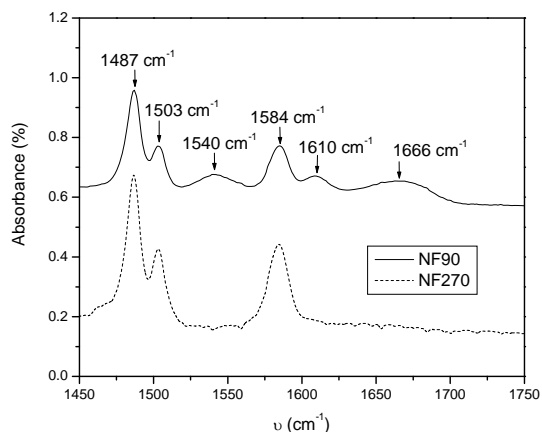


Figure 8. Vibrational spectra ATR-FTIR of NF 270 and NF 90 membranes

These differences could be explained considering the differences in the top layer composition of membranes. The top layer of the NF 270 membrane is described in the literature as a very thin semiaromatic piperazine-based polyamide layer.

3.2 Transport solute characterization of NF/RO membranes

Determination of molecular weight cut-off

The retention performance of nanofiltration membranes is usually characterized by the molecular weight cut-off (MWCO), which is most often described as the upper molecular weight limit of transport above which less than 10% of a solute is transported through the membrane. Polyethylene glycols (PEGs) have been extensively used in membrane characterization to determine the MWCO, mainly because of their high water solubility and adequacy to obtain narrow molecular weight distributions. In the present work, MWCO was determined by means of consecutive cross-flow filtration essays with 100 mg/L solutions of PEGs of increasing molecular weight at 5.5 bar. The observed retentions are condensed in figure 9 for NF270 and NF90 as a function of the molecular weight of the tested PEG. MWCO is taken as the interpolated

value corresponding to 90% from the retention curve. The MWCO measure is not applied to reverse osmosis membranes considering that the retention mechanism for these membranes is described by the solution-diffusion model.

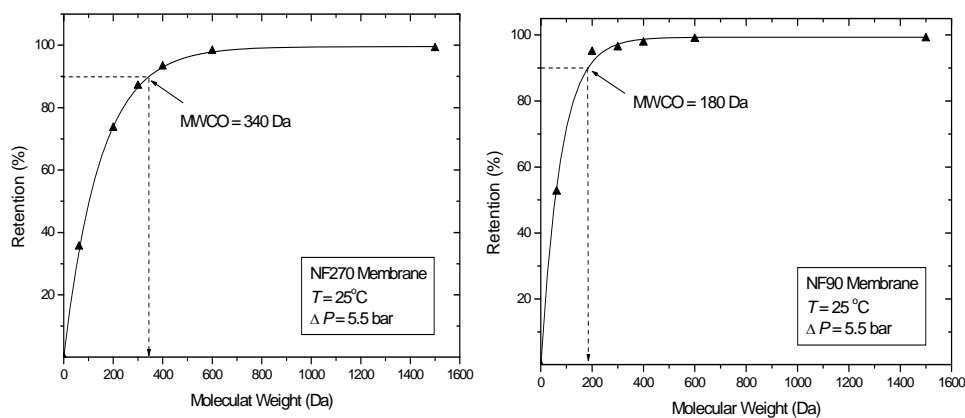


Figure 9. PEGs retention curves by NF270 and NF90 membranes

As can be seen in figure 6 PEGs retention is always higher for NF90 than for NF270. Moreover, the estimated MWCO values, 340 Da (NF270) and 180 Da (NF90), clearly show significant differences on organic retention for both tested membranes. According to literature, NF90 membrane with MWCO < 200Da could be considered as a *tight* membrane, so that the transport of solutes across the membrane should be restricted through diffusion limitation and steric exclusion. On the contrary, NF270 should be classified as a relatively *loose* membrane, exhibiting a poor organic retention for low molecular weight compounds.

Determination of the average pore size of NF90 and NF270

Considering that the reverse osmosis membranes are dense and nonporous materials the determination of the pore size is not appropriate for these systems. Permeation of uncharged compounds through nanofiltration membranes depends mainly on their size and diffusivity in the solution considered; or, the uncharged organic compounds transfer through NF membranes is a consequence of convective and diffusion transport due to the pressure difference and the concentration gradient across the membrane, respectively. The Spiegler-Kedem model is commonly used for describing the mass

transport through nanofiltration membranes. In this model, retention is defined by:

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{(1-\sigma F)} \quad (3)$$

$$F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P_m} J_v\right) \quad (4)$$

Equations 3 and 4, well known as the Spiegler-Kedem equation, indicates that the retention R of a solute depends on both its reflection coefficient σ , defined as the maximum retention for that compound, and the exponential function F . Solute permeability, P_m , is a measure of the solute transport by diffusion and J_v is the permeate solution flux. Transport parameters σ and P_m can be solely determined from the real values of R as a function of J_v by a best-fit method using equations 3 and 4.

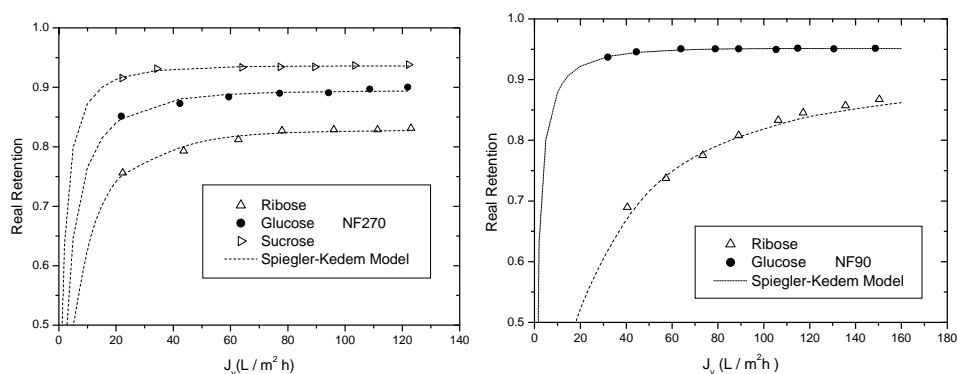


Figure 10. Plots of NF270 and NF90 membranes retention vs. permeate flux of 100 mg/L saccharide solutions at 25 °C. Dotted curves correspond to Spiegler-Kedem model best-fit.

The transport parameters σ and P_m were determined by measuring retention of ribose, glucose and sucrose as a function of water flux. The resulting plots of real retention R , predicted from film theory, against permeate solution flux J_v obtained for both nanofiltration membranes are shown in figure 10. Again, NF90 exhibits higher retention of neutral

organic solutes than NF270 membrane, which is consistent with the MWCO values before determined.

The MWCO values, 180 and 340 Da, obtained for the NF 90 and NF 270 membranes respectively, are in agreement with the observed retention (near to 90 %) for the glucose (180.16 g/mol) and sucrose (342.30 g/mol) by these membranes in each case.

In addition, figure 10 also shows that model predictions are in good agreement with experimental data; so, transport parameters related to Spiegler-Kedem equations can be properly used to estimate membrane pore radius.

On the other hand, since the sieving mechanism in a nanoporous membrane is mainly a function of size exclusion (steric interaction), the steric hindrance pore (SHP) model may be a useful tool to interpret the solute transport through NF90 and NF270 membranes. In this simplified model, porous membranes are represented as a bundle of cylindrical capillaries with defined pore radius (r_p). Convection of uncharged solutes within the membrane pores can be derived from steric hindrance interaction between molecules and pore walls. The reflection coefficient corresponding to Spiegler-Kedem equations can be derived from steric hindrance considerations (SHP model) as follows:

$$\sigma = 1 - \left[1 + \frac{16}{9} \left(\frac{r_s}{r_p} \right)^2 \right] \left(1 - \frac{r_s}{r_p} \right)^2 \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p} \right)^2 \right] \quad (5)$$

In consequence, by applying a combination of the SK and SHP models it is possible to predict the "effective" membrane pore radius. Table 4 displays the pore size values estimated for NF270 and NF90 membranes by fitting equation 5 to the reflection coefficients, estimated from the film theory, of the three investigated saccharides. These values do not correspond to physical "pores" but should be considered as modeling parameters.

As it can be observed in Table 5, NF 270 has an effective pore size (0.44 nm) larger than NF90 membrane (0.38 nm), in accordance with their respective ability for retention of uncharged organic compounds. Considering these results, it is concluded that the NF 90 membrane is

“tighter” than the NF270. Comparable results of pore radii for NF 90 and NF270 membranes have been previously observed by other researchers.

Table 5. NF membrane pore sizes predicted from neutral organic retention experiments

Compound	MW (g/mol)	Stokes radius (nm)	Pore radius (nm)	
			NF270	NF 90
Ribose	150.13	0.290	0.36	0.34
Glucose	180.16	0.365	0.43	0.41
Sucrose	342.30	0.471	0.53	
Average			0.44	0.38

Determination of the desalting degree of membranes

The desalting degree constitutes another suitable parameter often used for the characterization of the retention properties of NF/RO membranes. In fact, both the MWCO and desalting degree need to be taken into account during membrane selection since membranes with similar MWCO can have significantly different desalting degrees. Although the desalting degree of a membrane is usually reported as a single value representing the percent retention of a 500-2000 mg L⁻¹ sodium chloride or magnesium sulfate solution, a further study of the retention sequence corresponding to series of monovalent and divalent salts enables to distinguish the type of membrane surface charge (positive or negative) and the importance of the Donnan exclusion in the membrane performance upon retention.

