

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR



**Estudio del tratamiento de un agua con alto
contenido en silicatos de zirconio mediante
Microfiltración y Ultrafiltración**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Alicia Pineda Santos

Dirigida por:

Dr. Jaime Lora García

Dra. María Sancho Fernández

Valencia 2005

“...el Señor estuvo a mi lado, y me dio fuerzas...”
2 Timoteo 4:17

A DIOS

*Por darme la oportunidad de vivir este momento,
ser mi refugio (Jeremías 16.9) y estar conmigo (Josué 1:9)*

A mis Directores,

Dr. Jaime Lora, por darme la oportunidad de conocerlo, trabajar con él ha sido un honor, gracias por brindarme tu tiempo y enseñanzas, pero sobretodo gracias por confiar en mi y darme tu amistad.

Dra. María Sancho, no tengo palabras para agradecerte todo tu amor, cariño y apoyo, tus palabras, tus consejos y tu dirección fueron fundamentales en mi formación, eres una maravillosa mujer, gracias por ser más que mi directora, por ser mi amiga.

A mi padres:

Silvia y Julio César, por siempre estar conmigo, por darme su apoyo incondicional y formarme con sus valores y enseñanzas, los amo.

A mis hermanos:

Julio César y Edson, por darme palabras de aliento, animándome y alegrándome con sus detalles, gracias por estar conmigo

A Omar, gracias por hacerme más fuerte, tu amor, comprensión, paciencia y unidad fueron esenciales, gracias amor (1 Corintios 13:8).

A Miguel Arnal, por estar en el momento indicado y compartiendo conmigo su experiencia, gracias por tu amistad.

A Carlos Martí, gracias por compartir una que otra melodía conmigo y por vivir cada paso de este trabajo.

Al Dr. Carlos Alfonso García Ibarra, por impulsarme y por ser parte de esta realidad.

A Rafa, Laura, Luis, Asun, Bea, Diana, Ana, la fam. Pineda, la fam. Santos y a todos aquellos que han vivido y disfrutado conmigo esta experiencia.

A la Buena Nueva, por hacerme parte de la familia local (Levítico 19:34).

A la empresa ALMIBERIA S.A, por las facilidades prestadas, en especial a Dionisio, Esteban y Salvador.

Preámbulo

La presente Tesis Doctoral, se plantea debido a la problemática existente con los efluentes generados a partir del proceso de molienda húmeda en las industrias productoras de materia prima para el sector cerámico en la Comunidad Valenciana.

Dichos efluentes tienen como característica principal un color blanco opaco, que se debe principalmente a la interacción de silicatos de zirconio (materia prima cerámica) que se encuentran en forma suspendida; así mismo, dicho efluente contiene una mínima cantidad de polielectrolito el cual es adicionado como floculante durante el proceso. Este efluente genera un problema de gran importancia para el sector industrial cerámico, debido a los costes que se generan al vertirlo.

Las investigaciones llevadas a cabo en esta Tesis han sido posibles gracias al convenio de colaboración establecido entre el grupo de investigación PROMETEO del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) y la empresa ALMIBERIA S.A., para estudiar la viabilidad del tratamiento mediante tecnología de membranas del agua residual generada en el procesado de sólidos en la industria cerámica.

El estudio se centra en el tratamiento de dichos efluentes aplicando la tecnología de membranas, principalmente los procesos de microfiltración [MF] (como pretratamiento) y ultrafiltración [UF] (como tratamiento principal). Dentro del pretratamiento por microfiltración, se pretende obtener una eliminación de color a través de la eliminación de los sólidos suspendidos, que

básicamente son silicatos de zirconio. Por otro lado, el tratamiento mediante ultrafiltración pretende la separación del polielectrolito del agua generada, por medio del rechazo de éste en la membrana y/o la desactivación del mismo.

Con esto, se pretende disminuir y mejorar la calidad del agua de vertido, obteniendo una descarga mínima de ésta, y generar un agua con las características adecuadas para su reutilización dentro del proceso, además de beneficios medioambientales y económicos como: un aumento en la efectividad del proceso, y una disminución en el consumo de agua en el proceso de molienda húmeda.

En resumen, la presente Tesis se enfoca al estudio de la máxima recuperación de agua tratada, con la suficiente calidad para ser reutilizable dentro del proceso de molienda húmeda de la industria cerámica, a través de los procesos de microfiltración y ultrafiltración.

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX

ÍNDICE GENERAL

1 ANTECEDENTES	1
1.1 La Industria de procesamiento de sólidos	3
1.1.1 Proceso productivo de la cerámica	3
1.1.2 Materiales Cerámicos	9
1.1.3 Zirconio	12
1.1.4 Producción de arenas de zircón	20
1.2 Operaciones con partículas sólidas	22
1.2.1 Caracterización de partículas sólidas	22
1.2.2 Propiedades de masa de partículas	25
1.2.3 Mezclado de sólidos	27
1.2.4 Equipos para la reducción de tamaño	29
1.2.5 Molienda	34
1.2.6 Sistemas de separación de sólidos	40
1.2.7 Aplicación de polielectrolitos	64

1.3	Tecnología de membranas	66
1.3.1	Procesos de membranas	70
1.3.2	Clasificación de membranas	73
1.3.3	Ventajas e inconvenientes de la tecnología de membranas	78
1.3.4	Aplicaciones de las membranas	79
1.3.5	Módulos	79
1.3.6	Características de las membranas	83
1.3.7	Fenómeno de polarización por concentración	87
1.3.8	Pretratamiento	90
1.3.9	Nanofiltración y Osmosis Inversa	92
1.4	Microfiltración	99
1.4.1	Características principales	99
1.4.2	Aplicaciones de la microfiltración	100
1.5	Ultrafiltración	101
1.5.1	Características principales	102
1.5.2	Modelos de ultrafiltración dinámicos	104
1.5.3	Aplicaciones de la ultrafiltración	113
1.6	Ensuciamiento y limpieza de membranas	116
2	OBJETIVOS	123
2.1	Objetivo general	125
2.2	Objetivos específicos	125

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	127
3.1 Introducción	129
3.2 Investigación Bibliográfica	130
3.3 Caracterización del agua de vertido	132
3.3.1 Medición de parámetros de caracterización	132
3.3.2 Estudio de variabilidad	134
3.4 Concentración límite de coagulación del polielectrolito	135
3.5 Ensayos de Sedimentación	137
3.5.1 Equipo de sedimentación	137
3.5.2 Medida de sedimentación	138
3.6 Ensayos de Filtración	139
3.6.1 Selección de tamaño de poro	140
3.6.2 Filtración convencional con filtros de cartucho	142
3.7 Ensayos con Membranas	144
3.7.1 Descripción de la planta piloto	144
3.7.2 Ensayo de microfiltración de larga duración	151
3.7.3 Ensayos de microfiltración con limpieza	153
3.7.4 Selección del tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración	157
3.7.5 Ensayos con ultrafiltración de larga duración con la membrana seleccionada	161
3.8 Ensayos de degradación de polielectrolito	162

3.9	Ensayos con microscopia electrónica de barrido (SEM)	163
3.10	Técnicas analíticas	165
3.10.1	Determinación de la demanda química de oxígeno(DQO)	165
3.10.2	Determinación de sólidos totales	169
3.10.3	Determinación de sólidos suspendidos totales	169
3.10.4	Determinación de la turbidez	170
3.10.5	Medición de conductividad	170
3.10.6	Medición de pH	170
3.10.7	Medición de Viscosidad	171
4	RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	173
4.1	Resultados de caracterización del agua de vertido	175
4.1.1	Resultados de la medición de parámetros de caracterización	175
4.1.2	Resultados del estudio de variabilidad	176
4.2	Investigación bibliográfica	179
4.3	Determinación de la técnica analítica para la medición del polielectrolito	188
4.3.1	Concentración límite de coagulación de polielectrolito	188
4.3.2	Ensayos de Viscosimetría	190
4.3.3	Ensayos de sedimentación	193

4.4 Estudio de pretratamiento: ensayos de filtración	197
4.4.1 Selección del tamaño de poro	197
4.4.2 Selección de la configuración de filtro	199
4.4.3 Ensayo de microfiltración de larga duración	201
4.4.4 Ensayos de microfiltración con limpieza	204
4.5 Estudio del tratamiento: ensayos de ultrafiltración	218
4.5.1 Selección del tamaño de poro de la membrana: ensayos con agua modelo	218
4.5.2 Ensayos de larga duración con la membrana seleccionada	230
4.6 Ensayos de degradación del polielectrolito	241
4.7 Ensayos Microscopia electrónica de barrido (SEM)	245
4.7.1 Estudio de la lechada	245
4.7.2 Estudio de la disolución de polielectrolito	247
4.7.3 Estudio del agua de vertido sin filtrar	250
4.7.4 Estudio del agua de vertido filtrada	253
4.7.5 Estudio del filtro de disco	256
4.7.6 Estudio de la membrana de 30 kDa	257
5 CONCLUSIONES	259
BIBLIOGRAFÍA	269
NOTACIÓN	281
RESÚMENES	289

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Características del zirconio	13
Tabla 1.2	Tipos y características de los coloides	57
Tabla 1.3	Procesos de membranas en el tratamiento de agua	70
Tabla 3.1	Membranas de ultrafiltración ensayadas	158
Tabla 3.2.	Ensayos realizados para la selección de tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración	158
Tabla 4.1	Parámetros característicos del agua de vertido	175
Tabla 4.2	Análisis de variabilidad de los parámetros medidos en el agua de vertido	177
Tabla 4.3	Resultados de la prueba de concentración de coagulación de polielectrolito	189
Tabla 4.4	Resultados de viscosidad de disoluciones de polielectrolito de diferentes concentraciones	192
Tabla 4.5	Resultados de viscosidad de agua de vertido y permeado de membranas	193
Tabla 4.6	Selección del filtro adecuado, según el tamaño de poro	198
Tabla 4.7	Características de las diferentes aguas muestreadas en el ensayo de microfiltración	203

Tabla 4.8	Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración sin limpieza	206
Tabla 4.9	Características del ensayo de microfiltración con limpieza química	207
Tabla 4.10	Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza de arrastre	210
Tabla 4.11	Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza en contracorriente	213
Tabla 4.12	Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza de retrolavado	215
Tabla 4.13	Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de ultrafiltración	234
Tabla 4.14	Valores de DQO obtenidos para los ensayos A y B de ultrafiltración	238

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Esquema del proceso de molienda húmeda	21
Fig. 1.2	Filtro prensa	45
Fig. 1.3	Filtro de banda automático	46
Fig. 1.4	Definición de membrana permselectiva	67
Fig. 1.5	Tipos de Módulos, a) Placa y Bastidor, b) Módulo espiral, c) Módulo Tubular y d) Fibra Hueca	82
Fig. 1.6	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo	84
Fig. 1.7	Esquema de flujos considerados en el fenómeno de polarización	88
Fig. 1.8	Comportamiento del caudal de permeado aplicando Retrolavado	119
Fig. 1.9	Comportamiento del caudal de permeado aplicando limpieza química.	121
Fig. 3.1	Equipo de sedimentación	138
Fig. 3.2	Equipo de filtración convencional con filtros de disco	140
Fig. 3.3	Esquema del equipo de filtración convencional con filtros de disco	141
Fig. 3.4	Sistema de filtración convencional con filtros de cartucho	143
Fig. 3.5	Módulo de membranas	145

Fig. 3.6	Diagrama de flujo de la planta piloto de membranas	146
Fig. 3.7	Planta piloto empleada en los ensayos de larga duración	148
Fig. 3.8	Planta piloto empleada en los ensayos con limpiezas	150
Fig. 4.1	Resultados de viscosidad para disoluciones de altas concentraciones	191
Fig. 4.2	Resultados de viscosidad para disoluciones de bajas concentraciones	191
Fig. 4.3	Velocidad de sedimentación para 10 y 100 ppm al volumen óptimo (25ml)	195
Fig. 4.4	Curva patrón de sedimentación	196
Fig. 4.5	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de caracterización de la membrana de MF)	201
Fig. 4.6	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de larga duración de MF)	202
Fig. 4.7	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de larga duración de MF sin limpieza)	204
Fig. 4.8	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los diferentes ensayos de microfiltración con limpiezas	208
Fig. 4.9	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza de arrastre	209
Fig. 4.10	Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza de arrastre	211

Fig. 4.11	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza en contracorriente	212
Fig. 4.12	Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza en contracorriente	213
Fig. 4.13	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza de retrolavado	214
Fig. 4.14	Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza de retrolavado	216
Fig. 4.15	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los ensayos de caracterización de membranas de ultrafiltración	220
Fig. 4.16	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 1 de ultrafiltración	221
Fig. 4.17	Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 1 de ultrafiltración	223
Fig. 4.18	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 2 de ultrafiltración	224
Fig. 4.19	Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 2 de ultrafiltración	225

Fig. 4.20	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 3 de ultrafiltración	226
Fig. 4.21	Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 3 de ultrafiltración	227
Fig. 4.22	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 4 de ultrafiltración	228
Fig. 4.23	Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 4 de ultrafiltración	229
Fig. 4.24	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los ensayos de caracterización de los ensayos A y B de ultrafiltración	231
Fig. 4.25	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo A de ultrafiltración	232
Fig. 4.26	Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo B de ultrafiltración	233
Fig. 4.27	Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo B de ultrafiltración	235
Fig. 4.28	Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo A de ultrafiltración	236
Fig. 4.29	Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo B de ultrafiltración	237
Fig. 4.30	Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo degradación con agua modelo	242
Fig. 4.31	Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo degradación con agua de vertido	243

Fig. 4.32	Micrografía de la lechada (4000 k)	246
Fig. 4.33	Microanálisis de la lechada	246
Fig. 4.34	Micrografía de la disolución de polielectrolito (50 k)	247
Fig. 4.35	Micrografía de la disolución de polielectrolito (500 k)	248
Fig. 4.36	Micrografía de la disolución de polielectrolito (2000 k)	248
Fig. 4.37	Microanálisis general de la disolución de polielectrolito	249
Fig. 4.38	Micrografía del agua de vertido sin filtrar (800 k)	251
Fig. 4.39	Microanálisis de una partícula de zirconio del agua de vertido sin filtrar (800 k)	251
Fig. 4.40	Micrografía del agua de vertido sin filtrar (3000 k)	252
Fig. 4.41	Microanálisis de una partícula de zirconio del agua de vertido sin filtrar (3000k)	252
Fig. 4.42	Micrografía del agua de vertido filtrada con un filtro de disco (2500 k)	254
Fig. 4.43	Micrografía del agua de vertido filtrada con un filtro de cartucho (1200 k)	255
Fig. 4.44	Microanálisis del agua de vertido filtrada con filtro de cartucho (5000k)	255
Fig. 4.45	Micrografía del filtro de disco (2000 k)	256
Fig. 4.46	Microanálisis del filtro de disco (2000k)	257
Fig. 4.47	Micrografía de la membrana de 30 kDa (850 k)	258
Fig. 4.48	Microanálisis de la membrana de 30 kDa (850k)	258

1 ANTECEDENTES

1.1 La industria de procesado de sólidos

La industria de sólidos abarca numerosos procesos, sin embargo, el enfoque de este trabajo es el procesado de sólidos destinados a la industria cerámica, básicamente zirconio, por tal razón se describe a continuación el proceso productivo de la industria cerámica.