The experimental salt retention measurements are shown in figure 11, where it is apparent that reverse osmosis membranes systematically achieves upper values, in agreement with manufacturers (table 2).

Although all membranes reach the highest retention for Na₂SO₄, the sequence of retentions for the other salts is different. The retention order found for NF270 membrane is in agreement with Donnan exclusion theory, which states that for negatively charged membranes, as it is the case, an increase in co-ion charge and a decrease in counterion charge will give an increased retention of the salt:

$$R_{Na_2SO_4} > R_{NaCl} > R_{CaCl_2}$$

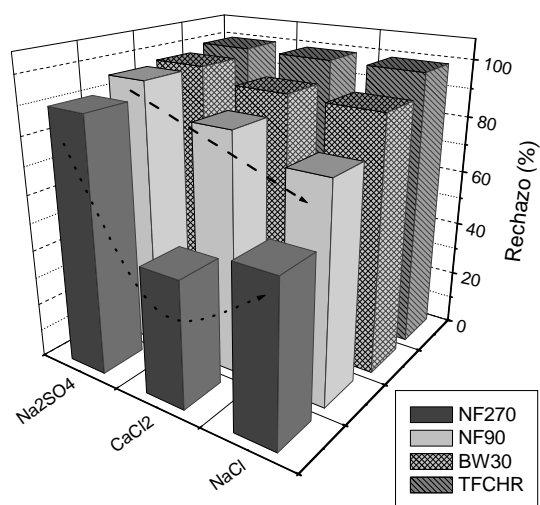


Figure 11. Salt retention for NF90 and NF270 membranes

These results indicate that charge exclusion is the predominant mechanism for salt removal by the relative loose NF270 membrane. Conversely, the relative tight NF90 and the reverse osmosis membranes exhibit a certain discrepancy with the Donnan theory:

$$R_{Na_2SO_4} > R_{CaCl_2} > R_{NaCl}$$

This sequence is more consistent with size exclusion mechanism considering ionic dimensions, since the hydrated diameters of Ca²⁺ and SO₄²⁻ ions are larger than the corresponding to Na⁺ and Cl⁻ ions (table 5). Hence, taking into account the MWCO, pore dimension, and salt retentions obtained from this work for the NF90 membrane, it can be concluded that its performance is rather comparable to that of reverse osmosis membranes.

Table 6. Hydrated ionic radius of the selected sales

Ion	Hydrated ionis radius (nm)
Cl ⁻	0,195
SO ₄ ²⁻	0,300
Ca ²⁺	0,253
Na ⁺	0,178

3.3 Filtration of aqueous solutions containing dissolved phenolic compounds

To assess the NF/RO membranes for flux decline and retention of aromatics, filtration experiments were carried out for 3 h with selected phenolic compounds. Figure 12 shows the time evolution of the observed retention for both nanofiltration membranes, taken as examples of the selected membranes. As can be seen, in general, the solute retention weakly decreases during the first 120 min and then reaches a steady value.

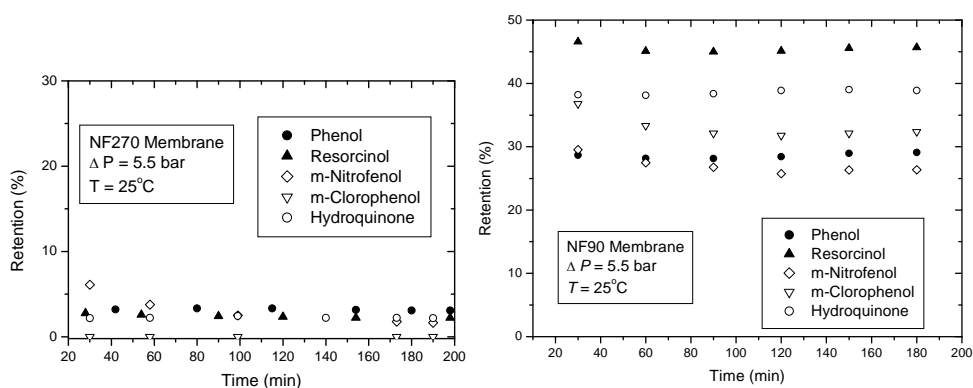


Figure 12. Retention of model compounds as a function of filtration time for NF270 and NF90 membranes. Experimental essays were conducted at 25 °C, 5.5 bar, and 100 mg L⁻¹ solute concentration

From the results shown in figure 11, it is evident that NF270 retentions are poor and markedly lower than NF90 retentions, with values systematically below 5% in the former case. In addition, NF270 membrane exhibits similar solute removal for every tested compound.

Conversely, NF90 retentions are clearly distinctive and reach significant values within a wide range from about 25% to 50%. For this reason the membrane performance of NF 270 is neglected in order to study the filtration differences for the evaluated phenolic compounds.

The experimental relative fluxes and retentions of the phenolic compounds are given in Table 7.

Table 7. Relative fluxes (RF) and retention R (%) of phenolic compounds for the membranes

Compound	NF 90		TFC HR		BW 30	
	RF	R (%)	RF	R (%)	RF	R (%)
Phenol	0.9162	29.11	0.9406	74.74	0.9395	75.27
Cathecol	0.8557	45.69	0.9818	87.47	0.9278	87.75
Resorcinol	0.8936	45.13	0.9730	87.02	0.9668	87.65
Hydroquinone	0.8760	38.88	0.9401	85.03	0.9336	82.65
Pyrogallol	0.9905	70.70	0.8776	95.53	0.8607	94.06
Ploroglucinol	0.9304	74.01	0.9242	91.36	0.9028	90.43
2 Clorophenol	0.8349	36.07	0.8575	72.41	0.7857	71.39
3 Clorophenol	0.8112	31.79	0.8416	73.16	0.7580	69.33
4 Clorophenol	0.8437	25.02	0.8423	67.31	0.7553	63.11
2 Nitrophenol	0.8086	32.25	0.8345	70.06	0.7363	63.59
3 Nitrophenol	0.7560	25.74	0.7334	70.32	0.7253	67.70
4 Nitrophenol	0.7035	22.09	0.7676	68.74	0.6697	61.91

The lowest relative fluxes were obtained for more hydrophobic compounds (nitro and chlorophenols). This behaviour can be explained taking into account the possible organic adsorption on the membrane surface, considering that adsorption is one of the most important mechanisms for flux decline in the case of permeation of organic compounds. The experimental retentions indicate that the phenolic compounds are more retained by reverse osmosis membranes BW30 and TFC HR as can be expected with the highest retentions for the TFC HR membrane. The successive additions of hydroxyl group to benzene ring, for example the phenol-resorcinol-ploroglucinol sequence, carry out an increase on membrane retention. This trend can be explained taking into account the increase of the molecular size of the phenolic compounds which fortifies the steric interaction between solute and membrane.

Figure 13 shows all obtained relative flux values for filtration of phenolic compound solutions using BW30, NF90 and TFC HR membranes. The lowest relative flux values were observed with the most hydrophobic membranes BW30 and NF 90 (table 3).

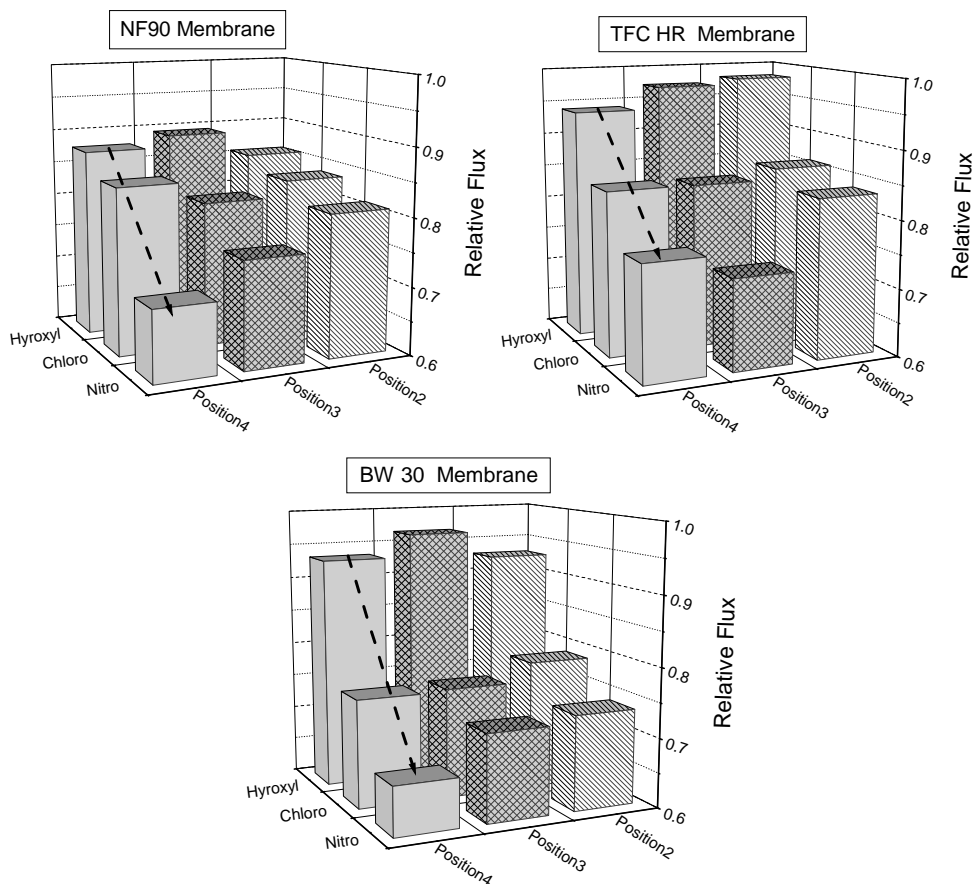


Figure 13. Relative flux of dissolved phenolic compounds for NF 90, TFC HR and BW 30 membranes as function of the position and type of the substituted groups in the benzene ring

All experiments showed a significant flux decline as the functional groups change in this order: Hydroxyl-Chloro-Nitro. For the BW 30 membrane the decrease of the relative flux values is most significant in the change from substituted hydroxyl group to chloro and nitro functional groups. The position of the different groups in the aromatic ring is less important, since similar values were obtained. Only in case of the nitro substituted group for NF 90 membrane a clear relation was found between the relative flux and the position of the nitro group (RF decreasing: 2 → 3 → 4).

Figure 14 presents the influence of type and position of different functional groups on membrane retention.

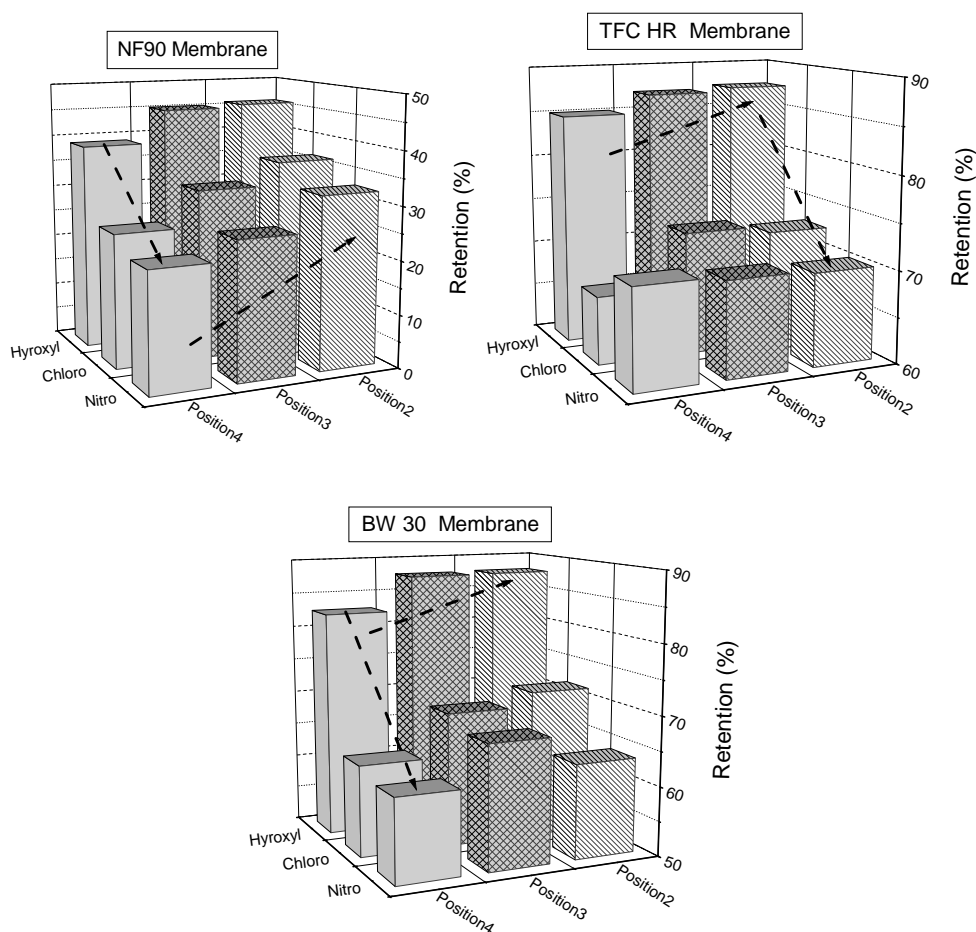


Figure 14. Retention of dissolved phenolic compounds for NF 90, TFC HR and BW 30 membranes as function of the position and type of the substituted groups in the benzene ring.

In general, all membranes exhibit a remarkably higher retention for hydroxyl substituted functional groups compared to other functional groups. The major distinction in the physico-chemical properties of the hydroxyl phenolic compounds and the others (nitro and chloro derivatives) is their molecular hydrophobicity, since similar values were found for the size (effective diameter) and acidities (pKa).

The retention performance of membranes, shown in figure 14, displays a considerable decrease for the substitution sequence of functional groups in this order: Hydroxyl-Chloro-Nitro. This is the same trend observed for the flux decline. In addition, we can observe for the NF 90 membrane a regular retention increase as the position of the different groups in the aromatic ring change in the order para→metha→ortho. This trend is less noteworthy for the reverse osmosis membranes. As it was described in section 2.1 the change of the substitution of the functional groups from the para position (4) to the metha (3) and ortho (2) positions in the benzene ring causes an increase of the molecular size described by effective diameter of the phenolic compounds. This effect provokes that the steric interaction between solute and membrane rises, and hence the retention increases.

The addition of nitro or chloro groups also alters significantly the molecule dipolar moment. It has been evidenced that the molecules with highest dipole moments show a lower retention than molecules of approximately the same size but with a lower dipole moment. For the nitro and chloro substituted functional groups it is possible to observe, especially for the NF 90, that the retention decreases as increases the molecular dipole moment. A statistical trend in the orientation of the molecular dipole moments towards the pore, as result of the electrostatic interaction between membrane charge functional groups and compound dipole moments, enhances solute permeation through the membrane.

Retention as a function of the molecular hydrophobicity, described by the logarithm of the octanol-water coefficient is presented in Figure 15. Also shown in the same figure is the relation between retention and relative flux.

Compared to the reverse osmosis membranes, a more significant correlation with retention was obtained for the NF 90 membrane. It is clear that the increase of the molecular hydrophobicity has a negative effect on the retention.

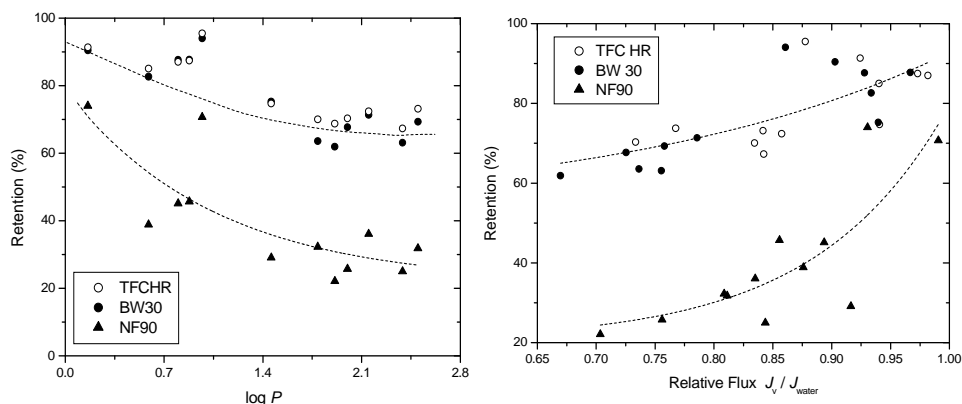


Figure 15. Retention as function of (A) $\log P$ and (B) relative flux for NF 90, TFC HR and BW 30 membranes

The influence of solute hydrophobicity has been studied by authors, showing that there is a direct relation between solute permeation and molecular hydrophobicity caused by the organic adsorption on the membrane surface. This implies that with increasing hydrophobicity, adsorption increases, whereas the relative flux decrease. If the organic compounds are more closed to the membrane surface the solute transport through the membrane is easier and hence the organic retention decrease.

3.4 Influence of the operation parameters on the performance of NF/RO membranes

Pure water and solutions fluxes for both membranes were measured at pressures ranging from 5 to 22 bar with an estimated cross flow velocity around 1.5 m/s. As shown in figure 16, all the normalized fluxes linearly increase with transmembrane pressure. The increase of operating pressure enhanced the driving force for solvent to pass through the membrane. In addition, it is observed in all cases that the presence of organic solutes reduces the permeate fluxes as compared to pure water flux. Because of the very low concentrations involved, this effect cannot be attributed to osmotic pressure considerations.