1.1.1 Proceso productivo de la cerámica ¹

El proceso productivo de la cerámica, consiste básicamente en las siguientes etapas.

- a) Preparación de las materias primas. El proceso cerámico comienza con la selección de las materias primas que deben formar parte de la composición de la pasta, que son fundamentalmente arcillas, feldspatos, arenas, carbonatos y caolines. Su procedencia natural exige una homogenización previa que asegure la continuidad de sus características.

- b) Molturación. Proceso donde se fragmentan los componentes de la pasta obteniendo finos y uniformes gránulos. Una vez realizada la primera mezcla de los distintos componentes de la pasta cerámica, ésta se somete a un proceso de molturación por vía seca o por vía húmeda.

¹ Singer F., Singer S.S., *Cerámica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo I. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España, (1979).

Elegir el tipo de molturación a emplear depende del coste de la inversión a realizar en cada caso:

- Por vía seca: se produce una fragmentación de las partículas hasta un tamaño de 300 micras.

- Por vía húmeda: se produce una fragmentación de las partículas con ayuda del agua, logrando que sean menores de 200 micras.

La molienda por vía húmeda permite una molienda más fina y la realización de un mejor tamizado para la eliminación de impurezas. Esto supone que las arcillas con impurezas de difícil molienda, como calizas, dolomitas, piritas, carbón, etc., sean más problemáticas de utilizar en los procesos por vía seca.

El proceso de molienda por vía seca y humectación tradicional ha evolucionado hacia la granulación, mientras que la molienda por vía húmeda se ha introducido en gran medida cuando los requerimientos de calidad son altos.

c) Atomización. Proceso de secado por el cual una suspensión pulverizada en finas gotas, entra en contacto con aire caliente para producir un producto sólido de bajo contenido en agua. A la suspensión resultante (Barbotina) se le elimina una parte del agua que contiene hasta alcanzar el contenido en humedad necesario para cada proceso. El método más utilizado en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos es el secado por atomización.

Los atomizadores operan con la siguiente secuencia: la barbotina procedente de las balsas de almacenamiento de las plantas de molienda, con un contenido en

sólidos entre el 60 y el 70 % y con una viscosidad adecuada (alrededor de 1000 cP), es bombeada al sistema de pulverización de la barbotina.

La barbotina, finamente nebulizada y dividida, se seca poniéndola en contacto con una corriente de gases calientes. El granulado, con una humedad entre el 5.5 y el 7%, es descargado en una cinta transportadora y llevado a los silos para su posterior prensado.

La implantación del proceso de secado por atomización para la obtención de la materia prima del soporte, conlleva unas importantes ventajas que favorecen el desarrollo de las posteriores etapas del proceso de fabricación. Una de las ventajas más importantes es la obtención de gránulos más o menos esféricos, huecos en su interior y muy uniformes, lo que confiere una elevada fluidez, facilitando las operaciones de llenado de los moldes de las prensas y prensado de piezas en gran formato.

- d) Amasado. El proceso de amasado consiste en el mezclado de las materias primas con adición de agua, hasta obtener una masa plástica fácilmente moldeable por extrusión.
- e) Prensado en seco. El proceso predominante de conformación de las piezas es el prensado en seco (5-7% de humedad), mediante el uso de prensas hidráulicas.

El sistema de prensado se basa en prensas hidráulicas que realizan el movimiento del pistón contra la matriz por medio de la compresión de aceite y presentan una serie de características como son: elevada fuerza de

compactación, alta productividad, facilidad de regulación y constancia en el tiempo del ciclo de prensado establecido.

- f) Extrusión. La conformación de la pieza por extrusión consiste en hacer pasar una columna de pasta en estado plástico, a través de una matriz que forma una pieza de sección constante. Los equipos que se utilizan constan de tres partes: el sistema propulsor, la matriz y la cortadora.

- g) Secado de piezas conformadas. La pieza cerámica una vez conformada se somete a una etapa de secado, con el fin de reducir el contenido en humedad hasta niveles suficientemente bajos (0.2 - 0.5%) para que las fases de cocción y esmaltado se desarrollen adecuadamente.

En los secadores que normalmente se utilizan en la industria cerámica el calor se transmite por convección y el aire debe ser lo suficientemente seco y caliente. Actualmente, el secado de las piezas se realiza en secadores verticales u horizontales.

En los secadores verticales las piezas se colocan en planos metálicos, formando entre varios planos diferentes unidades denominadas "cestones". El conjunto de cestos se mueve por el interior del secadero verticalmente. Normalmente la temperatura es inferior a 200 ° C y los ciclos de secado están entre los 35 y 50 minutos.

Los secadores horizontales son hornos de rodillos donde las piezas se introducen en diversos planos y se mueven horizontalmente en su interior por

encima de los rodillos. La temperatura máxima es de 350 ° C y los ciclos de secado son entre 15 y 25 minutos.

- h) Esmaltado. El esmaltado consiste en la aplicación por distintos métodos de una o varias capas de vidriado con un espesor comprendido entre 75 y 500 micras en total, que cubre la superficie de la pieza. Este tratamiento se realiza para conferir al producto cocido una serie de propiedades técnicas y estéticas, tales como: impermeabilidad, facilidad de limpieza, brillo, color, textura superficial, y resistencia química y mecánica.

El esmaltado o vidriado ésta compuesto por una serie de materias primas inorgánicas. Contiene sílice como componente fundamental (formador del vidrio), así como otros elementos que actúan como fundentes (alcalinos, alcalinotérreos, boro, zinc, entre otros), opacificantes (zirconio, titanio), colorantes (hierro, cromo, cobalto, manganeso). Dependiendo del tipo de producto, de su temperatura de cocción y de los efectos y propiedades a conseguir en el producto acabado, se formula una amplia variedad de esmaltes.

El esmaltado de las piezas cerámicas se realiza en continuo y los métodos de aplicación más usuales en la fabricación de estos productos cerámicos son: en cortina, por pulverización y en seco. La serigrafía es la técnica más utilizada para la decoración de las baldosas cerámicas, debido a su facilidad de aplicación en las líneas de esmaltado. Esta técnica se utiliza tanto en monococción como en bicocción y tercer fuego, y consiste en la consecución de un determinado diseño que se reproduce por aplicación de una o varias pantallas superpuestas (telas tensadas de una luz de malla determinada). Estas pantallas presentan la totalidad de su superficie cerrada por un producto endurecedor, dejando libre

de paso únicamente el dibujo que se va a reproducir. Al pasar sobre la pantalla un elemento que ejerce presión (rasqueta), obliga a la pasta serigráfica a atravesarla, quedando la impresión sobre la pieza. Otras aplicaciones de esmaltes fundidos son los fumes, rotativa, fijadores, óxidos colorantes y granillas.

- i) Cocción de las piezas. La cocción de los productos cerámicos es una de las etapas más importantes del proceso de fabricación, ya que de ella dependen gran parte de las características del producto cerámico: resistencia mecánica, estabilidad dimensional, resistencia a los agentes químicos, facilidad de limpieza, resistencia al fuego, entre otros.

Las variables fundamentales a considerar en la etapa de cocción son: el ciclo térmico (temperatura-tiempo), y la atmósfera del horno, que deben adaptarse a cada composición y tecnología de fabricación, dependiendo del producto cerámico que se desee obtener. Hay dos tipos de cocción de las piezas:

- Proceso de bicocción. En este proceso, la pasta prensada se quema para formar el bizcocho y, posteriormente se aplica el esmalte sobre éste y se cuece nuevamente para dar el acabado final.

- Proceso de monococción. En el proceso de monococción el esmalte se aplica directamente sobre la pasta prensada y cruda, ambas se queman simultáneamente para dar el acabado final.

- j) Tratamientos Adicionales. En algunos casos, en particular en baldosas de gres porcelánico, se realiza una operación de pulido superficial de las piezas

cocidas con lo que se obtienen baldosas homogéneas y brillantes no esmaltadas.

- k) Clasificación y Embalado. En esta etapa finaliza el proceso de fabricación del producto cerámico. La clasificación se realiza mediante sistemas automáticos y visión superficial de las piezas. El resultado es un producto controlado en cuanto a su regularidad dimensional, aspecto superficial y características mecánicas, alcanzando una excelente calidad.

1.1.2 Materiales Cerámicos²

Independientemente del sistema utilizado en la producción, para la fabricación de cualquier producto cerámico se parte de una mezcla de materias primas, denominada comúnmente *pasta*, la cual sufre diversas transformaciones fisicoquímicas hasta alcanzar las propiedades requeridas por el producto acabado.

Las materias primas cerámicas son minerales o acumulaciones rocosas con las que se pueden fabricar productos cerámicos, bien en estado natural o con un tratamiento previo. De acuerdo con su comportamiento con el agua se dividen tradicionalmente en *materias primas plásticas* (caolines y arcillas) o *no plásticas o desgrasantes* (cuarzo, chamota y feldespato).

² Barba A., Beltrán V., et. al., *Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, Instituto de Tecnología Cerámica, ISBN 84-923176-6-3, España, (2002).

La composición de la pasta debe ser elegida en función de las características de la pieza cerámica que se desea obtener y del proceso de fabricación a emplear. Por lo tanto, la calidad del producto dependerá plenamente de la mezcla de materias primas empleadas y del procedimiento seguido en la fabricación.

La pasta adecuada para la fabricación de un producto cerámico debe de cumplir las siguientes condiciones:

- a) La relación de materiales plásticos (minerales arcillosos) a materiales desgrasantes (cuarzo, feldespato, chamota) debe ser tal que confiera a la pasta cerámica la plasticidad necesaria para realizar un adecuado moldeo
- b) Si la preparación de la muestra se realiza por vía húmeda, debe ser fácilmente desfloculable.
- c) La pasta cerámica debe poseer una adecuada composición química y mineralógica, de tal forma que las transformaciones fisicoquímicas que tienen lugar durante el proceso de cocción, confieran al producto acabado las características deseadas (coeficiente de dilatación, resistencia mecánica, porosidad, etc.). De igual forma, la pasta debe ser lo más insensible posible a las variaciones de la temperatura de cocción dentro de ciertos límites.

Materias primas plásticas. Las arcillas son rocas de naturaleza y origen muy variable, están compuestas por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de arcilla, que son esencialmente silicatos aluminicos hidratados. Los minerales arcillosos raramente se presentan puros, aunque una arcilla puede

estar formada por un único mineral arcilloso, también presentan varios de ellos mezclados con otros diferentes no arcillosos.

Materias primas no plásticas. Todas éstas actúan como desgrasantes de la composición, reduciendo su plasticidad y desfloculación. Comúnmente se emplean más en la preparación. En función de la forma y tamaño de las partículas (generalmente son de mayor tamaño que las de la arcilla) proporcionan propiedades a la pieza cruda como:

- Mejoran el empaquetamiento, siempre que no haya un defecto de las partículas finas.
- Aumentan el tamaño de poro, por lo tanto, la permeabilidad de la pieza, facilitando el secado y la desgasificación durante el precalentamiento de pastas para la fabricación de pavimento y revestimiento cerámico.

Pueden dividirse en los siguientes grupos:

- Feldespatos (aluminosilicatos de sodio, calcio, potasio y bario) y feldespatoides
- Sílices (cuarzo, tridimita y cristobalita)
- Carbonatos (calcita[carbonato cálcico], aragonito y dolomita[carbonato cálcico-magnésico])
- Talco (filosilicato trioctaédrico 2:1)

1.1.3 Zirconio

El elemento químico número 40 del sistema periódico es el zirconio, es un metal, que se encuentra en el grupo IVB y periodo 5 de la tabla periódica. Es un metal duro, resistente a la corrosión, similar al acero. Los minerales más importantes en los que se encuentra son el zircón ($ZrSiO_4$) y la badeleyita (ZrO_2), aunque debido al gran parecido entre el zirconio y el hafnio (no hay otros elementos que se parezcan tanto entre sí) realmente estos minerales son mezclas de los dos; los procesos geológicos no han sido capaces de separarlos. Se utiliza sobre todo en reactores nucleares (por su baja sección de captura de neutrones) y para formar parte de aleaciones con alta resistencia a la corrosión.

A) Características del zirconio

El zirconio es un metal blanco grisáceo³, brillante y muy resistente a la corrosión. Es más ligero que el acero con una dureza similar a la del cobre. Cuando está finamente dividido puede arder espontáneamente en contacto con el aire (reacciona antes con el nitrógeno que con el oxígeno), especialmente a altas temperaturas. Es un metal resistente frente a ácidos, pero se puede disolver con ácido fluorhídrico (HF), seguramente formando complejos con los fluoruros. Sus estados de oxidación más comunes son +2, +3 y +4.

³ Bertelle A. H., Velázquez J. G., Díaz O. A., Ordóñez M. E.. *La calidad del color en pigmentos cerámicos*. Tercer Congreso Argentino del Color. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina (1996).

Tabla 1.1 Características del zirconio⁴

Nombre	Zirconio
Símbolo	Zr
Estructura cristalina	Hexagonal
Número atómico	40
Valencia	2, 3, 4
Electronegatividad	1.4
Radio covalente (Å)	1.48
Radio iónico(Å) [estado de oxidación]	0.80 (+4)
Radio atómico (Å)	1.60
Estructura atómica	[Kr]4d ² 5s ²
Primer potencial de ionización (eV)	6.98
Peso atómico (g/mol)	91.22
Densidad (g/ml)	6.49
Punto de ebullición (°C)	3580
Punto de fusión (°C)	1852
Volumen atómico (cm ³ /mol)	14.1
Calor de vaporización (kcal/g-atom)	120
Calor de fusión (kcal/g-atom)	4
Calor específico (cal/g/°C)	0.066
Conductancia eléctrica (mW)	0.024

En la naturaleza se encuentran cuatro isótopos estables y un radioisótopo de muy larga vida (Zr-96). El radioisótopo que le sigue en estabilidad es el Zr-93 que tiene un tiempo de vida medio de 1.53 millones de años. Se han caracterizado otros dieciocho radioisótopos. La mayoría tienen tiempos de vida

⁴Tabla Periódica de los Elementos

media de menos de un día, excepto el Zr-95 (64.02 días), Zr-88 (63.4 días) y Zr-89 (78.41 horas). El principal modo de decaimiento es la captura electrónica antes del Zr-92, mientras que después es la desintegración beta.

B) Aplicaciones del zirconio

Principalmente (en torno a un 90% del consumido) se utiliza como recubrimiento en reactores nucleares, debido a que su sección de captura de neutrones es muy baja. La sección de captura del hafnio es alta, por lo que es necesario separarlos para esta aplicación (para otras, no es necesario), generalmente mediante un proceso de extracción con dos disolventes no miscibles, o bien empleando resinas de intercambio iónico. Se utiliza como aditivo en aceros obteniéndose materiales muy resistentes. También se emplean aleaciones con níquel en la industria química por su resistencia frente a sustancias corrosivas.

El óxido de zirconio impuro se emplea para fabricar crisoles de laboratorio⁵ (que soportan cambios bruscos de temperatura), recubrimiento de hornos y como material refractario en industrias cerámicas y de vidrio. El metal es bien tolerado por los tejidos humanos, por lo que puede emplearse en articulaciones artificiales. También se emplea en intercambiadores de calor, tubos de vacío y filamentos de bombillas. Algunas de sus sales se emplean para la fabricación de antitranspirantes. Con fines militares se emplea como agente incendiario. Aleado con niobio presenta superconductividad a bajas temperaturas, por lo que se puede emplear para hacer imanes superconductores. Por otra parte, la

⁵ Singer F., Singer S.S., *Cerámica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo III. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España, (1979).

aleación con zinc es magnética por debajo de los 35 K. El óxido de zirconio se usa en joyería; es una gema artificial denominada zirconia que imita al diamante.

En general, las cerámicas del zircón, opacificantes, refractarios⁶ y aplicaciones de la fundición son los usos principales del zirconio. Otros usos incluyen los abrasivos, los químicos, aleaciones metálicas, electrodos para soldar y limpieza con chorro con arena a presión. El zircón mineral se usa para los recubrimientos en moldes de fundición aumentando la resistencia a la penetración de metal y permitiendo un acabado uniforme del producto final, por ejemplo: la harina del zircón, es decir, el zircón molido, se usa en las pinturas refractarias para recubrir las superficies de moldes, en forma de ladrillos y bloques refractarios, así también, en la fabricación de refractarios fundidos de alúmina-zirconio-sílice (AZS) para los hornos de vidrio. El mineral Badeleyita se usa principalmente en la fabricación de abrasivos a base de alúmina-zirconio, pero también para colores cerámicos y refractarios.

C) Obtención y abundancia

El Zirconio (Zr) fue descubierto por Klaproth en 1789 y aislado como metal por Berzelius en 1824. El Zirconio está extensamente distribuido en la corteza de la tierra y no se encuentra en la naturaleza como metal libre, pero sí formando parte de numerosos minerales; sin embargo, de los casi 20 minerales con contenido de zirconio, sólo dos tienen importancia comercial. El zircón, un silicato de zirconio, es la fuente primaria de suministro, y el badeleyita, un óxido de Zirconio (ZrO_2), es una fuente menor de suministro. Las calidades del

⁶ Cribado E., Sánchez E., Regueido M. *La Industria Cerámica Española ¿Ante un cambio de ciclo?* Boletín de la Sociedad Española, Cerámica y Vidrio. Vol. 43 [1] (2004) 85-101.

zircón disponibles comercialmente son típicamente con un mínimo de 64.5-66% de dióxido de zirconio (ZrO_2), mientras las calidades de badeleyita tienen típicamente un mínimo de 96-99% de ZrO_2 . Se estiman las reservas mundiales de zircón en 32 millones de toneladas métricas, mientras que se identificaron reservas mundiales de zircón de más de 60 millones de toneladas de ZrO_2 . El zircón (silicato de zirconio [$ZrSiO_4$]), se encuentra en depósitos en Australia, Brasil, India, Rusia y Estados Unidos, éste se obtiene como subproducto de la minería y procesamiento de minerales de metales pesados de titanio, la ilmenita ($FeTiO_3$) y el rutilo (TiO_2), y también de estaño. El zirconio y el hafnio se encuentran en el zircón en una relación de 50 a 1 y es muy difícil separarlos.

Por otro lado, la badeleyita se localiza en África del Sur, el co-derivado de la minería comercial del cobre, uranio y fosfato. Pueden encontrarse depósitos menores de badeleyita en Rusia y Brasil. Estas fuentes no son consideradas tan viables como la fuente surafricana debido a los niveles más altos de impurezas y rastros radiactivos. La disponibilidad de badeleyita mundial está en declive, un resultado de la situación surafricana. Se estiman tonelajes proyectados en los próximos años de aproximadamente 8 000 toneladas métricas en comparación con 12 000 toneladas métricas de los años anteriores. Se espera que este declive acelerado de la producción en los próximos años, podría eliminar a la badeleyita como una fuente significativa de ZrO_2 en el mercado mundial. Existe una capacidad instalada sustancial para la fabricación de zirconios sintéticos y también hay abundantes suministros del zircón como materia prima.

El metal se obtiene principalmente mediante una cloración reductiva a través del denominado proceso de Kroll: primero se prepara el cloruro, para después reducirlo con magnesio. En procesos semi-industriales se puede realizar la

electrólisis de sales fundidas, obteniéndose el zirconio en polvo que puede utilizarse posteriormente en pulvimetalurgia.

Para la obtención del metal con mayor pureza se sigue el proceso Van Arkel basado en la disociación del yoduro de zirconio, obteniéndose una esponja de zirconio metal denominada *crystal-bar*. Tanto en este caso, como en el anterior, la esponja obtenida se funde para obtener el lingote.

También es abundante en las estrellas de tipo S y se ha detectado en el sol y en meteoritos. Además, se ha encontrado una alta cantidad en óxido de zirconio (en comparación con el presente en la corteza terrestre) en muestras lunares.

El suministro global y la demanda de mineral de zirconio están actualmente equilibrados. Se espera que esta tendencia continúe durante los próximos años. La escasez a largo plazo podría ocurrir a menos que se encuentren nuevas fuentes de producción de zirconio. Las importaciones americanas de zirconio concentran un estimado de haber disminuido 57% mientras las exportaciones aumentaron 69% comparadas con 1998. Excluyendo los Estados Unidos, la producción mundial de mineral de zirconio se estima en 815 000 toneladas métricas. Australia y África del Sur en 1999 contribuyeron aproximadamente con un 82% de toda la producción fuera de los EE.UU., proporcionando un estimado de 670 000 toneladas métricas de zircón. Se espera que la demanda global para los materiales de zirconio aumente anualmente un 3% durante los próximos años. Se esperan expansiones en el suministro en África Sur y los Estados Unidos, mientras la exploración extensa y esfuerzos de desarrollo son probables en Australia, India y Kenia. La relación de suministro/demanda actual de materia prima de zirconio está casi equilibrada. El agotamiento de

depósitos de mineral pesado existiendo acoplado con una falta de nuevos depósitos ricos en zircón puede crear una escasez de zirconio durante la próxima década.

Aproximadamente el 95% de todo el zirconio consumido está en la forma de zircón, óxido de zirconio, u otros químicos de zirconio. El resto se consume como metal de zirconio y las aleaciones conteniendo zirconio.

D) Procesos para obtener el zirconio

Durante los años, se han desarrollado varios procesos diferentes para extraer el zirconio de arena del zircón. Estos procesos pueden agruparse en cuatro tipos básicos, capaces de producir gránulos y polvos de zirconio que van de 75 a más del 99% en pureza.

- El proceso fundido: El zircón y carbono son calentados en un horno eléctrico de arco a casi 2000 °C. Aquí el SiO_2 , se reduce a SiO y después de vaporizarse deja atrás el zirconio. Con adicionales tratamientos, puede formarse un zirconio que contiene más del 0.2% de SiO_2 .
- El proceso alcalino: El zircón se calienta (600-1000 °C) con hidróxido de sodio u óxido del calcio (cal) para formar un silicato. Una subsecuente purificación para quitar el silicato, luego un secado o calcinado, producirán el zirconio con purezas de casi el 0.10% de SiO_2 .

- El proceso del plasma: El zircón se alimenta continuamente a través de un reactor de plasma-arco a una temperatura alta (15 000 °C), a la que se separa el zirconio (ZrO_2) y el sílice (SiO_2). El proceso químico se usa para quitar el sílice, mientras se produce un zirconio con calidades debajo de 0.10% de SiO_2 .
- El proceso de precipitación química: El zircón es termoquímicamente disuelto y convertido en una solución. Varios compuestos de zirconio pueden precipitarse entonces de esta solución, como oxiclورو de zirconio o hidróxido de zirconio. Éstos, a su vez, pueden calcinarse para formar zirconios con niveles de purezas de hasta 99.9%.

Es importante tener en cuenta que cada proceso es único y genera un zirconio resultante único. Como consecuencia, cada zirconio reaccionará diferente en una aplicación dada. Es necesario evaluar los zirconios diferentes para determinar cuál es el más apropiado para la aplicación objeto. El ZrO_2 puede existir como tres polimorfos diferentes, bien definidos: los monoclinicos, tetragonales y fases cúbicas. La fase monoclinica es la forma a temperatura ambiente y es estable hasta aproximadamente 1170 °C (2140 °F). A esta temperatura se transforma en la fase tetragonal en la cual estará estable hasta casi 2370 °C (4300 °F). A esta temperatura se transforma en la fase cúbica y hasta el punto de fundición de zirconio 2880 °C (4855 °F). Debido a esta propiedad, el zirconio es un material avanzado que ha encontrado su campo en una variedad ancha de usos y aplicaciones extremas.

1.1.4 Producción de arenas de zircón

Existen diferentes industrias en la Comunidad Valenciana encargadas de la producción de arenas de silicato de zirconio para abastecer al sector de la industria cerámica centralizado en la provincia de Castellón. En muchas de estas industrias se lleva a cabo esta producción por medio de distintos procesos de molienda, como son la molienda seca y la molienda húmeda.

La molienda seca, como su nombre indica, consiste en la trituración de la materia prima en los molinos sin la adición de otros productos ni otros requerimientos más que de energía. Sin embargo, la molienda húmeda es un proceso más complejo (Fig. 1.1), ya que requiere necesariamente la adición de agua. Dicha adición se realiza directamente en el molino lo que provoca la obtención de un producto líquido, es decir, un producto con las características deseadas pero suspendido en el agua.

Al producto obtenido de la molienda húmeda, que contiene la zirconia en el tamaño adecuado, se le adiciona posteriormente alúmina (Al_2O_3) en forma de sulfato, carbonato cálcico (CaCO_3) y sosa (hidróxido de sodio, NaOH), para el control del proceso y el manejo adecuado del producto. Posteriormente, se procede a la separación del producto sólido del agua en un decantador, utilizando para ello un polielectrolito aniónico, que es adicionado en forma de disolución. Dicho polielectrolito realiza la función de coagulante y floculante, formando flóculos con los cuales decanta el producto. Tras la decantación, el sólido pasa a unos desecadores para eliminar el resto de agua existente y obtener el producto final que es el zircón, mientras que el sobrenadante del decantador constituye el agua de vertido del proceso.

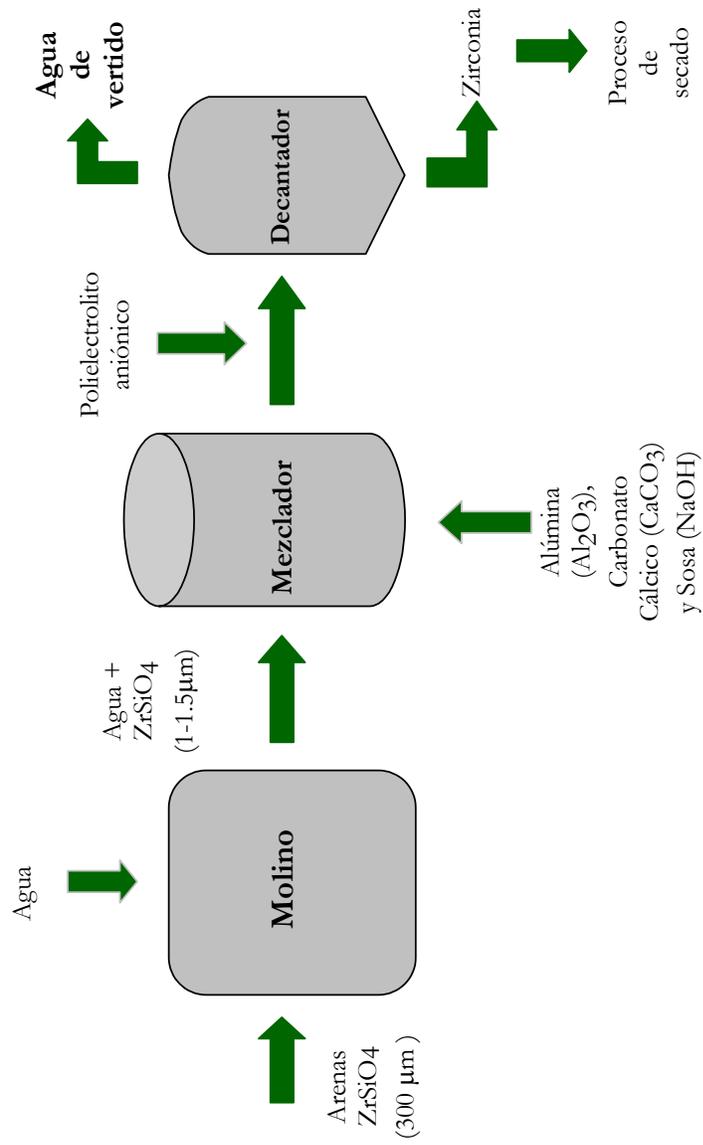


Fig. 1.1 Esquema del proceso de molienda húmeda

1.2 Operaciones con partículas de sólidos⁷

Los sólidos son más difíciles de tratar que los líquidos o gases. En los procesos, los sólidos presentan diferentes apariencias: piezas angulares, láminas continuas o polvos finamente divididos. Pueden ser duros o abrasivos, resistentes o gomosos, blandos o frágiles, polvorientos, cohesivos, de fluidez libre o pegajosos. Independientemente de su forma, es preciso encontrar medios para manipular los sólidos tal como se presentan, y, si es posible, para mejorar sus características de tratamiento.

De todos los tamaños en que es posible encontrar los sólidos, la partícula pequeña es la más importante desde el punto de vista de la ingeniería química; por lo que es necesario, conocer las características de las masas de los sólidos en forma de partículas.

1.2.1 Caracterización de partículas sólidas

Las partículas individuales se caracterizan por su tamaño, forma y densidad. Las partículas de sólidos homogéneos tienen la misma densidad que el material original. Las partículas que se obtienen por el rompimiento de un sólido compuesto, tiene varias densidades, por lo general diferentes de la densidad de la materia original. El tamaño y la forma se especifican fácilmente para las partículas regulares, tales como esferas y cubos, pero en el caso de partículas

⁷ Mc Cabe W., Smith J. , Harriott P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Sexta Edición. Ed. Mc Graw Hill, ISBN. 970-10-3648-4, México, (2002).

irregulares (como granos de arena o láminas de mica) los términos, tamaños y formas no resultan tan claros, por lo que son definidos de manera arbitraria.

Forma de las Partículas

La forma de una partícula individual se puede expresar convenientemente en términos de la esfericidad, que es independiente del tamaño de la partícula. Para una partícula esférica de diámetro D_p , la esfericidad (Φ_s) es igual a 1; para una partícula no esférica, la esfericidad se define por la relación:

$$\phi_s \equiv \frac{6v_p}{D_p s_p} \quad (1.1)$$

donde:

- D_p Diámetro equivalente o diámetro nominal de la partícula (m)
- s_p Área de la superficie de una partícula (m²)
- v_p Volumen de una partícula (m³)

Para materiales granulares finos resulta difícil determinar con exactitud el volumen y el área de la superficie de una partícula, y así obtener Φ_s ; por lo general D_p , se toma como el tamaño nominal basado en análisis por tamizado o en examen microscópico. El área de la superficie se obtiene a partir de mediciones de absorción o de la caída de presión en un lecho de partículas. Para muchos materiales triturados Φ_s está comprendida entre 0.6 y 0.8.