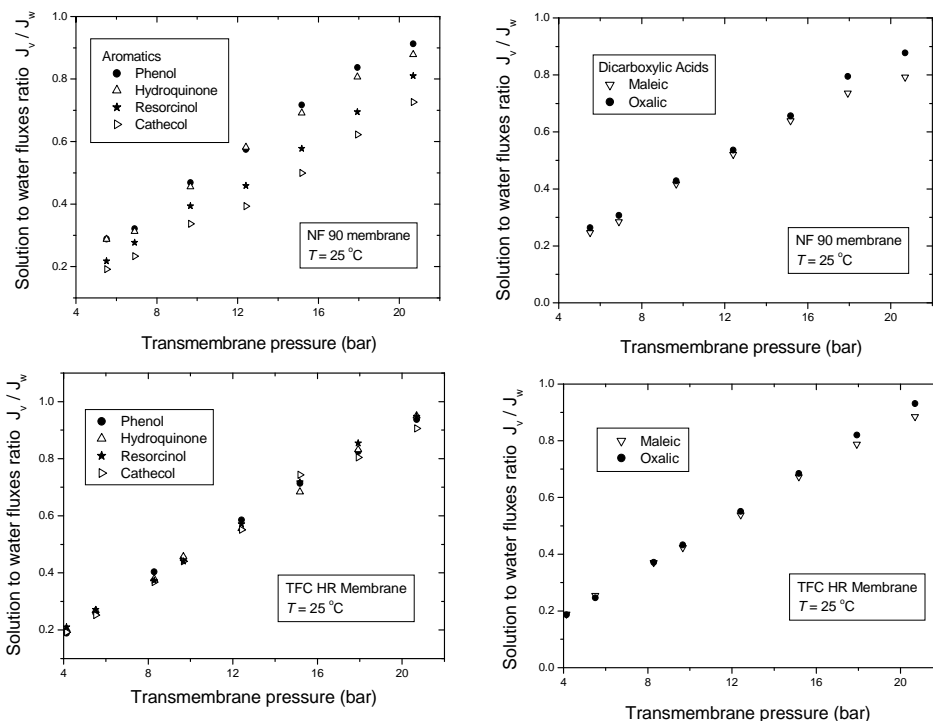


Figure 16. Effect of operating pressure on the normalized flux for organic solutes

Looking at the normalized fluxes, it seems that lower normalized fluxes are related to the most hydrophobic membrane (contact angle), NF 90. Moreover, the difference between phenolic solutions found for NF 90 membrane are significant; conversely, dicarboxylic acids exhibit rather similar normalized fluxes, although small differences increase with pressure.

This behaviour is mainly related to the organic solute adsorption on the membrane surface. Other authors have shown that molecules with molecular weights around 100 g/mol exhibit a high tendency to adsorb on polyamide nanofiltration membranes. Because the solute concentrations are rather low the effect of osmotic pressure should be insignificant.

The retention of organic compounds against the operation pressure has been plotted in figure 17. Retention steadily increases with applied pressure for both compounds, as expected from the diffusion-solution

model. For phenolic compounds, NF 90 membrane rejections are lower than found for TFC HR membrane, as expected in view of the nominal MWCO of both membranes (table 2). Within this group of solutes, phenol rejection is the smallest according to its molecular size.

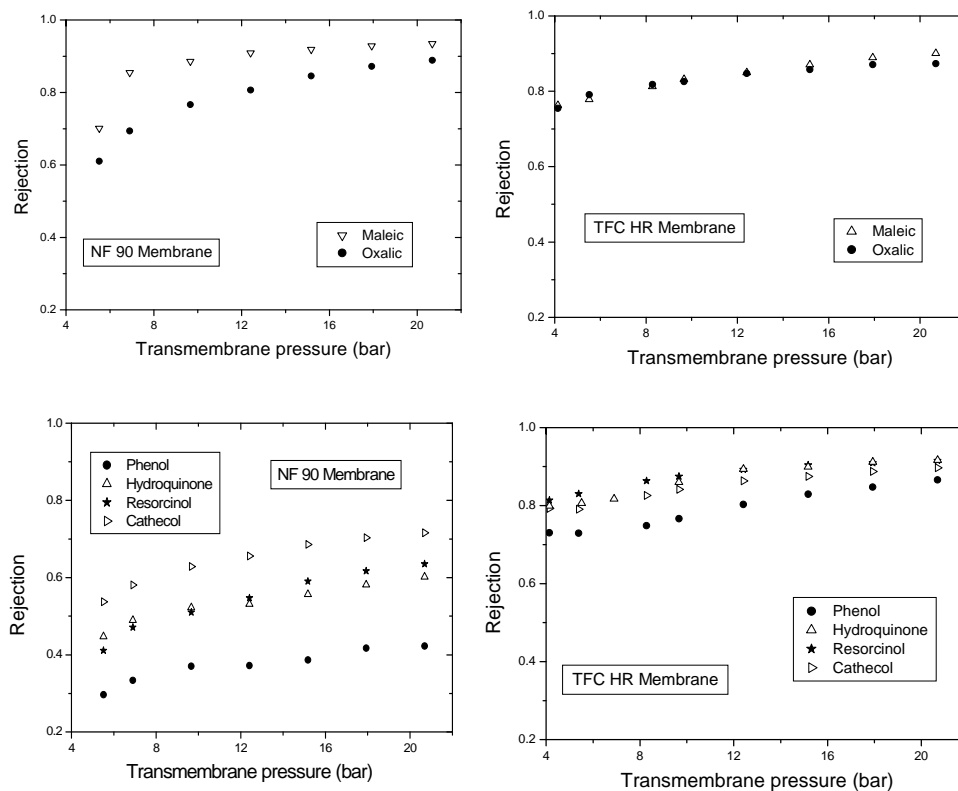


Figure 17. Effect of operating pressure on the rejection of selected organic compounds

However, for NF 90 membrane, significant differences between isomers rejections are found that cannot be solely explain in terms of their molecular dimensions. Dicarboxylic acids exhibit similar retentions by TFC HR membrane; as seen in figure 17, operating pressure has little influence on acid retention. Conversely, maleic and oxalic acids rejections by NF 90 membrane are well differentiated; however, this membrane behaves much as TFC HR at high pressure (20 bar).

The distinctive behaviour of phenol and malonic acid becomes apparent in figure 18 where solute retention is displayed against organic concentration in the range 100–500 mg/L.

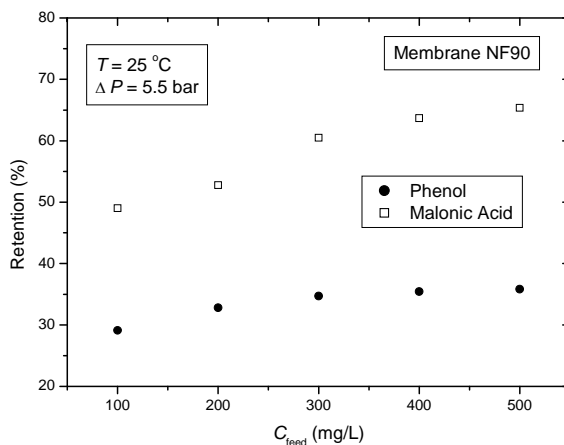


Figure 18. Effect of organic concentration on retention at constant pressure

The distinctive behaviour of phenol and malonic acid becomes apparent in figure 18 where solute retention is displayed against organic concentration in the range 100–500 mg/L. The retention of phenol is lower than the corresponding to malonic acid and the membrane retention capability for malonic acid rises up to an apparent limiting value. We concluded that this distinction cannot be only explained by a single descriptor, such as molecular size, solute dissociation constant (pK_a) or hydrophobicity ($\log P$). In any case, the overall interaction membrane–malonic acid is largely depending on solute concentration, a trend not found for phenol.

Temperature is a relevant factor that influences the membrane performance during filtration. To study the effect of temperature on retention of phenol and malonic acid, we measured the retention at 15.2 bar for three concentrations in the temperature range 20 – 41 C.

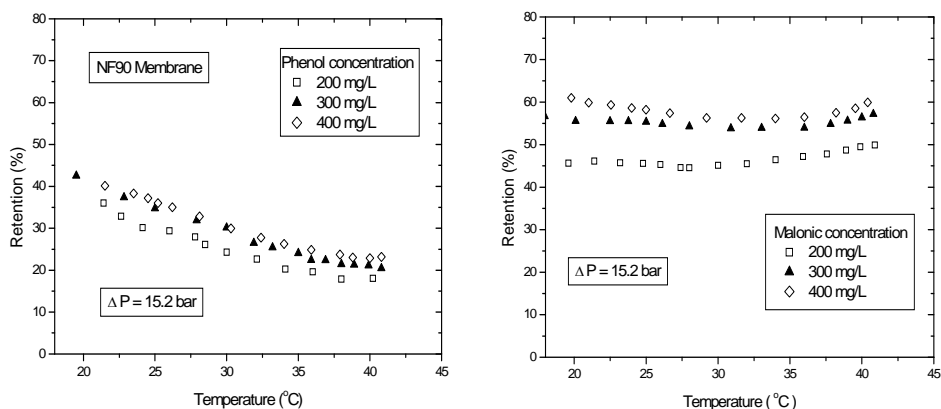


Figure 19. Effect of solution temperature on retention of phenol and malonic acid at constant pressure

The results, displayed in Figure 19, show that phenol retention is largely reduced with temperature increase. Conversely, malonic acid retention, which is widely dependent on solute concentration, exhibits a rather steady behaviour against temperature.