Tamaño de las partículas

Las partículas que no son equidimensionales, es decir, que son más largas en una dirección que en otras, algunas veces se caracterizan por la segunda dimensión de mayor longitud. Por convención, los tamaños de las partículas se expresan en diferentes unidades dependiendo del intervalo de tamaños que intervienen. Las partículas gruesas se miden en pulgadas o milímetros, las partículas finas en función de la abertura del tamiz, y las partículas muy finas en micrómetros o nanómetros. Las partículas ultrafinas se describen a veces en función de su área de superficie por unidad de masa, por lo general en metros cuadrado por gramo.

Medida del tamaño de partículas finas

El tamizado en seco es útil para la medida de partículas con diámetros superiores a 44 μm ; el análisis de tamizado húmedo se utiliza para diámetros inferiores a 10 μm . Las partículas aún más finas se miden por diversos métodos. El microscopio óptico y la sedimentación por gravedad se utilizan con partículas de 1 a 100 μm de diámetro. Las técnicas de dispersión de luz, sedimentación en centrífugas o ultracentrífugas, espectroscopía de correlación de fotones y microscopía electrónica son útiles con partículas aún más finas.

1.2.2 Propiedades de masas de partículas

Las masas de partículas sólidas, en especial cuando las partículas están secas y no se pegan, poseen muchas de las propiedades de un fluido. Se diferencian de los líquidos y gases en varios aspectos, ya que las partículas se entrecruzan y adhieren por efecto de la presión y no pueden deslizarse unas sobre otras sino hasta que la fuerza aplicada alcanza una magnitud apreciable. De manera contraria a lo que ocurre con la mayor parte de los fluidos, los sólidos granulares y las masas sólidas resisten permanentemente la distorsión cuando se someten a una fuerza distorsionante moderada. Cuando la fuerza es suficientemente grande se produce la ruptura y una capa de partículas se desliza sobre otra, pero entre las capas situadas a ambos lados de la fisura hay una considerable fricción.

Las masas de sólidos tienen las siguientes propiedades:

- a) La presión no es la misma en todas las direcciones. Por lo general, una presión aplicada en una dirección genera alguna presión en otras direcciones, pero es siempre menor que la presión aplicada; es mínima en la dirección a ángulos rectos a la presión aplicada. La relación de presión normal y la presión aplicada (K^*), es una característica del material, y depende de la forma y tendencias de entrecruzamiento de las partículas, de la rigidez de la superficie granulada y de cuán apretado se empaque el material.
- b) Un esfuerzo cortante aplicado en la superficie de una masa se transfiere a través de toda una masa estática de partículas mientras no se produzca rotura.

- c) La densidad de la masa puede variar dependiendo del grado de empaque de los granos. La densidad global es mínima cuando la masa está floja.
- d) Antes de que una masa de partículas empacadas de forma apretada pueda fluir, se debe aumentar el volumen a fin de permitir el entrecruzamiento de granos para moverlas entre sí. Sin tal dilatación el flujo es imposible.
- e) Cuando los sólidos granulares están apilados arriba sobre la superficie plana, los lados de la pila están en ángulo de reposo del material (α_r). Para sólidos granulares que fluyen libremente, dicho ángulo (α_r) está con frecuencia entre 15° y 30° .

Dependiendo de las propiedades del flujo, los sólidos en forma de partículas se dividen en dos clases: cohesivos y no cohesivos. Los materiales no cohesivos como el grano, arena o briznas de plástico, fluyen desde depósitos o silos; para estos sólidos K' esta entre 0.35 y 0.6. Los sólidos no cohesivos, como la arcilla húmeda, se caracterizan por su dificultad para fluir a través de orificios, para éstos el valor de K' es aproximadamente cero.

El almacenamiento de los sólidos se puede dar de diferentes formas, las dos más comunes son: almacenamiento a granel y almacenamiento en depósitos. Por otro lado, el transporte de sólidos es por medio de transportadores.

Almacenamiento a granel

Los materiales gruesos, tales como grava o carbón, se almacenan a la intemperie en grandes apilamientos, sin protección del clima. Cuando se trata de centenares y millares de toneladas de material, éste es el método más

económico. Los sólidos se retiran del apilamiento por medio de una cinta transportadora o una pala excavadora y se entregan al proceso con un transportador.

Almacenamiento en depósitos

Los sólidos que son demasiados valiosos o demasiados solubles para estar expuestos a la intemperie, se almacenan en depósitos, tolvas o silos. Todos estos depósitos se cargan por la parte superior utilizando algún tipo de elevador, mientras que la descarga se realiza por lo general por el fondo.

Transportadores

Existen transportadores neumáticos para sólidos los cuales no tienen rama de retorno, otros dispositivos comunes incluyen cinturon transportadores y elevadores de cubeta, cinturon transportadores cerrados con aceleradores, así como varios tipos de transportadores de arrastre y vuelo, los cuales tienen una rama de retorno.

1.2.3 Mezclado de sólidos

El mezclado de sólidos, ya sea flujo libre o cohesivo, se parece en cierto grado al mezclado de líquidos con baja viscosidad. Algunos de los equipos empleados para mezclar líquidos, son utilizados para mezclar sólidos.

Se obtiene un producto bien mezclado en el mezclado de líquidos, cuando se tiene una fase líquida verdaderamente homogénea. En el mezclado de pastas y polvos, el producto con frecuencia consta de dos o más fases que son fáciles de

identificar, cada una de las cuales pueden contener partículas individuales de tamaño considerable.

Mezclado para sólidos no cohesivos

Los mezcladores para sólidos incluyen algunas máquinas que también pueden utilizarse para pastas pesadas y algunas máquinas que están restringidas a los polvos de libre flujo. El mezclado es por agitación a baja velocidad de la masa con un agitador, por tamboreo, por frotación e impacto centrífugo. Estos mezcladores son una construcción muy ligera y su consumo de energía por unidad de masa de material mezclado es moderada.

Algunos mezcladores usados para los sólidos no cohesivos, son: los mezcladores de cintas, mezcladores de tornillo interno, mezcladores de volteo y volantes de impacto (principalmente para polvos finos y ligeros).

Mezclado para sólidos cohesivos

El mezclado de mayor dificultad involucra sólidos cohesivos como: pastas, materiales plásticos y caucho. En algunos casos estas sustancias, debido a su alta viscosidad, requieren un equipo de mezclado más poderoso que el equipo usado para líquidos. Con los sólidos cohesivos, los elementos de mezclado no son capaces de generar corrientes de flujo; en lugar de ello cortan, doblan, dilatan y comprimen el material a ser mezclado. Las fuerzas generadas en estos mezcladores son grandes, la maquinaria debe ser construida rigurosamente y la energía consumida es alta. El calor liberado por unidad de masa de material tal

vez requiera enfriamiento para evitar que la temperatura alcance un nivel peligroso para el equipo o material.

Los mezcladores de contenedores intercambiables mezclan líquidos viscosos o pastas ligeras. El amasado es un método de mezclado que se utiliza con sólidos deformables o plásticos. La amasadora de dos brazos se utiliza para tratar suspensiones, pastas y masas plásticas y ligeras. Un dispersador es de construcción más robusta y admite más energía que una amasadora, se emplea para incorporar aditivos y agentes colorantes dentro de materiales espesos. Una masticadora o masticador, llamado mezclador intensivo, es todavía más pesado y admite aún más energía, es capaz de desintegrar un trozo de caucho y tratar las masas plásticas más duras que pueden presentarse. Otros equipos utilizados para el mezclado de sólidos cohesivos son las amasadoras continuas, mezcladores-extrusores, mezcladores de rodillos, mezcladores de moletas y batidoras.

1.2.4 Equipos para la reducción de tamaño

Las formas en que las partículas de sólidos se pueden cortar o romper en piezas pequeñas, se conoce como *reducción de tamaño*. En los procesos industriales, la reducción de tamaño de sólidos se lleva a cabo por diferentes métodos y con distintos fines. Los productos comerciales con frecuencia han de cumplir especificaciones estrictas con respecto al tamaño y en algunas ocasiones a la forma de las partículas que contienen. La reducción de tamaño también incrementa la reactividad de los sólidos, esto permite la separación por métodos mecánicos de ingredientes no deseados y reduce el tamaño de materiales fibrosos para su fácil tratamiento.

Los sólidos pueden romperse de diversas maneras, pero comúnmente sólo se utilizan cuatro equipos de reducción de tamaño:

- a) Compresión, se utiliza para la reducción de sólidos duros, generando pocos finos.
- b) Impacto, genera productos gruesos, medios o finos.
- c) Frotación o rozamiento, produce productos muy finos a partir de materiales blandos no abrasivos.
- d) Corte, genera un tamaño definido de partícula y en algunas ocasiones también de forma definida, con muy pocos o nada de finos.

La desintegración es un término genérico de reducción de tamaño, los trituradores y molinos son tipos de equipos de desintegración. Un triturador o un molino ideal deberían tener una gran capacidad, requerir poco consumo de energía por unidad de producto y formar un producto de un tamaño único o distribución que se desee.

Los equipos para reducción de tamaño se dividen en trituradores, molinos, molinos de ultrafinos y máquinas de corte. Estas máquinas realizan su trabajo en formas diferentes. La compresión es la acción característica de los trituradores; los molinos emplean el impacto y agotamiento, algunas veces combinados con compresión, los molinos de ultrafinos [Apartado 1.2.5] operan por agotamiento, y el cortado es la acción de la cortadora, troceadores y rajadores.

Trituradores

Los trituradores realizan el trabajo pesado de romper las piezas grandes de materiales sólidos en pequeños pedazos. Un triturador, en principio, opera con un material extraído de una mina, aceptando todo lo que venga de la mina y rompiéndolo en pedazos de 150 a 250 mm. Un triturador secundario reduce estos pedazos a partículas de tamaño alrededor de 6 mm.

Los trituradores son máquinas de baja velocidad que se utilizan para las reducciones más ordinarias (o gruesas) de grandes cantidades de sólidos. Los principales tipos son: los trituradores de mandíbulas, trituradores giratorios, trituradores de rodillos lisos, éstos operan por compresión y pueden romper grandes pedazos de materiales muy duros (como: rocas y minerales) y trituradores de rodillos dentados, los cuales trocean y separan la alimentación a medida que la trituran (como: carbón y huesos).

Molinos

Los molinos se utilizan para describir una gran variedad de máquinas de reducción de tamaño para servicio intermedio. Los molinos reducen el producto del triturado hasta formar un polvo. El producto procedente de un molino intermedio puede pasar a través de un tamiz de 40 mallas; la mayor parte del producto que sale de un molino fino pasará a través de un tamiz de 200 mallas con una abertura de 74 μm . Un molino ultrafino acepta como alimentación partículas no mayores a 6 mm, el tamaño del producto generado es típicamente de 1 a 50 μm [Apartado 1.2.5].

Entre los molinos comerciales se encuentran:

- a) Molinos de martillos, en éstos las partículas se rompen por una serie de martillos giratorios acoplados en un disco rotor, los pedazos son impulsados a través de una rejilla o un tamiz que cubre la abertura de descarga.
- b) Impactores, se parecen a los molinos de martillos para servicio pesado, pero no contienen rejilla o tamiz. Las partículas se rompen únicamente por impacto, sin la acción de pulverización característica de un molino de martillo.
- c) Máquinas de compresión rodante, los sólidos son compactados y triturados entre rodillos cilíndricos verticales y un anillo de yunque estacionario; los rodillos giran a una velocidad moderada en una trayectoria circular.
- d) Molinos de atrición (desgaste), las partículas de sólidos blandos son frotadas entre las caras planas estiradas de unos discos circulares rotatorios. En un molino de rotación simple uno de los discos es estacionario y el otro gira, en una máquina de doble rotación ambos discos giran a alta velocidad en sentidos opuestos.
- e) Molinos de volteo, están constituidos por una carcasa cilíndrica (generalmente de acero) que gira muy lentamente alrededor de un eje horizontal y está llena aproximadamente hasta la mitad de su volumen con un medio sólido de molienda, el cual puede ser de barras metálicas en un molino de barras, tramos de cadenas o bolas de metal, caucho o madera en un molino de bolas, esferas de zirconia o porcelana o guijarros en un molino de guijarros.

En el molino de barras, la mayor parte de la reducción se realiza por compresión rodante y por frotación a medida que las barras se deslizan hacia abajo y rodando entre sí. En el molino de bolas o molino de guijarros, la mayor parte de la reducción se realiza por impacto en la caída de las bolas o guijarros cercanos a la parte superior de la carcasa. En el molino tubular, el material se muele en un tiempo de 2 a 5 veces superior que el correspondiente a un molino de bolas más corto, estos molinos son excelentes para la molienda de polvos muy finos. Molino de compartimento, éste es un molino tubular con divisiones transversales, cada compartimento puede contener diferente tipo de bolas, esto evita una pérdida de energía, pues hace que las bolas grandes sólo rompan las partículas grandes sin interferir en las finas. Molino cónico de bolas, contiene bolas de diferentes tamaños, que se desgastan y se vuelven más pequeñas a medida que opera el molino.

Cortadoras

Las cortadoras producen partículas de tamaño y forma definidos, de 2 a 10 mm de longitud. Los granuladores, que producen piezas más o menos irregulares; y las cortadoras que producen cubos, cuadrados pequeños o diamantes, solucionan algunos problemas de reducción de tamaño, donde las materias primas de alimentación son muy duras o muy elásticas para romperse por compresión, impacto o frotación, además de solucionar casos donde la alimentación debe de reducirse a partículas de dimensiones fijas. Estos dispositivos se usan en la reducción de tamaño en la fabricación de caucho y plásticos y en aplicaciones en el reciclaje de papel y materiales plásticos.

1.2.5 Molienda ⁸

En general, la trituración se refiere a la reducción de trozos grandes a un tamaño conveniente para una reducción secundaria; mientras que, el termino pulverización se emplea si el producto es un polvo fino. La molienda en algunos casos se utiliza para la producción de un polvo fino.

Para la elección del equipo de trituración y molienda se deben tener en cuenta parámetros como:

- Dureza y tenacidad de la materia prima
- Tamaño de los trozos tal como se reciben
- Contenido de humedad del material
- Tamaño deseado del producto final
- Cantidad de producto que se requiere
- Impurezas que pueden existir y si éstas deben de rechazarse o triturarse.

Un punto importante en estos procesos es la forma de operar, que puede ser de manera discontinua o continua. La molienda puede realizarse en circuito abierto o en circuito cerrado. El circuito abierto implica el empleo de un caudal de alimentación lo bastante lento para que todas las partículas se reduzcan por debajo del tamaño máximo permitido. En muchas máquinas los finos producidos al principio tienen un efecto amortiguador, por lo que prolongan el tiempo y la potencia consumidos en la reducción de las últimas partículas. Si tales máquinas de molienda se conectan con un clasificador que separa las

⁸ Singer F., Singer S.S., *Cerámica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo II. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España, (1979).

partículas suficientemente finas, y devuelve al molino las que no lo son, puede economizarse mucha energía y emplearse mayores velocidades de alimentación. La molienda en circuito cerrado puede hacerse en húmedo y en seco, aportándose aire caliente para humedecer el material. Pueden conectarse en circuitos cerrados los molinos de bolas, de guijarros, de tubo, de barras y de martillos.

Selección de molinos

La forma de la partícula, la granulometría, y ciertas propiedades químicas de los materiales molidos dependen del tipo de molienda, produciendo la molienda por cargas la cantidad máxima de material muy fino para un tamaño de partículas máximo dado. La molienda en molinos de tubo produce también una gran cantidad de finos. La molienda en circuito cerrado puede proporcionar un producto de tamaño bastante uniforme. La molienda húmeda y la seca, respectivamente, pueden producir partículas de formas diferentes, y la molienda húmeda puede por otra parte alterar la naturaleza química del producto, hay productos químicos que imparten una carga eléctrica a la superficie de las partículas, por lo que éstas se repelen unas a otras⁹; por ejemplo, el feldespato, en cuyo caso se disuelve una parte del álcali, o del pedernal, que eventualmente puede combinarse con el agua para formar un gel de sílice.

Al cambiar de un sistema de molienda a otro es importante tener en cuenta las formas de partícula y la granulometría, pues mezclas del mismo tamaño máximo pero granulometría diferente dan resultados totalmente distintos

⁹ Schey J. A., *Procesos de manufactura*, Ed. Mc Graw Hill, Tercera edición, ISBN 0-07-031136-6, México, (2002).

cuando se utilizan en una pasta de cerámica. Los métodos de molienda no proporcionan las mezclas de tamaño de grano óptimo, por lo que cualquier cambio debe de experimentarse bien antes de aplicarlo a la producción en gran escala. Los fabricantes de cerámica especifican frecuentemente que su pedernal debe molerse en la plataforma húmeda de sílex negro. Tal molienda puede hacerse mucho más económicamente en molinos de tubo o de guijarros.

Para la selección de molinos se deben de tener en cuenta las siguientes consideraciones:

Molinos de tubo

- Para molienda húmeda o seca a partir de tamaños de alimentación inferiores a 1/8 pulgadas para obtener un producto acabado finamente molido en un solo paso por el molino.
- En los casos en que se necesita un exceso de polvo superfino o bien moler varios materiales que requieren mezcla íntima.
- Para molienda húmeda o seca en circuito cerrado con clasificador o de aire con baja carga circulante, para obtener productos muy finamente molidos con un máximo de superfinos, la humedad en la alimentación en el caso de la molienda seca no debe exceder del 1 %.

Molinos cilíndricos de guijarros

- Para la molienda húmeda o seca en un circuito cerrado con clasificadores auxiliares húmedos o de aire para obtener productos de gran finura con una cantidad nominal de superfinos, el tamaño de la alimentación no debe exceder de 12.7 mm.

- Para molienda rudimentaria húmeda o seca, hasta un tamaño de grano que pasa por los tamices de 4 a 10 mallas en un circuito abierto, o más fina hasta tamaño que pase por el de 35 mallas en circuito cerrado con tamices vibrantes. El tamaño de la alimentación no debe exceder de 25.4 mm; y el contenido de humedad no debe pasar de 2 % para la molienda seca.

Molinos cónicos de guijarros

- Para la molienda húmeda o seca en circuito cerrado con clasificadores auxiliares húmedos o de aire para obtener productos finamente molidos con la cantidad nominal de superfinos, el tamaño de la alimentación no debe ser superior de 19 mm.
- Para molienda seca en circuito cerrado con tamices vibrantes para obtener productos de finura media con granulometría uniforme hasta mallas más finas o con un mínimo de finos.
- Para molienda húmeda o seca hasta 4 a 10 mallas en circuito abierto o más fina, hasta 35 mallas en circuito cerrado con tamices vibrantes, el tamaño de la alimentación no debe exceder de 25 mm excepto en el caso de materiales desmenuzables, y el contenido de humedad no debe ser mayor de 2% para la molienda seca.

Molinos de bolas cilíndricos, cónicos y tubulares

- Se aplican las mismas reglas generales que en el caso de los molinos de guijarros, con o sin clasificadores, o de los molinos cónicos con o sin clasificadores súper finos de aire, con la excepción de que estos molinos no pueden utilizarse con materiales en los cuales la contaminación por hierro sea perjudicial para el producto acabado, esta

contaminación no excede del 2 % cuando se usan bolas y revestimientos de acero.

- Bolas de alúmina. Puede obtenerse la ventaja de bolas más pesadas sin la desventaja de contaminación de hierro utilizando bolas de alúmina, con densidad relativa de 3.4.

Molinos de barras

- Para la molienda húmeda o seca los materiales en los casos en que una ligera contaminación por hierro no sea perjudicial y en que se necesita un producto de granulometría uniforme con un mínimo de finos inferiores a 100 mallas.
- No deben emplearse para molienda más fina de 48 mallas.
- El tamaño de alimentación no debe de ser mayor que 19 mm.
- Para productos comprendidos entre 16 y 48 mallas, los molinos deben actuar en circuito cerrado con tamices vibrantes
- Si la alimentación está ligeramente húmeda, conviene que el molino sea del tipo de descarga periférica, en cuyo caso actúa como molino seco.

Molinos de ultrafinos

Muchos polvos comerciales contienen partículas de un tamaño promedio de 1 a 20 μm , los molinos que reducen sólidos hasta partículas tan finas reciben el nombre de molinos ultrafinos. La molienda ultrafina de polvos secos se realiza con molinos tales como molinos de martillos de alta velocidad, provistos de un sistema de clasificación interna o externa, y con molinos de chorro o que utilizan la energía de un fluido. La molienda húmeda de ultrafinos se realiza en molinos agitados.

Molinos con clasificación de martillos, en éstos una serie de martillos giratorios está sostenida entre dos discos rotores como una máquina convencional, pero además de los martillos, el eje rotor lleva dos ventiladores, los cuales impulsan aire a través del molino interno. Estos molinos procesan caudales desde 1 o 2 tons/h reduciendo hasta un tamaño promedio de partículas de 1 a 20 μm .

Dentro de los molinos de ultrafinos, existen molinos que utilizan la energía de un fluido; en estos molinos las partículas sólidas están suspendidas en una corriente gaseosa y son transportadas a gran velocidad. La reducción de tamaño se produce cuando las partículas chocan o friccionan contra las paredes de la cámara confinada, pero la mayoría de la reducción tiene lugar como consecuencia de la frotación entre las partículas. La clasificación interna mantiene las partículas más grandes en el molino hasta que se reducen al tamaño deseado. El gas suspendido es por lo general aire comprimido o vapor de agua sobrecalentado. En estos tipos de molinos encontramos:

Molinos agitados, en algunas ocasiones para molienda de ultrafinos se dispone de pequeños molinos discontinuos no rotatorios que contienen un sólido como medio de molienda; dicho medio consiste en elementos sólidos duros como bolas, gránulos o granos de arena. Una suspensión concentrada de alimentación es admitida en la parte superior y el producto (con algo de líquido) se retira a través de un tamiz situado en el fondo. Los molinos agitados son especialmente útiles en la producción de partículas del tamaño de 1 μm o más finas.

Molinos de coloides, se utiliza la separación del fluido en una corriente a alta velocidad para dispersar las partículas o gotitas de líquido para formar una

suspensión estable o emulsión. El tamaño final de las partículas o gotitas es por lo general menor de 5 μm . En la mayoría de los molinos de coloides el líquido de alimentación es bombeado entre superficies espaciadas cerradas. Algunos productos que son procesados en este molino son: jarabes, leche, purés, ungüentos, pinturas y grasas.

1.2.6 Sistemas de separación de sólidos

Las separaciones mecánicas son aplicables a mezclas heterogéneas y no a disoluciones homogéneas. Las técnicas están basadas en las diferencias físicas entre las partículas, como tamaño, forma o densidad. Son aplicables a la separación de sólidos, gases, gotas líquidas de gases.

Existen tres métodos generales: la utilización de un tamiz, tabique o membrana, como una criba o un filtro, que retiene uno de los dos componentes y deja pasar al otro; la utilización de la diferencia de velocidades de sedimentación de las partículas o gotas cuando se desplazan en el seno de un líquido o un gas y la centrifugación donde la separación se lleva a cabo por la diferencia de densidades de los componentes.

A) Tamizado

Es un método de separación de partículas basado únicamente en el tamaño de las mismas. En el tamizado industrial, los sólidos se colocan sobre la superficie del tamiz. Las partículas de menor tamaño, o finos, pasan a través de las aberturas del tamiz; mientras que las de mayor tamaño, o colas, no pasan. Un solo tamiz puede hacer la separación en dos fracciones. Se les llama fracciones

no clasificadas, ya que aunque se conozca el límite superior o inferior de los tamaños de partícula de cada una de las fracciones, no se conoce el otro límite. El material se clasifica por tamaños, según las fracciones cuyas partículas se conocen por su tamaño máximo y mínimo. El tamizado se puede realizar en húmedo, pero es más común hacerlo en seco.

Los tamices industriales se construyen con tela metálica, telas de seda o plástico, barras metálicas, placas metálicas perforadas, o alambres dispuestos en sección transversal triangular.

En la mayoría de los tamices, las partículas pasan a través de las aberturas por gravedad; pero en algunos casos las partículas son forzadas a través del tamiz por medio de un cepillo o mediante fuerza centrífuga. Las partículas más gruesas pasan con facilidad a través de las aberturas grandes en una superficie estacionaria, pero las finas precisan de alguna forma de agitación, como sacudidas, rotación o vibración mecánica o eléctrica. Existen muchos tipos de tamices, algunos de ellos son: tamices de parrillas estacionarias, tamices giratorios, tamices vibratorios, etc.

La capacidad de un tamiz se mide por la masa de material que puede recibir como alimentación por unidad de tiempo relacionada a un área unitaria del tamiz. En el tamizado, capacidad y eficiencia son factores opuestos, es decir, para obtener la máxima eficiencia, la capacidad debe ser pequeña, y grandes capacidades se obtienen sólo a expensas de una reducción de la eficiencia. La capacidad de un tamiz se controla simplemente variando la velocidad de la alimentación de la unidad. La eficiencia que resulta para una capacidad dada depende de la naturaleza de la operación del tamizado.

La probabilidad de paso de una partícula a través de un tamiz depende de la fracción de la superficie total representada por las aberturas, de la relación del diámetro de la partícula con respecto al ancho de una abertura en el tamiz y del número de contactos entre la partícula y la superficie del tamiz.

B) Filtración

Es la separación de partículas sólidas a partir de un fluido haciendo pasar el fluido a través de un medio filtrante o pared separadora sobre el que se depositan los sólidos. Las filtraciones industriales van desde un sencillo colado hasta separaciones altamente complejas. El fluido puede ser un líquido o un gas, y la corriente valiosa procedente de un filtro puede ser el fluido, los sólidos o ambos productos.

Con frecuencia la alimentación se modifica de alguna forma mediante un pretratamiento, a fin de aumentar la velocidad de filtración, por medio de calentamiento, recristalización o adición de un “coadyuvante de filtración” (puede ser un coagulante), tal como celulosa, yeso o tierra de diatomeas.

El fluido circula a través del medio filtrante en virtud de una diferencia de presión a través del medio; así, los filtros se clasifican en función de esta variable en: los que operan con una presión superior a la atmosférica en la corriente superior del medio filtrante, y los que lo hacen con presión atmosférica en la corriente superior del medio filtrante y a vacío en la corriente inferior. En un filtro de gravedad el medio filtrante no puede ser más fino que un tamiz grueso o un lecho de partículas tales como arena, en sus aplicaciones

industriales los filtros de gravedad están restringidos a la separación de las aguas madres de cristales muy gruesos, a la clarificación de agua potables y al tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de los filtros industriales son filtros a presión, a vacío y separadores, pueden ser continuos o discontinuos, dependiendo de que la descarga de los sólidos filtrados se realice de forma continua o intermitente. Durante el ciclo de operación de un filtro discontinuo el flujo del fluido a través del mismo es continuo, habiéndose de interrumpirse periódicamente para permitir la descarga de los sólidos acumulados. En el filtro continuo la descarga de los sólidos y del fluido se realiza de forma ininterrumpida mientras el equipo se encuentra en operación.

Los filtros se dividen en tres grupos principales: filtros de torta, filtros clarificadores y filtros con flujo tangencial (filtros de membrana). Los filtros de torta separan grandes cantidades de sólidos en forma de una torta de cristales o un lodo, los filtros clarificadores retirarán pequeñas cantidades de sólidos para producir un gas limpio o líquidos transparentes. Los filtros de membrana se emplean para disoluciones fraccionadas de macromoléculas de alto peso molecular, las cuales son retenidas por la membrana.

FILTROS TORTA

Al comienzo de la filtración en un filtro torta, algunas partículas sólidas entran en los poros del medio filtrante y quedan inmovilizadas, pero muy rápido otras partículas se depositan sobre la superficie del medio filtrante; después de esto, la torta de sólidos es la que realiza la filtración y no el medio filtrante. Los filtros

de torta se utilizan casi siempre para separaciones sólido – líquido, con excepción de los filtros bolsa para la limpieza de gases. Con diferencia de otros filtros, pueden operar con presión mayor que la atmosférica en la corriente superior del medio filtrante o con vacío aplicado en la corriente inferior. Cualquiera de los tipos puede ser continuo o discontinuo, pero la mayoría de los filtros de presión son discontinuos debido a la dificultad de descargar los sólidos contra una presión positiva.

En los filtros torta se pueden distinguir los siguientes tipos:

a) Filtros de presión discontinuos

Los filtros de presión utilizan una gran presión diferencial a través del medio filtrante para lograr una filtración rápida muy económica con líquidos viscosos o con sólidos finos. Los tipos más comunes de filtros a presión son los filtros prensa y los filtros de carcasa y hojas.

Los filtros prensa contienen un conjunto de placas diseñadas para proporcionar una serie de cámaras o compartimentos en los que se pueden recoger los sólidos (Fig. 1.2). Las placas se recubren con un medio filtrante como una lona. La suspensión se introduce en cada compartimento bajo presión; el líquido pasa a través de la lona y sale a través de una tubería de descarga, dejando detrás una torta de sólidos húmeda. Las placas de un filtro prensa pueden ser cuadradas o circulares, verticales u horizontales. Lo más frecuente es que los compartimentos para sólidos estén formados por huecos en las caras de placas de polipropileno moldeado.



Fig. 1.2 Filtro prensa

Otro diseño de este filtro es el filtro prensa de placas y marcos, las placas tiene un espesor de $\frac{1}{4}$ a 2 pulgadas, y el espesor de los marcos es de $\frac{1}{4}$ a 8 pulgadas. Las placas y marcos se sitúan en forma vertical en un bastidor metálico, con telas que cubren las caras de cada placa y se acoplan estrechamente entre sí por medio de un tornillo o una prensa hidráulica. En estos filtros la suspensión se introduce por medio de una bomba o tanque presurizado generalmente a una presión de 3 a 10 atm. La filtración continúa hasta que ya no sale el líquido por el tubo de descarga o bien aumenta bruscamente la presión de filtración; esto ocurre cuando las placas se llenan de sólido y ya no puede entrar más suspensión; esto indica que el filtro ha sido bloqueado.