If we look at the physico-chemical properties of phenol and malonic acid, a significant distinction between them is the value of their dissociation constants (pK_a). Thus, pH of feed solutions with a similar initial concentration should be quite different for these two compounds. The importance of the solution pH on the performance of the membrane retention is well-known, especially related to possible changes of membrane surface charge. So, a significant part of the differences that we have found between phenol and malonic acid behaviour could be attributed to pH considerations. To check this effect, phenol retention at constant pressure for different pH and temperature conditions were determined. In order to evaluate the influence of solution pH and proton source, we used mixtures of phenol with both malonic and nitric acids. The experimental data have been plotted in figure 20.

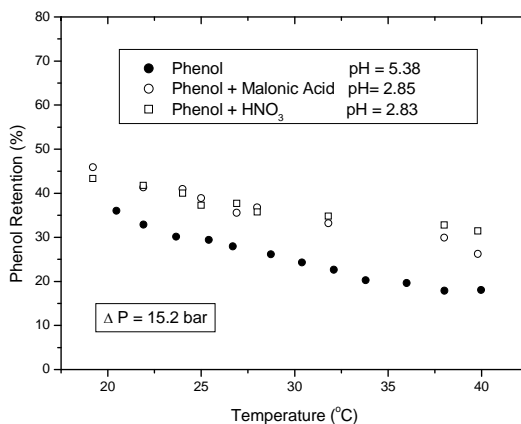


Figure 20. Effect of solution pH on phenol retention from aqueous solution (200 mg/L)

It is apparent that phenol retention is quite dependent on solution pH and this behaviour is maintained in the whole temperature range of this investigation. However, the acidic source seems of minor importance on phenol retention since experimental data are quite similar for malonic acid and nitric acid.

All rejections experiments above shown were not conducted at the same solution pH value owing to the different pK_a constants associated to every organic solute. This fact, that has little significance for the aromatics group with a rather similar solution pH around 5.5, becomes relevant when the carboxylic acids are present. Also, pH considerations are crucial in separation studies by membrane techniques of mixed solutes. Therefore, some additional experiments were conducted to investigate the effect of pH on the rejection of phenol by NF 90 and TFC HR membranes.

As seen in figure 21, phenol rejection by TFC HR membrane is almost constant in the whole pH studied interval, whereas a remarkable V-shape behaviour is observed for the NF 90 membrane with an apparent minimum around $pH = 4$. These results, suggest the opportunity of solute separation with NF 90 membrane by selective rejection enhanced through pH control.

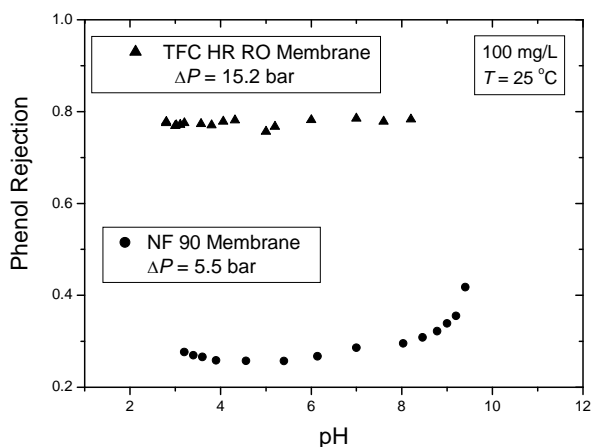


Figure 21. Effect of pH solution on rejection by NF90 and TFC HR membranes of phenol solutions

The effect of pH solution and surface charge on membrane pore structure and the rejection of organics solutes have been widely studied; however, the mechanisms behind this rejection are scarcely known. Surface charge (zeta potential measurements) of the two selected membranes has been reported in the literature as a function of feed water pH. Both membranes show negative zeta potentials at neutral pH (Tab. 2) and the shape of zeta potential curves is suggestive of amphoteric surface. Results obtained by streaming potential experiments indicate that NF-90 has an isoelectric point close to pH 4, a value in agreement with the minimum in phenol rejection curve. No similar isoelectric point has been reported for TFC HR membrane in the pH range under study.

By electrokinetic measurements of the streaming potential, it has been evidenced that most NF membranes show a potential amphoteric behaviour, which is determined by the nature of the functional groups present on the active layer of the membrane. Since this is the case for NF90 and NF270 membranes, their surface charge characteristics will be strongly pH dependent.

Moreover, also the chemical speciation of dissociable solutes will be affected by the solution pH, altering their retention. Changes in feed pH disturb the dissociation equilibrium of the acidic organic solutes and membrane functional groups; therefore, both the electrostatic repulsion between solute and membrane and the steric interaction inside pore

walls are altered. It has been evidenced that phenol retention for NF90 membrane increases by lowering the solution pH from 5.4 to 2.8, regardless of the proton source used.

Weak organic acids, as the phenolic model compounds studied in this work, undergo a partial dissociation in water, which can be quantified by means of the corresponding acid dissociation constant, k_a .

To evaluate the pH influence on solute-membrane interaction, a series of retention experiments were conducted for aqueous solutions of phenol and resorcinol at feed pH values within the range 2-10.

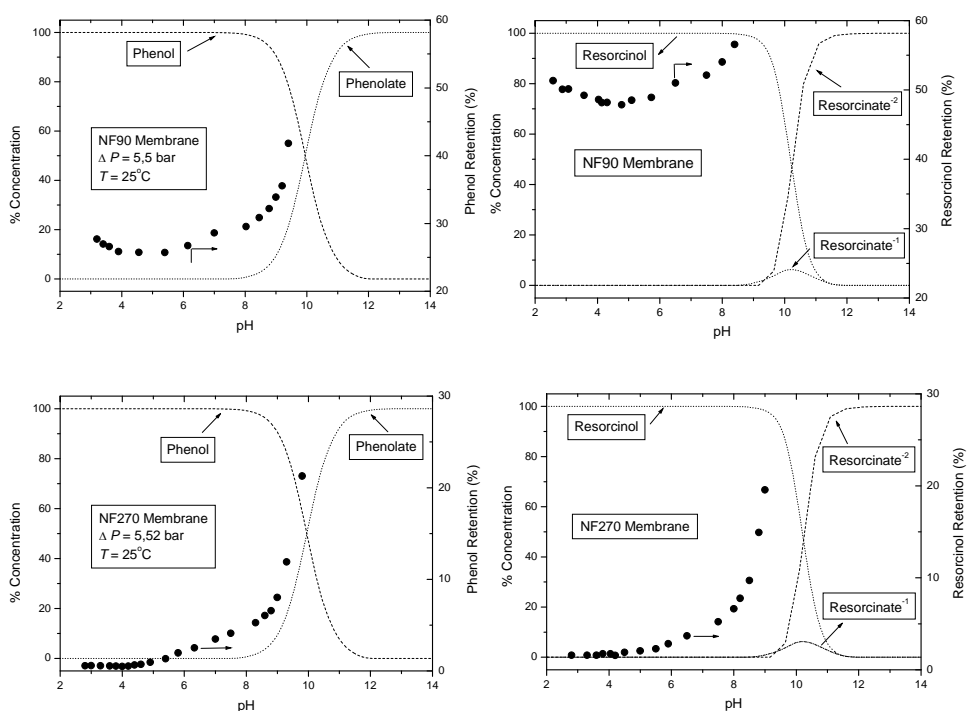


Figure 22. Speciation and retention of phenol and resorcinol by nanofiltration membranes vs. feed water pH

Figure 22 shows the experimental retention values along with the solute speciation calculated from the chemical equilibrium modeling software MINEQL+. In the pH range 2 to 6, values below the pK_a of phenol and resorcinol, an apparent minimum retention occurs around $pH = 4.5$, near the isoelectric point of NF90 ($pH=3.5$). Considering that within the studied pH range both phenolic compounds remain undissociated, the

experimental behavior should be mainly attributed to changes in the porous structure of the active layer of the membrane rather than to an electrostatic interaction between NF90 membrane and solute. Phenol and resorcinol retentions of NF270 membrane are insignificant in the same pH range.

A significant increase of solute retention is observed for both membranes when the solution pH increases until reaching the alkaline region. This trend can be explained through the cooperative effect induced by the simultaneous enhancement of the surface membrane negative charge, as inferred from their zeta potentials, and the increasing concentration of dissociated phenolic species, negatively charged, which strengthens the electrostatic repulsion between the membrane and charged solutes.

To investigate the influence of the solution pH on the NF membrane performance, in the absence of solutes, measurements of water flux at $\Delta P = 5.5$ bar were carried out. In figure 23 the experimental water fluxes are represented versus feed pH for NF90 and NF270 membranes.

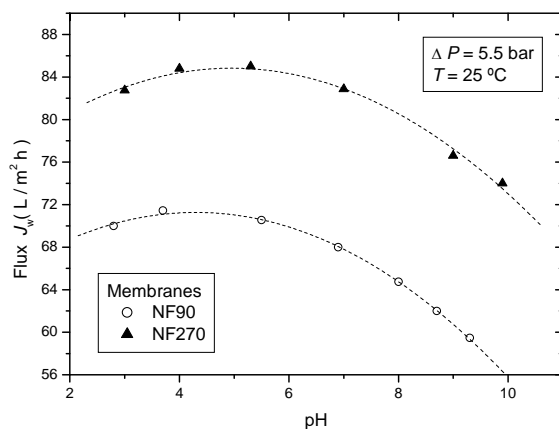


Figure 23. Experimental water flux vs. feed pH for NF90 and NF270 membranes

As expected, the NF270 membrane shows a higher water flux than NF90 membrane in the whole pH range, reflecting a more open porous structure; however, similar trends are found for the pH variation of the water flux. Both curves exhibit an apparent maximum in acidic conditions, near to pH = 4.5 (near to the membrane isoelectric point). This behavior is attributed to the increment of hydrophilic sites at the

membrane material caused by acidic hydrolysis which is responsible of the crosslinking reduction of the polymer matrix through the disruption of chemical bonds in the polymer material. Therefore, it is expected that a decrease of the membrane rigidity facilitates the swelling of membrane material that causes an increment of the permeate fluxes. At higher pH values, the negative zeta potential increase promotes stronger electrostatic interaction between dissociated functional groups of membrane material causing a pore constriction (shrinking membrane material). Thus, water flux curve exhibits the greatest decline. These changes on the structure of membrane are in agreement with the observed weak variations on membrane retention for phenol and resorcinol within the 3 to 8 pH range. Nevertheless, the strong increase of solute retention for $\text{pH} \geq 8$ should be attributed to the electrostatic repulsion between negative charged membrane and dissociated solute species.

3.5 Adsorption

Langmuir and Freundlich isotherms

In figure 24, the adsorption isotherms of phenol, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol and 3-nitrophenol are presented for comparison purposes. At low concentrations (≤ 100 mg/L) the adsorption isotherms for substituted phenolic compounds from aqueous solution on the membrane surface were approximately overlapped on each other. However, Nitro and chloro substituted phenols show more adsorption on the membrane surface as phenol when higher concentration are used. The NF 90 membrane exhibits the higher adsorption capacity for the metha position of the chloro substituted group in the benzene ring. Phenol and 3-nitrophenol isotherms display a more concave shape than of the chlorophenol derivaties.

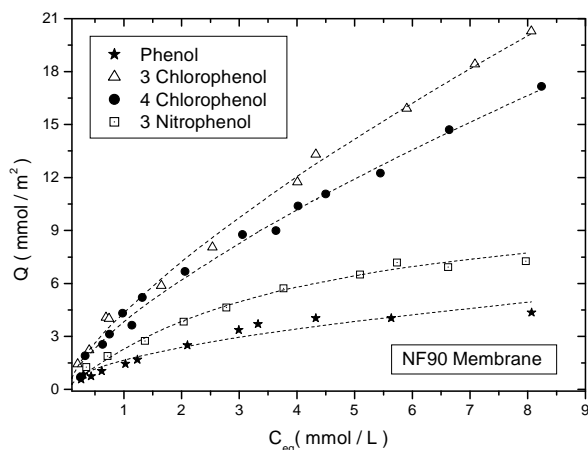


Figure 24. Adsorption isotherms of phenolic compounds on NF 90 membrane

As shown in Table 7, the modelling of the experimental data resulted in comparable R^2 values for phenol, whereas the Freundlich model describes better the adsorption performance of the NF 90 membrane in contact with diluted chlorophenol solutions. The adsorption capacity of membrane is significantly higher for chlorophenols, requiring less organic mass to the formation of the monolayer for the phenol and nitrophenol solutes. It appears that adsorption performance is especially reflected by the value of Q_m , considering the higher differences between chlorophenols and the other compounds.

Table 7. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for phenolic compound adsorption on the NF 90

Compound	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	b	R^2	K	n	R^2
Phenol	5.79	0.426	0.972	1.67	0.541	0.963
3-Chlorofenol	33.00	0.163	0.883	4.44	0.724	0.995
4-Chlorofenol	30.21	0.137	0.773	3.49	0.789	0.957
3-Nitrofenol	6.43	0.337	0.987	1.17	0.725	0.909

Influence of organic physico-chemical properties on membrane adsorption

Additional adsorption experiments were conducted to investigate the influence of organic physico-chemical properties on adsorption performance of NF 90 membrane. The selected compounds are listed in

table 6. The concentration of the feed organic solution was fixed at 100 mg/L.

Adsorption of organic compounds to the membrane could be accomplished through possible formation of hydrogen bonding between the membrane polymer and the organic compounds, and also via hydrophobic interaction. The correlations between the adsorbed mass and both the dipole moment and the logarithm of the partition coefficient octanol-water are given in figure 25. No correlation between adsorbed mass and dipole moments was found (figure 25 A). Considering the dipole moments of the selected organic compounds it is not evident a possible charge interaction between solute and membrane.

Extent of adsorption of phenolic compounds may be influenced by the hydrophobic interactions taking into account the good correlation founded between adsorbed mass and molecular hydrophobicity ($\log P$). The adsorption amount increases with the octanol-water partition coefficient, and hence the membrane hydrophobicity.

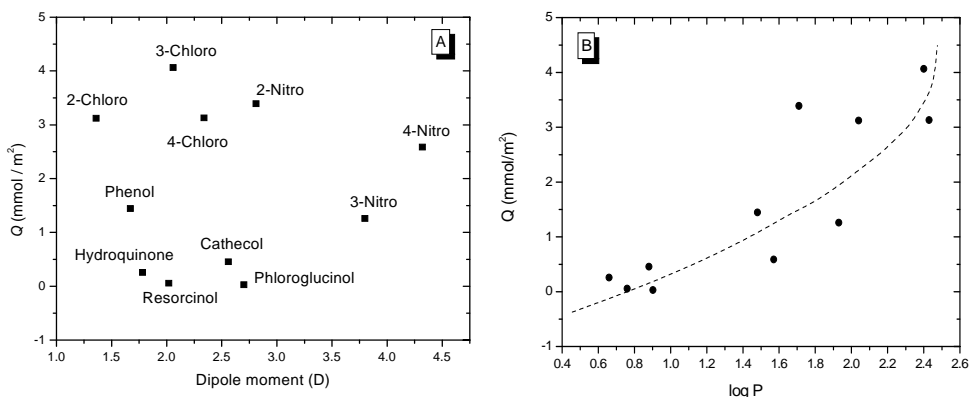


Figure 25. Adsorption on the membrane as function of the dipole moment and $\log P$

Correlation between adsorption and membrane performance

Reported works have evidenced that hydrophobicity of compounds with molecular weight below the MWCO of membrane is the most important parameter determining the solute retention. Other authors have pointed out that for nanofiltration membranes adsorption increases and retention decreases as molecular hydrophobicity enlarges. Such sorption then is also consistent with the decreased removal expected as

it is shown in figure 26 A. The increase of the organic amount onto the membrane surface facilitates the diffusion transport of solutes through the membrane, and hence decrease the retention grade.

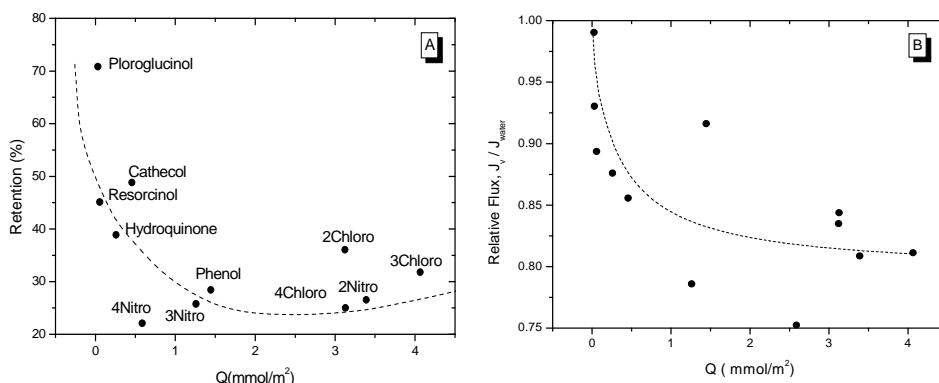


Figure 26 Retention and flux decline as functions of adsorbed mass onto NF 90 membrane surface

Adsorption of organic traces to the membrane has another important implication, the flux decline. This phenomena could be explained through reduction of the available pores in the membrane structure because the pores will be become blocked. In figure 26 B is displayed the influence of the adsorbed mass onto membrane surface upon the flux decline experimented by membrane. The better a component adsorbs on the membrane, the more flux decline was observed, showing that the correlation between flux decline and adsorption is clearly significant. On the basis of the influence of the molecular hydrophobicity discussed previously, it is possible to consider that the flux decline is increased by hydrophobic interactions between organic compound and membrane phase.

Capítulo 9

Bibliografía

Afonso MD, Gimbel R. (2001). Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions. *Separation and Purification Technology* 22-23, 529-541.

Agenson KO, Oh JH, Urase T. (2003). Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science* 225 (1-2), 91-103.

Akbari A, Desclaux S, Remigy JC, Aptel P. (2002). Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination* 149 (1-3), 101-107.

Ahmad L, Wahab A, Choudhury JP. (2004). Development of highly nanofiltration membrane for desalination and waste water treatment. *Desalination* 168, 215-221.

Akthakul WF, Mayes AM. (2002). Noncircular pores on the surface of asymmetric polymer membranes: evidence of pore formation via spinodal demixing. *Journal of Membrane Science* 208 (1-2), 147-155.