Los filtros de carcasa y hojas se utilizan para filtrar por debajo de las presiones posibles en un filtro prensa de placas y marcos, para reducir la mano de obra y cuando se requiere un mejor lavado de la torta. La alimentación entra por un lado del tanque, el filtrado pasa a través de las hojas y sale por un colector de descarga múltiple.

b) Filtro de banda automático

El filtro de banda, es un filtro a presión discontinuo que separa, comprime, lava y descarga de forma automática la torta (Fig. 1.3). La filtración tiene lugar entre 2 y 20 cámaras horizontales, colocadas una sobre la otra. Una banda de tela filtrante pasa a través de las cámaras del filtro en turno. Con la banda sostenida de modo estacionario, se llena cada cámara con sólidos durante el ciclo de filtración.



Fig. 1.3 Filtro de banda automático

c) Filtros discontinuos a vacío

Los filtros a presión, por lo general son discontinuos, mientras que los de vacío son continuos. Sin embargo un filtro discontinuo a vacío resulta a veces muy

útil. Un filtro de vacío es un poco más pequeño que un embudo Büchner grande, de 1 a 3 m de diámetro, y en él se forma una capa de sólidos de 100 a 300 mm de espesor. Debido a su sencillez, un filtro de este tipo se constituye con facilidad de materiales resistentes a la corrosión y resulta valioso cuando han de filtrarse cargas experimentales de una gran variedad de materiales corrosivos. Los filtros son poco comunes en procesos a gran escala debido al trabajo que se desarrolla en la extracción de la torta; sin embargo, son útiles como filtros a presión en algunas operaciones discontinuas en las cuales la torta debe ser secada en el filtro antes de la descarga.

d) Filtros continuos a vacío

En todos estos filtros, el líquido es succionado a través de un medio filtrante en movimiento sobre el que se deposita una torta de sólidos. La torta se quita, se lava, se seca por aspiración y se descarga del medio filtrante para reiniciar el ciclo con la entrada de otra carga de sólidos en suspensión. En todo momento una parte del medio filtrante se encuentra en la zona de filtración, otra parte en la zona de lavado y otra en la etapa de descarga de sólidos, de forma que la salida de líquido y de sólidos se realiza en forma ininterrumpida. La mayoría de los filtros continuos, aplican el vacío desde una fuente estacionaria a través de una válvula rotatoria. Estos filtros se identifican, según la forma en la que se introduce la suspensión, la forma de la superficie filtrante y la manera en la que se descargan los sólidos.

e) Filtros a presión rotatorios de tambor

Los filtros a presión rotatorios de tambor, son el tipo más frecuente de filtro continuo de vacío; un tambor horizontal, con una superficie acanalada, gira con una velocidad de 0.1 a 2 rpm en un depósito con la suspensión agitada. Un medio filtrante tal como lona, cubre la superficie del tambor, que está sumergido parcialmente en el líquido. Debajo de la superficie acanalada del tambor principal se encuentra un segundo tambor más pequeño con una superficie sólida. En algunos filtros, no existen compartimentos en el tambor, y el vacío se aplica a toda la superficie interior del medio filtrante.

Los filtros de vacío rotatorios algunas veces se adaptan para operar a presiones positivas de alrededor de 15 atm, para situaciones en las cuales la filtración a vacío no es factible o económica; éste es el caso cuando los sólidos son muy finos y se filtran muy lentamente o cuando el líquido tiene una presión de vapor alta, tiene una viscosidad mayor a 1 poise(p), o es una disolución saturada que cristalizará si se enfría del todo. Con suspensiones de filtración lenta, la presión diferencial a través del medio filtrante debe ser mayor de la que se obtiene en un filtro de vacío; cuando no es posible la filtración al vacío, deben de considerarse otros tipos de separación como los filtros centrífugos.

f) Filtros de recubrimiento previo

Es un filtro rotativo de tambor modificado para filtrar pequeñas cantidades de sólidos gelatinosos o finos que por lo general obturan a la tela filtrante. Sobre la tela del medio filtrante se coloca una capa porosa de un coadyuvante de

filtración. Estos filtros sólo se utilizan cuando los sólidos se desechan o cuando su mezcla con grandes cantidades de coadyuvantes no crea un problema serio.

Filtro de banda horizontal, se usan cuando la alimentación contiene partículas sólidas gruesas que sedimentan rápido, este filtro es alimentado por la parte superior, es semejante a un transportador de banda con un soporte transversal; la suspensión de alimentación fluye hacia la banda desde un distribuidor situado en un extremo de la unidad, mientras que la torta filtrada y lavada se descarga por el otro extremo. Éstos son útiles en el tratamiento de residuos debido a que con frecuencia contienen un intervalo de tamaño de partículas muy amplio.

FILTROS CLARIFICADORES

Los filtros clarificadores retiran pequeñas cantidades de sólidos o gotitas de líquido a partir de líquidos o gases. Las partículas son atrapadas en el interior del medio filtrante o en las superficies. La clarificación difiere del tamizado en que los poros del medio filtrante son mayores que las partículas a ser retiradas. Las partículas son captadas por las fuerzas superficiales, e inmovilizadas en la superficie o dentro de los canales de flujo, donde reducen el diámetro efectivo de los canales pero normalmente no llegan a bloquearlos por completo.

Los filtros clarificadores para líquidos son especialmente importantes en materiales pulidos, como bebidas, productos farmacéuticos, combustible de petróleo, lubricantes y disoluciones de electrodeposición y son esenciales en la limpieza de la alimentación en los procesos de hilado de fibras y extrusión de película. Incluyen filtros de lecho por gravedad, varios discos y placas de prensa y clarificadores de cartucho. La alimentación a tales unidades contiene por lo

general no más del 0.10 % de sólidos; algunos filtros torta son especiales para la clarificación como filtros de tanque y filtros de recubrimiento previo continuos.

FILTRACIÓN CON FLUJO TANGENCIAL: FILTROS DE MEMBRANA

El fundamento de la filtración con flujo tangencial se aplica a las suspensiones concentradas de partículas finas o material coloidal o para disoluciones fraccionadas de macromoléculas de alto peso molecular. Este tipo de filtración se describe más detalladamente en el Apartado 1.3.

Medios filtrantes y coadyuvantes de filtración

Los medios filtrantes en cualquier filtro, deben de cumplir los siguientes requerimientos:

- 1) Retener los sólidos a filtrar, dando lugar a un filtrado razonablemente claro
- 2) No debe obstruirse o cegarse
- 3) Ser químicamente resistente y tener suficiente resistencia física para soportar las condiciones del proceso
- 4) Permitir que la torta formada se desprenda de una forma limpia y completa
- 5) No ser excesivamente caro

Un medio filtrante, en la filtración industrial es la tela de lona, de diferentes pesos y modelos de tejido, dependiendo del objetivo que se persiga. Los líquidos corrosivos requieren el empleo de otros medios filtrantes tales como telas de lana, de metal monel o acero inoxidable, de vidrio o de papel. Las fibras

sintéticas como nylon, polipropileno y varios poliésteres tiene también una elevada resistencia química.

Los sólidos muy finos o mucilaginosos, que forman una torta densa o impermeable, obstruyen rápidamente cualquier medio filtrante que es suficientemente fino para retenerlos. La filtración práctica de estos materiales exige que la porosidad de la torta aumente de forma que permita el paso del líquido con una velocidad razonable; esto se realiza añadiendo un coadyuvante de filtración como: sílice de diatomeas, perlita, celulosa de madera purificada y otros sólidos porosos inertes a la suspensión antes de la filtración. El coadyuvante de filtración se separa después de la torta de filtración disolviendo los sólidos o quemando el coadyuvante; si los sólidos no tienen valor, se desechan junto con el coadyuvante.

El coadyuvante también se puede utilizar mediante un recubrimiento previo, es decir, depositando una capa del mismo sobre el medio filtrante antes de comenzar. Las capas de recubrimiento previo evitan que los sólidos gelatinosos obstruyan el medio filtrante y proporcionan un filtrado claro; el recubrimiento previo es en realidad una parte del medio filtrante y no de la torta.

C) Sedimentación

En la separación mecánica, muchos métodos se basan en la sedimentación de las partículas sólidas o gotas de líquido a través de un fluido, impulsadas por la fuerza de gravedad o por la fuerza centrífuga. El fluido puede ser un líquido o un gas y puede estar en reposo o en movimiento. El objetivo del proceso es separar las partículas de una corriente de fluido con el fin de eliminar

contaminantes del fluido o bien recuperar las partículas, como en la eliminación de polvos.

En la sedimentación por gravedad, las partículas más pesadas que el fluido en el que están suspendidas pueden separarse de un gas o un líquido en un tanque de sedimentación grande, donde la velocidad de fluido es baja y las partículas tienen tiempo suficiente para sedimentar. Los sedimentadores industriales están provistos de un sistema para la separación continua de los sólidos sedimentados. La separación puede ser parcial o prácticamente completa. Un sedimentador que separa casi todas las partículas de un líquido se conoce como un *clarificador*, mientras que un dispositivo que separa los sólidos en dos fracciones recibe el nombre de *clasificador*, ambos tienen los fundamentos de la sedimentación.

La mayor parte de los clasificadores utilizados en los procesos químicos separan las partículas por tamaños, en situaciones en las que la densidad de las partículas finas es la misma que la de las gruesas, estos clasificadores son conocidos como *clasificadores por gravedad*. Los clasificadores mecánicos son muy utilizados en la molienda de un circuito cerrado, especialmente en las operaciones metalúrgicas; las partículas relativamente gruesas se llaman arenas, mientras que la suspensión de las partículas finas recibe el nombre de limos. Se deja tiempo suficiente para que las arenas sedimenten hasta el fondo del dispositivo mientras que los limos salen con el líquido efluente. La alimentación es de manera continua a la mitad del vertedor donde las partículas grandes se hunden.

Los *clasificadores lavadores*, son dispositivos que separan partículas de diferente densidad; en éstos, se utilizan los dos métodos principales de separación: hundimiento y flotación y sedimentación diferencial.

En los métodos de hundimiento y flotación, también llamado separación de fluido espeso se utiliza un medio líquido de separación cuya densidad es intermedia entre el material ligero y el pesado. La separación se produce porque las partículas pesadas sedimentan a través del medio, mientras que las más ligeras flotan. Este método tiene por ventaja que la separación depende sólo de la diferencia de densidades de las dos sustancias y es independiente del tamaño de las partículas.

Los métodos de sedimentación diferencial utilizan la diferencia entre las velocidades terminales que pueden existir entre sustancias de diferente densidad. La densidad del medio es menor que la de cualquiera de las sustancias. La desventaja de este método es que la mezcla de materiales a separar comprende un intervalo de tamaños de partícula, las más grandes y ligeras sedimentarán con la misma velocidad que las más pequeñas y pesadas, por lo que se obtendrá una fracción mezclada. En la sedimentación diferencial ambos materiales, ligero y pesado, sedimentan a través del mismo medio. Este método conceptúa a las partículas con igual velocidad de sedimentación.

La separación por gravedad bajo condiciones de sedimentación impedida se utiliza con frecuencia para convertir una suspensión diluida de partículas finas dentro de un líquido clarificador y una suspensión concentrada. El proceso se efectúa en unos tanques grandes abiertos llamados *espesadores* o *clarificadores*. La suspensión concentrada, o lodo, se filtra para producir un producto más seco,

pero el costo de la etapa de filtración es mucho más barato que si se filtrara directamente la suspensión original. El líquido clarificado está libre o casi libre de partículas suspendidas, y puede reutilizarse como agua para proceso o descargarse como desecho.

En la industria este proceso se realiza por medio de espesadores, para partículas que sedimentan con una velocidad relativamente grande puede resultar adecuado un tanque de sedimentación discontinuo o bien un cono de sedimentación continuo; sin embargo para muchas funciones es preciso emplear un espesador agitado de manera mecánica.

Si los sólidos en suspensión son principalmente partículas individuales de sólo unos pocos micrómetros de diámetro, la velocidad de sedimentación por gravedad será muy lenta para una operación práctica, para poder realizar la separación en este caso se utiliza la coagulación y floculación.

Coagulación y floculación ¹⁰

Las partículas de las que el agua está cargada se pueden dividir en tres categorías: en suspensión, coloides y disueltas; esta clasificación hace referencia principalmente a las partículas sólidas.

Las partículas cuya masa se puede separar por gravedad se llaman partículas sedimentables. Las partículas que pueden ser retenidas por un filtro de papel o por un crisol filtrante de Gooch se denominan partículas en suspensión; el

¹⁰ Etienne L., René F. *Coagulación - floculación y electroforesis. Resumen de las investigaciones actuales.* Centro de Estudios Hidrográficos, España.(1965).

límite dimensional inferior de esas partículas está entre 0.1 y 1 μm variando ligeramente según su forma, geometría y densidad.

Las partículas coloides no pueden ser separadas del disolvente por gravedad, es necesario recurrir a la ultra centrifugación para realizar la separación; además los coloides poseen dos propiedades que ayudan para realizar la coagulación: adsorción y propiedades electrocinéticas.

Las aguas según su naturaleza y su origen, tienen una turbiedad y una coloración variable. Entre los objetivos que se han fijado los depuradores de aguas es el eliminar la turbidez del agua, principalmente a que proviene de suspensiones coloidales de arcillas diversas. Otro objetivo tiende a hacer cristalinas las aguas tratadas y, sobre todo, a suprimir las coloraciones más o menos pronunciadas que ella acusa.

Los coloides son suspensiones de partículas de 1 nm a 1.0 μm de diámetro en un disolvente. Se diferencian de las disoluciones en que las partículas suspendidas son lo suficientemente grandes como para dispersar la luz¹¹. Las partículas coloidales son mucho mayores que la mayoría de las moléculas, pero son demasiado pequeñas como para ser vistas con un microscopio, por tanto los coloides se clasifican a menudo entre las disoluciones homogéneas y las mezclas heterogéneas.

La *estabilidad coloidal* hace referencia a la tendencia de las partículas coloidales a mantenerse en suspensión. Por lo tanto se puede deducir que los términos

¹¹ Atkins P., Jones L., *Química, moléculas, materia, cambio*, Omega, Barcelona, España. (1998).

estabilidad y coagulación son opuestos pues conforme mayor es esta tendencia (mayor estabilidad), más difícil es su unión en núcleos de mayor tamaño que favorecerá su eliminación por sedimentación. Los sistemas coloidales puede clasificarse en dos grandes grupos: reversibles e irreversibles. Los coloides reversibles son aquellos que son estables termodinámicamente, los coloides irreversibles son inestables termodinámicamente. A su vez los coloides irreversibles se pueden clasificar, atendiendo a la velocidad de agregación, en: diuturnales (se agregan lentamente) y caducos (se agregan rápidamente)¹².

Los coloides se han clasificado también en hidrofóbicos e hidrofílicos. Los coloides hidrofóbicos no interaccionan con el agua, mientras que los coloides hidrofílicos si lo hacen. Las sustancias que producen el color son hidrofílicas. En el tratamiento del agua hay que tener en cuenta que los coloides hidrofílicos pueden reaccionar químicamente con el coagulante usado en el proceso de tratamiento; así los coloides hidrofílicos requieren mayor cantidad de coagulante que los hidrofóbicos, que no reaccionan químicamente con el coagulante. Las principales diferencias entre los dos tipos de coloides se muestran en la Tabla 1.2.