Alexander KL, Alt S, Owens E, Patel MV, Mc Govern L. (2003). Low fouling reverse osmosis membranes: evidence to the contrary on microfiltered secondary effluent. *Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, Atlanta, GA*.

Al-Amoudi, Lovitt RW. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science* 303, 4-28

Azrague K, Aimar P, Benoit-Marquié F, Maurette MT. (2007). A new combination of a membrane and a photocatalytic reactor for the depollution of turbid water. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (3-4), 197-204.

Belfer S, Fainchtain R, Purinson Y, Kedem O. (2000). Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science* 172, 113-124.

Bellona C, Drewes J, Xu P, Amy G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment. *Water Research* 38, 2795-2809.

Bellona C, Drewes J. (2005). 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 (1-2), 227-234.

- Berg P, Hagemeyer G, Gimbel R. (1997). Removal of pesticides and other micro-pollutants by nanofiltration. *Desalination* 113, 205–208.
- Bernal MP, Coronas J, Menéndez M, Santamaría J. (2002). Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption. *Journal of Membrane Science* 195, 125-138.
- Bining G, Quate CF, Gerber C. (1996). Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters* 56, 930-933
- Bockris JOM, Reddy AKN. (1998). *Modern Electrochemistry*. New York. Plenum Press.
- Boussu K, Zhang Y, Cocquyt J, Van der Meeren P, Volodin A, Van Haesendonck C, Martens JA, Van der Bruggen B. (2006). Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. *Journal of Membrane Science* 278 (1-2), 418-427.
- Boussu K. (2007). *Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration*. Tesis doctoral, Universidad Católica de Lovaina.
- Boussu K, Vandecasteele C, Van der Bruggen B. (2008). Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 310 (1-2), 51-65.
- Bowen WR, Hilal N, Lovitt RW, Williams PM. (1996). Atomic force microscope studies of membranes: surface pore structures of cyclopore and anopore membranes. *Journal of Membrane Science* 110 (2), 233–238.
- Braeken L, Ramaekers R, Zhang Y, Maes G, Van der Bruggen B, Vandecasteele C. (2005). Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Journal of Membrane Science* 252 (1-2), 195-203.
- Braeken L, Van der Bruggen B, Vandecasteele C. (2006). Flux decline in nanofiltration due to adsorption of dissolved organic compounds: Model prediction of time dependency. *Journal of Physical Chemistry* 110 (6), 2957-2962.
- Braghetta F, Digiano F. (1997). Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *Journal of Environmental Engineering* 123 (7), 628–640.
- Cadotte J, Petersen R, Larson R, Ericsson E. (1980). Improved porous supports for thin-film composite reverse osmosis membrane. *Desalination* 32, 25-34.

- Carballa M, Omil F, Lema J.M, Llompart M, Garcia-Jares C, Rodriguez I, Gomez M, Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38, 2918–2926.
- Chang S, Waite TD, Schafer AI, Fane AG.(2002). Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membranes. *Desalination* 146, 381–386.
- Chellam S, Taylor JS. (2001). Simplified analysis of contaminant rejection during ground and surface water nanofiltration under the information collection rule. *Water Research* 35, 2460–2474.
- Childress E, Elimelech M. (2000). Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science Technology* 34 (17), 3710–3716.
- Chung TS, Qin JJ, Huan A, Toh KC. (2002). Visualization of the effect of shear rate on the outer surface morphology of ultrafiltration membranes by AFM. *Journal of Membrane Science* 196 (2), 251–266.
- Cleveland CT, Seacord TF, Zander AK. (2002). Standardized membrane pore size characterization by polyethylene glycol rejection. *Journal of Environmental Engineering* 128 (5), 399–407.
- Deshmukh S. Childress A. (2001). Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry. *Desalination* 140, 87–95.
- Digiano FA, Roudman A, Arnold M, Freeman BD, Preston J, Nagai K, De Simone J M. (2001). *Laboratory tests of new membrane materials*. Denver. AWWA Research Foundation.
- Digital Instruments. (1997). *MultiMode TM Scanning Probe Microscope Instruction Manual*. Santa Barbara.
- Drewes J, Amy G, Reinhard M. (2002). Targeting bulk and trace organics during advanced membrane treatment leading to indirect potable reuse. *Proceedings of the AWWA Water Sources Conference, Las Vegas, 2002*.
- Duranceau SJ, Taylor JS, Mulford LA. (1992). SOC removal in a membrane softening process. *Journal of American Water Works Association* 84 (1), 68–78.
- Dutrochet RJH. (1827). New Observations on Endosmosis and Exosmosis, and on the Cause of this Dual Phenomenon. *Annales de Chimie et de Physique* 35, 393-400.

- Elimelech M, Zhu X, Childress AE, Hong S. (1997). Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 127, 101-109.
- Farré M, Doménech X, Peral J. (2006). Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water. *Water Research* 40, 2533-2540.
- Freger V, Gilron J, Belfer S. (2002). TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study. *Journal of Membrane Science* 209, 283-292.
- Glater J, Hong S, Elimelech M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination* 95 (3), 325-345.
- Goosen MFA, Sablani SS, Al-Maskari SS, Al-Belushi RH, Wolf M. (2002). Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems. *Desalination* 144, 367-372.
- Hellebrand R, Mantzavinos D, Metcalfe IS, Livingston AG. (1997). Integration of Wet Oxidation and Nanofiltration for Treatment of Recalcitrant Organics in wastewater. *Industrial and Engineering Chemical Research* 36, 5054-5062.
- Hendricks DW. (2007). *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. CRC Press, 44-62
- Hirose M, Ito H, Kamiyama Y. Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membrane. *Journal of Membrane Science* 121 (2), 209-215.
- Hu JY, Jin X, Ong SL. (2007). Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry. *Journal of Membrane Science* 302 (1-2), 188-196.
- Hu JY, Ong SL, Shan JH, Kang JB, Ng WJ. (2003). Treatability of organic fractions derived from secondary effluent by reverse osmosis membrane. *Water Research* 37, 4801-4809.
- Jahre Betriebskrankenkasse der Sartorius fund 1909-1984. Company publication, January 1984.
- Jönsson AS, Lindau J, Wimmerstedt R, Brinck J, Jönsson B. (1997). Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 135, 117-128.

- Kang G, Liu M, Lin B, Cao Y, Yuan Q. (2007). A novel modification on thin-film composite membrane by grafting poly(ethylene glycol). *Polymer* 48 (5), 1165-1170.
- Kilduff JE, Mattaraj S, Belfort G. (2004). Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science* 239 (1), 39-53.
- Kim JY, Lee HK, Kim SC. (1999). Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, 163 (2), 159-166.
- Kimura K, Amy G, Drewes J, Watanabe Y. (2003 A). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes, an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science* 221 (1-2), 89-101.
- Kimura K., Amy G, Drewes JE, Heberer T, Kim TU, Watanabe Y. (2003 B). Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 227 (1-2), 13-121.
- Kiso Y, Kitao T, Jinno K, Miyagi M. (1992). The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 74 (1-2), 95-103.
- Kiso Y, Nishimura Y, Kitao T. (2000). Kazuyuki Nishimura Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes *Journal of Membrane Science* 171 (2), 229-237.
- Kiso Y, Kon T, Kitao T, Nishimura K. (2001 A). Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 182 (1-2), 205-214.
- Kiso Y, Sugiura Y, Kitao T, Nishimura K. (2001 B). Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 192 (1-2), 1-10.
- Kiso Y. (2001 C). Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose in an aqueous solution system. *Chromatographia* 22 (1), 55-58.
- Klein LC, Daiko Y, Aparicio M, Damay F. (2005). Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process. *Polymer* 46, 4504-4509.
- Knox JH, Kauer B. (1989). *High Performance Liquid Chromatography*. New York. Wiley Interscience, Chapter 4.

- Kosutić K, Kunst B. (2002). Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination* 142, 247-256.
- Ku Y, Lee P-L, Wang W-Y. (2005). Removal of acidic dyestuffs in aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 250 (1-2), 159-165.
- Kwak SY, Ihm DW. (1999). Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure-property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Membrane Science* 158 (2), 143-153.
- Laufenberg G, Ditzgens B, Kunz B. (1999). Reverse Osmosis of aqueous organic feed solutions: parametric representation of the separation characteristics. *Separation Science and Technology* 34 (1), 85-100.
- Lee S, Park G, Amy G, Hong SK, Moon SH, Lee DH, Cho J. (2002). Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules. *Journal of Membrane Science* 201 (1-2), 191-201.
- Lee S, Amy G, Cho J. (2004). Applicability of Sherwood correlations for natural organic matter (NOM) transport in nanofiltration (NF) membranes. *Journal of Membrane Science* 240 (1), 49-65.
- Li Q, y Elimelech M. (2004). Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. *Environmental Science Technology* 38: 4683-4693.
- Liikanen R, Miettinen I, Laukkanen R. (2003). Selection of NF membranes to improve quality of chemically treated surface water. *Water Research* 37, 864-872.
- Lin YL, Chiang PC, Cheng EE. (2007). Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 146, 20-29.
- Loeb S, Sourirajan S. (1963). Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Advances in Chemistry Series* 38, 117-132.
- Lu X, Bian X, Shi L. (2002). Preparation and characterization of NF composite membrane. *Journal of Membrane Science* 210 (1), 3-11.
- Mater L, Rosa EVC, Berto J, Correa AXR, Schwingel P.R. and C.M. Radetski. (2007). A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2), 379-386.