¹² Aguilar M.I., Sáez J., et.al. *Tratamiento físico -químico de aguas residuales. Coagulación-Floculación*. Ed. Universidad de Murcia, ISBN 84-8371-308-X, España, (2002).

Tabla 1.2 Tipos y características de los coloides¹²

Características	Tipo de coloide	
	Hidrofóbico	Hidrofilico
Tensión superficial	Similar al medio	Menor que el medio
Viscosidad	Es muy similar a la de la fase dispersante sola	Mayor que la de la fase dispersante sola
Reacción a los electrolitos	Adicción de pequeñas cantidades de electrolito pueden producir la agregación	Se requiere mayor cantidad de electrolito para producir la agregación
Aplicación de un campo eléctrico	Las partículas migran en una dirección bajo la acción de un campo eléctrico	Pueden migrar en ambas direcciones o no bajo la acción de un campo eléctrico
Ejemplos	Óxidos metálicos, sulfuros, plata, metales	Proteínas, almidones, gomas, virus, bacterias

La coagulación significa agrupar los iones con el objetivo de formar partículas mayores y la floculación implica unir dichas partículas para formar un gel esponjoso que se puede filtrar.¹¹

En muchas suspensiones finas, las partículas forman aglomerados o agregados de partículas que sedimentan a velocidades razonables. La aglomeración es a veces promovida por la adición de agentes floculantes incluyendo electrólitos fuertes, que reducen las fuerzas repulsivas entre las partículas cargadas, o floculantes polímeros de carácter catiónico, aniónico o no iónico. La

floculación se realiza también por la adición de materiales baratos tales como cal, alúmina o silicato de sodio, que forman aglomerados libres que precipitan junto con los finos.⁷

Las partículas floculadas tienen diferentes características de sedimentación a partir de suspensiones de sólidos dispersos densos. Los agregados tienen una alta porosidad y retienen una cantidad de agua considerable que acompaña los flocúlos cuando sedimentan. A causa de su tamaño, forma y densidad efectiva, los flocúlos no se definen con facilidad, y no es posible predecir la velocidad de sedimentación o la densidad del lodo a partir de teorías o correlaciones generales.⁷

Entre los factores que controlan la coagulación se encuentran:

- 1) pH, alcalinidad, acidez y salinidad total del agua
- 2) Naturaleza y dosis del coagulante
- 3) Capacidad de cambio del medio coloidal
- 4) Naturaleza química, dimensiones, forma, tasa de hidratación y potencial Z de las partículas coloidales, donde el potencial Z es la medida en el mínimo de la solución con relación a la masa de la solución misma (generalmente varía entre 10 y 200 milivoltios)

Las sustancias químicas que se agregan a las suspensiones coloidales se pueden clasificar en coagulantes o coadyuvantes. Los coagulantes se pueden clasificar en inorgánicos y orgánicos. Dentro de los coagulantes inorgánicos se encuentran las sales de aluminio, sales de hierro y la cal. Los coagulantes orgánicos se clasifican en naturales y sintéticos. Los naturales son los polímeros

de origen microbiológico y los polímeros de origen natural; en los coagulantes orgánicos sintéticos se encuentran los polímeros aniónicos (polielectrolitos aniónicos), los polímeros catiónicos (polielectrolitos catiónicos) y polímeros no iónicos (polielectrolitos no iónicos) [Apartado 1.2.7]. Por otro lado, los coadyuvantes también se clasifican en inorgánicos y orgánicos. En los coadyuvantes inorgánicos están la sílice activada, el carbón activado y el carbonato cálcico precipitado; mientras que en los coadyuvantes orgánicos están los polímeros de origen natural como almidón, alginatos y quitosán, y los polímeros de origen sintético (sobre todo los aniónicos y los no iónicos)¹².

D) Centrifugación

Este proceso utiliza, para lograr la separación deseada, la fuerza centrífuga que se genera en un dispositivo giratorio. La centrifugación es aplicable a la separación sólido-líquido y a la separación de dos líquidos inmiscibles con o sin la presencia de sólidos. La separación sólido-líquido puede basarse en la retención de las partículas en un medio filtrante, proceso al cual se le denomina *filtración centrífuga*, no siendo necesaria la existencia de una diferencia de densidades entre el sólido y el líquido; en cambio también puede basarse en la diferencia de densidades y es conocida como *sedimentación centrífuga*.

Por su parte, la separación sólido-líquido y la líquido-líquido-sólido sólo puede basarse en la diferencia de densidades entre los líquidos y éstos con el posible sólido presente. Cuando en una separación líquido-líquido el objetivo es obtener la fase ligera libre de fase pesada, se denomina al proceso purificación y cuando lo interesante es aislar la fase pesada libre de fase ligera se denomina concentración.

Si en una separación sólido-líquido el objetivo es lograr un efluente puro libre de partículas sólidas existe un proceso de clarificación. Si lo que se desea es obtener una suspensión pero con mayor contenido de sólido se tiene un proceso de espesamiento.

Filtración centrífuga

Los sólidos que forman una torta porosa se pueden separar de los líquidos en una centrífuga filtrante. La suspensión se introduce como alimentación en una cesta rotatoria que tiene una pared perforada recubierta con un medio filtrante tal como una lona o una tela metálica. La presión que resulta de la acción centrífuga obliga al líquido a pasar a través del medio filtrante dejando los sólidos retenidos. Si se corta la alimentación a la cesta y se sigue centrifugando, la torta de sólidos queda libre de la mayor parte del líquido residual en un periodo corto, quedando los sólidos mucho más secos como en el caso de un filtro prensa o un filtro de vacío.

Los principales equipos de filtración centrífuga son:

A) Centrífugas discontinuas suspendidas

Éstas utilizan como medio filtrante lonas o telas metálicas. Las cestas perforadas de esta centrífuga, tienen un tamaño entre 750 y 1200 mm de diámetro, entre 450 y 750 mm de altura, y giran a velocidades comprendidas entre 600 y 1800 rpm. La suspensión de alimentación entra en la cesta a través de un tubo o vertedero, el líquido escurre a través del medio hasta la carcasa y

sale por una tubería de descarga; los sólidos forman una torta de 50 a 150 mm de espesor en el interior de la cesta. Estas centrífugas se utilizan principalmente en el refinado de azúcar.

B) Centrífugas automáticas discontinuas

Utilizan como medio filtrante tamices metálicos finos. En esta centrífuga, la cesta gira con velocidad constante alrededor de un eje horizontal. La suspensión de alimentación, el líquido de lavado de la torta y del medio filtrante se rocían sucesivamente en la cesta a intervalos controlados de tiempo. La cesta se descarga mientras gira a toda velocidad por medio de una cuchilla que asciende periódicamente y desprende los sólidos llevándolos a unos conductos de descarga. Estas centrífugas no son capaces de tratar sólidos que drenan o escurren con dificultad, o sólidos que no descargan con facilidad. Además se produce una considerable rotura de los cristales por la cuchilla de descarga.

C) Centrífugas continuas de filtración

Éstas generalmente usan la pared ranurada de la misma cesta como medio filtrante. La centrífuga continua de transportador reciprocante, es un ejemplo de estas centrífugas, donde una cesta rotatoria con la pared ranurada se alimenta por medio de un embudo giratorio. El propósito del embudo es acelerar suavemente y progresivamente la suspensión de alimentación. Las centrífugas reciprocantes se utilizan con cestas cuyo diámetro varía entre 300 y 1200 mm.

Sedimentación centrífuga

En la sedimentación centrífuga, para aumentar la velocidad de sedimentación, la fuerza centrífuga que actúa sobre la partícula es mucho más intensa. Los separadores centrífugos han sustituido a los de gravedad, debido a su mayor efectividad con gotas finas y partículas, así como por su tamaño mucho menor para una determinada capacidad.

Para separar partículas de corrientes gaseosas, el separador típico es el ciclón, que consiste en un cilindro vertical con un fondo cónico, una entrada tangencial cerca de la parte superior y una salida para el polvo situada en el fondo del cono.

Los ciclones también se utilizan para la separación de sólidos a partir de líquidos, en algunas ocasiones espesadores y comúnmente clasificadores, que son llamados *hidrociclones* o *hidroclones*. Las partículas de sólidos grandes o pesadas se separan en la pared y son impulsadas hacia abajo y salen del ciclón como una suspensión o una pasta. En un hidroclón es poco probable que se tenga una buena eliminación de sólidos y una alta concentración de flujo inferior.

Los líquidos inmiscibles se separan industrialmente en *decantadores centrífugos*, la fuerza de separación es mayor que la de la gravedad. Los principales tipos de decantadores centrífugos son tubulares y de discos. En la centrífuga tubular, el recipiente es alto y estrecho, con un diámetro de 100 a 150 mm y gira a unas 15 000 rpm en una carcasa estacionaria. La centrífuga de discos es altamente efectiva para algunas separaciones de líquido-líquido; un recipiente corto y

ancho de 200 a 500 mm de diámetro gira sobre un eje vertical, éste tiene un fondo plano y una tapa cónica.

Cuando el líquido de alimentación contiene mayor porcentaje de sólidos, es preciso que exista un dispositivo para la descarga automática de los mismos. Esta centrífuga de discos está modificada porque contiene un doble recipiente cónico. En la periferia del recipiente en su diámetro máximo hay una serie de pequeños orificios o boquillas con un diámetro de 3 mm aproximadamente; los sólidos salen de forma continua por las boquillas junto con una cantidad considerable de líquido. A esta centrífuga se le conoce como *centrífuga de boquillas de descarga*.

Los *separadores de lodos* se usan para separar una suspensión de alimentación en una fracción de líquido claro y un lodo pesado seco, para esto se desplaza el líquido de manera mecánica, y los sólidos sedimentados son drenados mientras se encuentra todavía bajo la acción de la fuerza centrífuga.

En los *clasificadores centrífugos*, las partículas sólidas se separan de acuerdo con el tamaño, la forma o la gravedad específica de éstas; la fuerza de separación en un clasificador centrífugo es del orden de 600 veces la fuerza de gravedad, lo que permite separaciones nítidas de partículas de 1 μm de diámetro o menos, también estos equipos clasifican partículas mucho más gruesas que éstas.

1.2.7 Aplicación de polielectrolitos¹³

Se llaman polielectrolitos a polímeros con grupos funcionales ionizables a lo largo de su cadena, que normalmente presentan propiedades en disolución muy diferentes de aquellas que poseen los polímeros con grupos no ionizables. Algunos de ellos son: el poliacrílico y copolímeros hidrolizados del anhídrido maleico, polibases (polivinil amina y poli 4-vinil piridina), polifosfatos, ácidos nucleicos y proteínas.

Cuando son solubles en disolventes no ionizables, los polielectrolitos se comportan de una forma completamente normal, pero en disolución acuosa se ionizan, dando lugar a tres consecuencias importantes:

- 1) La repulsión mutua de sus cargas de lugar a expansiones de la cadena muy superiores a las que resultan de los cambios que tienen lugar al pasar de disolventes buenos a malos con los polímeros ordinarios. El tamaño del ovillo al azar del polielectrolito, es una función de las concentraciones del polímero y de la sal añadida, puesto que ambas influyen en el grado de ionización.
- 2) La ionización de los grupos del polielectrolito conduce a diferentes efectos poco corrientes en presencia de sal añadida. La intensidad de la luz dispersada disminuye a causa de la ordenación de las moléculas en disolución, mientras que el comportamiento de la presión osmótica y la

¹³ Billmeyer F. W., *Ciencia de los polímeros* Ed. Reverté S.A, ISBN 8429170480, España, (1978).

ultracentrifugación vienen determinadas por la carga total de la molécula (efecto Donan).

- 3) Las cargas iónicas unidas a las cadenas crean regiones de densidad local de carga elevada que afectan a los coeficientes de actividad y a las propiedades de los iones pequeños en estas zonas. Aunque los distintos fenómenos no se pueden desglosar completamente, los efectos de la expansión de la cadena son de interés primordial para el peso y tamaño molecular.

Aquellas propiedades que dependen del tamaño de la cadena, tales como la viscosidad y la dependencia angular de la luz dispersada, son fuertemente afectadas por la expansión de la cadena. La viscosidad puede aumentar marcadamente aunque la concentración del polímero disminuya como consecuencia del incremento del grado de ionización del mismo. Cuando se alcanzan extensiones muy elevadas de la cadena (hasta la mitad de la longitud de cadena completamente extendida) el efecto se invierte, pero no desaparece a disolución infinita. Por otra parte, la adición de electrólitos de bajo peso molecular (sales) a la disolución acuosa, incrementa la fuerza iónica de la disolución exterior al polímero en relación con la del interior, y también reduce el espesor de la capa de contraiones “ligados” alrededor de la cadena. Ambos efectos dan lugar a la contracción de la cadena. Con algunas precauciones, pueden medirse los pesos moleculares por dispersión de luz y ultracentrifugación de equilibrios, y pueden establecerse relaciones viscosidad intrínseca-peso molecular para polielectrolitos en presencia de sales añadidas.

A causa de la influencia de iones pequeños, las propiedades coligativas de los polielectrolitos en disolventes ionizables miden las actividades de los contraiones más bien que el peso molecular. Sin embargo, en presencia de sales adicionales, pueden medirse pesos moleculares de polielectrolitos de forma adecuada por osmometría de membrana, ya que los pequeños iones pueden equilibrarse a través de la misma.

1.3 Tecnología de membranas

Desde el desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas los procesos de membrana para el tratamiento del agua y de las aguas residuales han crecido rápidamente; lo que ha llevado a investigaciones a nivel internacional así como a una gran actividad comercial e industrial¹⁴. Este crecimiento se atribuye generalmente al incremento de la demanda de agua.

La principal fuerza impulsora del desarrollo industrial de las membranas ha sido la desalación para suministros municipales de agua potable.

Una *membrana semipermeable*, es una lámina fina de material capaz de separar sustancias en función de sus propiedades físicas y químicas, cuando se aplica una fuerza directora a través de la misma (Fig. 1.4).

¹⁴ American Water Works Association, Research Foundation. *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana*, Mc.Graw Hill, Primera traducción en español, España, (1998).

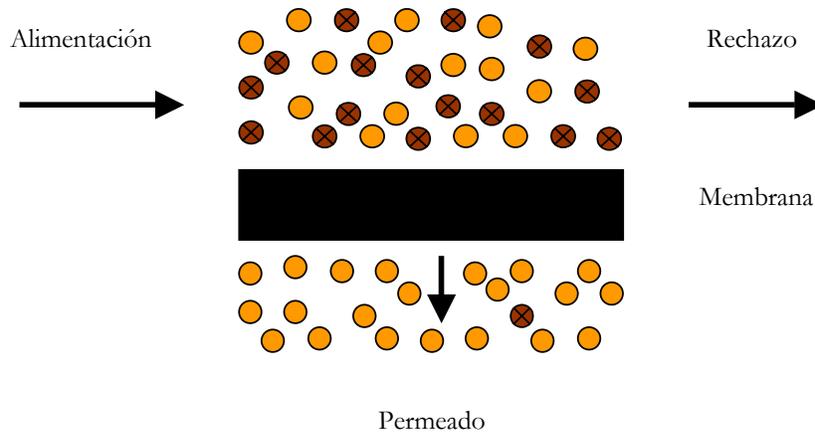


Fig. 1.4 Definición de membrana permselectiva

Los procesos de membrana utilizan la llamada filtración tangencial, en la que el flujo es tangente a la membrana, a diferencia de las técnicas clásicas de filtración que no hay corriente de rechazo. Un bombeo o una agitación adecuados deben dotar a la alimentación de una velocidad suficiente paralela a la superficie de la membrana, por lo que la velocidad tangencial es un parámetro de control para este tipo de procesos.