- Mantzavinos D, Hellebrand R, Livingston AG, Metcalfe IS. (1996). Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycols; Mechanisms, Intermediates and Implications for Integrated Chemical-Biological Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Science* 51, 4219-4235.
- Matsuura T, Sourirajan S. (1971). Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of alcohols, phenols, and monocarboxylic acids in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes. *Journal Applied Polymer Science* 15, 2905-2927.
- Minh H, Tran-Ha, Wiley DE. (1998). The relationship between membrane cleaning efficiency and water quality. *Journal of Membrane Science* 145, 99-110.
- Mohammad M, Ali N. (2002). Understanding the steric and charge contributions in NF membranes using increasing MWCO polyamide membranes. *Desalination* 147, 205-212.
- Mohammadi T, Madaeni SS, Moghadam MK. (2003). Investigation of membrane fouling. *Desalination* 153, 55-160.
- Mukherjee P, Kimberly L, Joshua O, Abitoye O. (2005). Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation. *Journal of Membrane Science* 254 (1-2), 303-310.
- Mulder M. (2000). *Basic Principles of Membrane Technology*. London. Kluwer Academic Publishers.
- Najm R, Trussel R. (2001). NDMA formation in water and wastewater. *Journal of American Water Works Association* 93 (2), 92-99.
- Nghiem LD, Schafer AI. (2002 A). Adsorption and transport of trace contaminant estrone in NF/RO membranes. *Environmental Engineering Science* 19 (6), 441-451.
- Nghiem LD, Schafer AI, y Waite TD.(2002 B). Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants. *Desalination* 147, 269-274.
- Nghiem LD, Schafer AI, Waite TD. (2002 C). Adsorption of estrone on nanofiltration and reverse osmosis membranes in water and wastewater treatment. *Water Science Technology* 46 (4-5), 265-272.
- Nghiem LD, Schafer A, Elimilech M. (2004). Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environmental Science Technology* 38 (6), 1888-1896.

Nghiem LD., Coleman PJ. (2008). NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: Transport mechanisms and the influence of membrane fouling. *Separation and Purification Technology* 62, 709-716.

Nollet JA. (1752). *Investigations on the Causes for the Ebullition of Liquids*. Paris. Histoire de l'Academie Royale des Sciences, 57-104.

Nollet JA. (1770). *L'art des expriences, ou avis aux amateurs de la physique*. Paris. Durand.

Orozco C, González MN, Pérez A. (2005). Importancia de los contaminantes orgánicos en el agua potable: una preocupación creciente y tardía reflejada en la legislación. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (1), 43-53.

Ortega JJ, Blanco JM. (1982). *Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja*. España. Ministerio de Fomento.

Ozaki H, Li H. (2002). Rejection of organic compounds by ultralow pressure reverse osmosis membrane. *Water Research* 36 (1), 123-130.

Pal S, Ghosh A, Ghosh TB, De S, Das Gupta S. (2006). Optical quantification of fouling during nanofiltration of dyes. *Separation and Purification Technology* 52 (2), 372-379.

Pagliari SN, Way JD. (2002). Innovations in palladium membrana research. *Separation & Purification Reviews* 31 (1), 1-169.

Peeters JMM, Boom JP, Mulder MHV, Strathmann H. (1998). Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science* 145 (2), 199-209.

Pei Xu, Drewes JE, Kim TU, Bellona C, Amy G. (2006). Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science* 279 (1-2), 165-175.

Pontiéa M, Dachab H, Leparcc J, Hafsidi M, Lhassanib A. (2008). Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. *Desalination* 221, 174-191.

Pretsch E, Bultmann P, Affolter C, Herrera A. (2000). *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. New York. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Rautenbach R, Mellis R. (1995). Hybrid processes involving membranes for the treatment of highly organic/inorganic contaminated waste water. *Desalination*, 101 (2), 105-113.

Reid CE, Breton EJ. (1959). *Water and ion flow across cellulosic membranes. Journal of Applied Polymer Science* 1 (2), 133-143.

Robinson JP, Tarleton ES, Millington CR, Nijmeijer A. (2004). Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 230, 29-37.

Robinson JP, Tarleton ES, Ebert K, Millington CR, Nijmeijer A. (2005). Influence of Cross-linking and process parameters on the separation performance of nanofiltration membranes. *Industrial and Engineering Chemical Research* 44, 3238-3248.

Roh J, Khare VP. (2002). Investigation of the specific role of chemical structure on the material and permeation properties of ultrathin aromatic polyamides. *Journal of Material Chemistry* 12, 2334-2338.

Salveson T, Requa DA, Whitley RD, Tchobanoglous G. (2000). Potable versus reclaimed water quality, regulatory issues, emerging concerns. *Proceedings of the Annual Conference Water Environment Federation, WEFTEC, Anaheim, CA, 2000*.

Schafer R, Mauch T, Waite D, Fane AG. (2002 A). Charge effects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration. *Environmental Science Technology* 36, 2572-2580.

Schafer L, Mastrup M, Jensen L. (2002 B). Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination* 147, 243-250.

See YH, Toh X, Loh K, Bismarck A, y Livingston AG. (2007). In search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 291 (1-2), 120-125.

Sharma R, Agrawal R, Chellam S. (2003). Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters. *Journal of Membrane Science* 223 (1), 68-87.

Singh S, Khulbe KC, Matsuura T, Ramamurth P. (1998). Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, 142 (1), 111-127.

Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill.

Sourirajan S. (1964). Separation of some inorganic salts in aqueous solution by flow, under pressure, through porous cellulose acetate membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 3 (3), 206-210.

- Sourirajan S. (1981). Reverse osmosis: a new field of applied chemistry and chemical engineering. ACS Symposium Series 153. Washington, DC: American Chemical Society.
- Sourirajan S. (2006). *Reverse Osmosis*. London. Academic Press. IDA Worldwide Desalting Plants Inventory, 2006.
- Spiegler KS, Kedem O. (1996). Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination 1 (4)*, 311-326.
- Stafie N, Stamatialis DF, Wessling M. (2004). Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes. *Journal of Membrane Science 228 (1)*, 89-101.
- Streeter VL. (2000). *Mecánica de Fluidos*. London. McGraw Hill.
- Tan J, Matsuura T. (1999). Effect of non-solvent additive on the surface morphology and the gas separation performance of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene) oxide membranes. *Journal of Membrane Science 160 (1)*, 7-16.
- Tang C, Kwon YN, Leckie JO. (2007). Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid. Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science 290 (1-2)*, 86-94.
- Taylor JS, Jacobs EP. (1996). *Reverse Osmosis and Nanofiltration*. New York. McGraw-Hill.
- Teixeira MR, Rosa MJ, Nyström M. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science 265 (1-2)*, 160-166.
- Tsuru T, Urairi M, Nakao SI, y Kimura S. (1991). Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: experiment and analysis. *Journal of Chemical Engineering of Japan 24 (4)*, 518-524.
- Turan M. (2004). Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination 170*, 83-90.
- Uyak V, Koyuncu I, Oktem I, Cakmakci M, Toroz I. (2008). Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials 152 (2)*, 789-794.
- Van der Bruggen B, Schaep J, Maes W, Wilms D, Vandecasteele C. (1998). Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination 117*, 139-147.

- Van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D, Vandecasteele C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 156 (1), 29-41.
- Van der Bruggen B, Vandecasteele C. (2001). Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution. *Environmental Science Technology* 35, 3535-3540.
- Van der Bruggen B, Braeken L, Vandecasteele C. (2002). Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Desalination* 147, 281-288.
- Van der Bruggen B, Vandecasteele C. (2002). Modeling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration. *Water Research* 36, 1360-1368.
- Van der Bruggen B, Verliefde A, Braeken L, Cornelissen ER, Moons K, Verbeck JQ, Van Dijk HJ, Amy G. (2006). Assessment of semi-quantitative method of the rejection of organic compounds in aqueous solution in nanofiltration. *Journal of Chemical Technology and Biothechnology* 81, 1166-1176.
- Veríssimo S, Peinemann KV, Bordado J. (2006). Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes. *Journal of Membrane Science* 279 (1-2), 266-275.
- Wang XL, Tsuru T, Nakao SI, Kimura S. (1997). The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 135 (1), 19-32.
- Wang XL, Wang WN, Wang DX. (2002). Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions. *Desalination* 145, 115-122.
- Weis A, Bird MR, Nyström M. (2003). The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles. *Journal of Membrane Science* 216, 67-79.
- Wilf M, (2007). *The Guidebook to Membrane Desalination Technology*. Italy. Balaban Desalination Publications.
- Wintgens T, Gallenkemper M, Melin T. (2003). Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. *Water Science Technology* 48 (3), 127-134.
- Xu P, Drewes JE, Kim T, Bellona C, Amy G. (2006). Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science* 279, 165-175.

Zazo JA, Casa JA, Mohedano AF, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. (2005). Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environmental Science Technology* 39, 9295-9302.

Zhao Y, Yuan Q. (2006). Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions. *Journal of Membrane Science* 280 (1-2), 195-201.