Algunas de las diferencias principales que distinguen la separación de membranas y la filtración convencional son:

- 1) El tamaño de las aperturas de los poros en la superficie de la membrana.
- 2) La separación tiene lugar en la superficie de la membrana.

- 3) El flujo de alimentación en la filtración de membrana se realiza a través de la cara de la membrana, comparando con el flujo normal (de final ciego) en un lecho granular de filtrado.

Una membrana es un material funcional, caracterizado por su estructura. Su rendimiento en términos de caudal y selectividad depende principalmente de la naturaleza de los elementos contenidos en las dos fases que separa y de la fuerza impulsora que se aplica.

La operación de una membrana puede definirse como una operación donde una corriente de alimentación se divide en dos: un permeado que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un rechazo o concentrado que contiene las especies que no la atraviesan. Las operaciones de la 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 objetivos de la separación por medio de membranas son básicamente:

- Concentración: el producto deseado está en una baja proporción y se desea extraer el disolvente que lo diluye y aumentar la concentración del soluto.
- Purificación: cuando se quiere extraer las impurezas de un disolvente de interés.
- Fraccionamiento: cuando la mezcla debe ser separada en dos o más componentes.

Entre las características principales de una membrana, descritas más adelante en el Apartado 1.3.6, se encuentran:

- Flujo: normalmente entendido como flujo volumétrico, es decir como caudal que atraviesa la membrana por unidad de área (Apartado 1.3.6 A).
- Selectividad: este factor cuantifica la capacidad de separación de la membrana, y se emplean normalmente los factores de:
 - a) Índice de retención o factor de rechazo, que se describe en el Apartado 1.3.6 B.
 - b) Factor de selectividad entre dos componentes A y B. Se calcula a partir de sus concentraciones o fracciones (molares o básicas) en el permeado (y_A, y_B) y en el alimento (x_A, x_B).

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (1.2)$$

- c) Corte de peso molecular o “*cut-off*”. Es una medida del tamaño molecular de aquellos compuestos que pueden o no atravesar una membrana.

1.3.1 Procesos de membranas

La clasificación de los procesos de membrana se muestra en la Tabla 1.3, tomando en cuenta los siguientes parámetros:

- fuerza directora
- mecanismo de separación
- estructura de membrana
- fases de contacto

Tabla 1.3 Procesos de membranas en el tratamiento de agua¹⁴

Proceso de membrana	Fuerza impulsora	Mecanismo de separación	Estructura de membrana	Fase*	
				1	2
Microfiltración	Presión	Cribado	Macroporos	L	L
Ultrafiltración	Presión	Cribado	Mesoporos	L	L
Nanofiltración	Presión	Cribado +(disolución/ difusión)	Microporos - densa	L	L
Osmosis inversa	Presión	Disolución /difusión + exclusión	Densa	L	L
Preevaporación	Actividad (presión parcial)	Disolución- difusión	Densa	L	G
Destilación de membrana	Actividad (temperatura)	Evaporación	Macroporos (membrana de gas)	L	L
Diálisis	Actividad (concentración)	Difusión	Mesoporos	L	L
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico	Intercambio iónico	L	L

* Fase 1 = alimentación
Fase 2 = permeado

L = líquido
G = gas

Según su fuerza impulsora, los procesos de membranas se pueden clasificar en:

Procesos a presión

En estos procesos, la fuerza actuante es una diferencia de presión a través de la membrana. Los procesos de membrana a presión son:

Ósmosis inversa (OI)

Es una operación de membrana en la que por medio de una presión, el disolvente de una disolución se transfiere a través de una densa membrana fabricada expresamente para retener sales y compuestos de bajo peso molecular. Para producir agua “pura” de una disolución salina, debe aplicarse una presión que sea mayor a la presión osmótica de la disolución; de igual forma para obtener flujos económicamente viables, al menos debe de ejercerse el doble de la presión osmótica. Se aplican presiones de hasta 8 MPa.

Nanofiltración (NF)

También llamada ósmosis inversa a baja presión o ablandamiento por membranas, está diseñada para eliminar iones polivalentes (calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento. Últimamente la NF ha sido empleada para eliminar o separar la materia orgánica, aquí los iones monovalentes son rechazados por la membrana. La presión usada es menor a la de OI, normalmente de 0.5 a 1.5 MPa.

Ultrafiltración (UF)

En el tratamiento de aguas, la UF es una operación de clarificación y desinfección. Las membranas empleadas aquí son porosas y permiten sólo el

rechazo de solutos gruesos (macromoléculas). Debido a que los solutos de bajo peso molecular no son retenidos, la contrapresión osmótica puede ser despreciada y la presión de trabajo se mantiene baja (50 a 500 kPa).

Microfiltración (MF)

Una diferencia importante es el tamaño del poro de membrana, que para esta operación es de 0.1 μ m o mayores. Se aplica para la eliminación de partículas (clarificación), con presiones similares a la UF.

Procesos de gradiente de concentración

La fuerza impulsora para estas operaciones es la diferencia de actividad a través de la membrana. Se aplican a disoluciones o mezclas. Cuando se aplican a disoluciones es el disolvente el que se transmite a través de la membrana.

Pervaporación (PV)

Es una separación líquido/vapor en la que un líquido es vaporizado parcialmente a través de una membrana densa. La diferencia de actividad se mantiene creando un vacío parcial en el lado del permeado, de tal modo que la presión se mantiene por debajo de la presión de vapor de, al menos, un componente del líquido en contacto con la cara superior de una membrana densa.

Destilación por membrana (DM)

En este proceso se mantiene una diferencia de presión del aire entre el lado del agua debajo de la membrana y una pared fría. La diferencia de temperatura entre la alimentación y la pared fría permiten una diferencia de presión parcial.

Diálisis (DLA)

Se refiere a las operaciones en las que la fuerza directriz es una diferencia de concentración a través de la membrana. En este caso existe un paso selectivo de iones y de sustancias de bajo peso molecular mientras que los solutos coloidales mayores y de gran peso molecular quedan retenidos

Procesos de potencial eléctrico

Estos procesos se aplican a disoluciones en las que el soluto es el que se transfiere a través de la membrana. La fuerza motriz es una diferencia de potencial eléctrico en ausencia de una diferencia de presión a través de la membrana.

Electrodialisis (ED)

Es una operación por la cual los iones son dirigidos a través de membranas selectivas bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico. La aplicación más importante es la producción de agua potable a partir de aguas salobres.

1.3.2 Clasificación de membranas

Las membranas semipermeables se pueden clasificar de diferentes maneras, según su mecanismo de separación, su morfología, su geometría y por su naturaleza química.

Según su mecanismo de separación

Existen 3 mecanismos de separación que dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán eliminados o retenidos selectivamente por la membrana:

- Separación fundamentada en grandes diferencias de tamaño, incluye a MF, UF y DIA.
- Separación basada en la diferencia de solubilidad y difusividad de los materiales en la membrana (mecanismo de disolución-difusión), incluye a PV y OI.
- Separación fundada en las diferencias en las cargas de las especies a separar (efecto electroquímico) como en ED.

Las membranas utilizadas son: porosas (efecto criba), membranas no porosas o densas (mecanismo disolución-difusión) y membranas cargadas eléctricamente, es decir membranas de intercambio iónico (efecto electroquímico):

Membranas porosas. Presentan poros finos, teniendo en cuenta que los tamaños de poros son:

- Macroporos mayores de 50 nm
- Mesoporos en el rango de 2 a 50 nm
- Microporos menos de 2 nm

Las operaciones de MF, UF, NF y DIA utilizan membranas porosas; sin embargo, la NF puede clasificarse como una clase intermedia entre membranas porosas y no porosas, ya que los efectos de disolución-difusión e incluso los

electroquímicos tienen que ser introducidos en las ecuaciones de transferencias de masa.

Membranas no porosas, pueden considerarse como medios densos. La difusión de especies tiene lugar en el volumen libre que está presente entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana. Las membranas de PV y OI son de este tipo.

Membranas de intercambio iónico, éstas son de un tipo especial de membranas porosas, consisten en geles muy hinchados portadores de cargas positivas o negativas. Una membrana con cargas positivas fijadas (ejemplo: $-NR_3^+$) se denomina membrana de intercambio aniónico, mientras que una membrana de intercambio catiónico es aquella que posee cargas negativas (ejemplo: $-SO_3^-$). Según su estructura física. Existen dos tipos de membranas de intercambio iónico comercialmente disponibles¹⁵:

Heterogéneas. Constituidas por dos fases poliméricas diferentes; sus principales desventajas, son: que contienen canales de flujo excesivamente grandes, altas resistencias eléctricas en disoluciones salinas diluidas (lo cual ocasiona excesivos consumos específicos de energía) y baja resistencia mecánica en su estado altamente hinchado (lo que afecta muy negativamente a la vida media de las membranas y por lo tanto a los costes variables del proceso).

Homogéneas. Se encuentran comercialmente más disponibles, ya que los grupos intercambiadores de iones están distribuidos más uniformemente en la matriz polimérica.

¹⁵ Ochoa J. R., *Electrosíntesis y Electrodialísis. Fundamentos, Aplicaciones Tecnológicas y Tendencias*, Mc. Graw Hill/ Iberdrola/Ente vAsco de la Energía, España, (1996).

Según su morfología

En las operaciones de membrana conducidas por presión e incremento de concentración, el flujo del permeado es inversamente proporcional al espesor de la membrana. El desarrollo de las membranas anisotrópicas ha permitido su introducción en las aplicaciones industriales; estas membranas constan de una capa muy fina (llamada película o capa activa), soportada por otra capa subyacente más espesa y más porosa (capa soporte). Las membranas anisotrópicas pueden ser:

- *Membranas anisotrópicas asimétricas integrales*. Están preparadas en base a un mismo material.
- *Membranas compuestas (composite)*, donde la capa superior y la subcapa son de materiales diferentes.

Según su geometría

En general, pueden ser de dos formas: plana y cilíndrica. Dependiendo de las dimensiones, pueden distinguirse los siguientes tipos de membranas cilíndricas:

- Membranas tubulares con diámetro interno mayor a 3 mm.
- Membranas tubulares de fibra hueca con diámetro interno menor de 3 mm. Éstas son las membranas tubulares más pequeñas disponibles, con diámetros exteriores entre 80 y 500 μm , se utilizan en OI y hemodiálisis.

Por su naturaleza química

Las membranas sintéticas pueden realizarse de diferentes materiales: orgánicos (polímeros) o inorgánicos (metales, cerámica, vidrio, etc.)

- *Membranas orgánicas.* Básicamente se pueden usar todos los polímeros, pero por necesidades del proceso y vida de la membrana, sólo se utiliza en la práctica un número limitado; los más usados son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos tienen bajo coste, poca tendencia a la absorción y se utilizan no sólo en todos los procesos de presión, sino también en hemodiálisis. Las membranas de ésteres de la celulosa (di y triacetato) tienen la ventaja de ser relativamente resistentes al cloro, a pesar de su sensibilidad a los ácidos, a la hidrólisis alcalina, a la temperatura y a la degradación biológica. Otras membranas hidrófilas son las realizadas con poliamidas aromáticas, ya que tienen la propiedad de mayor selectividad y una mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica.
- *Membranas inorgánicas.* Las materias inorgánicas generalmente poseen mayor estabilidad química, mecánica y térmica en comparación con los polímeros orgánicos, sin embargo, tienen como desventaja que son muy frágiles y más caras que las membranas orgánicas. Las membranas cerámicas representan el tipo principal de membranas inorgánicas; los materiales cerámicos usados son: óxidos, nitruros o carburos de metales, como: aluminio, zirconio y titanio.

1.3.3 Ventajas e inconvenientes de la tecnología de membranas ¹⁶

Entre las ventajas que ofrece la operación de separación con membranas, frente a otras más convencionales se pueden citar las siguientes:

- La separación puede llevarse a cabo de forma continua, y tiene lugar sin acumulación de productos dentro de la membrana. Las membranas están adaptadas para funcionar continuamente a diferencia del resto de operaciones de filtración.
- El consumo energético suele ser más bajo. La separación tiene lugar a temperatura ambiente sin cambio de fase, lo que ofrece una ventaja energética.
- Se puede combinar e instalar fácilmente con otros procesos.
- La separación puede ser llevada a cabo bajo condiciones no agresivas para los productos (principalmente en la industria farmacéutica o alimentaria).
- El paso a escala mayor no presenta grandes problemas.
- La separación no necesita prácticamente la adición de productos químicos, lo que da ventajas a la calidad del producto y deja menos residuos contaminantes.

Sin embargo tiene inconvenientes como:

- El fenómeno de la polarización por concentración y el ensuciamiento de las membranas.
- Baja vida de la membrana.

¹⁶ Gonzalez J.M., Lora J., et.al., *Apuntes de Operaciones Básicas. Operaciones con fluidos y Operaciones sólido-fluido*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España (1998).

1.3.4 Aplicaciones de las membranas¹⁴

Inicialmente las membranas fueron aplicadas en situaciones especializadas como la desalación de agua de mar a finales de los años 60. Desde entonces, la tecnología de membranas ha crecido, y la purificación del agua es uno de los segmentos principales del mercado de membranas. Sin embargo, existen otras áreas donde se emplean las membranas como el tratamiento de efluentes, bioreactores, recuperación de metales, recuperación de disolventes y recuperación de pinturas. El dinámico crecimiento de las aplicaciones de la tecnología de membranas ha sido dirigido por fuerzas comerciales y ambientales. Los procesos de membrana no requieren generalmente la adición de productos químicos agresivos, pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son especialmente eficientes, características que los convierten en económicos y ambientalmente atractivos.

Las operaciones de membranas se aplican en el tratamiento de efluentes industriales como resultado de unas regulaciones más restrictivas, por razones económicas, las aplicaciones están todavía limitadas generalmente a los casos donde los contaminantes y/o agua pueden recuperarse para reciclado y recuperación.

1.3.5 Módulos¹⁴

Los módulos son la unidad de operación en la que se disponen las membranas para su utilización práctica. Dicho dispositivo consta de las membranas, las

estructuras de soporte de la presión, las conexiones de entrada de alimentación y de salida de concentrado y de los puntos de salida del permeado.

Tiene tres objetivos:

- Asegurar a nivel de membrana una circulación suficiente del fluido que va a ser tratado para limitar los fenómenos de polarización por concentración y depósito de partículas.
- Producir una unidad compacta.
- Evitar cualquier fuga entre los compartimientos de alimentación y permeado.

El módulo debe de cumplir con requerimientos como:

- Facilidad de limpieza.
- Facilidad de ensamblaje y desmontaje.
- Pequeño volumen a montar (elevada compacidad).

Los principales tipos de módulos que se encuentran en el mercado son:

Placa y Bastidor. Estos módulos están hechos de membranas de cara plana y placas de soporte, su diseño deriva de los filtros prensa. La alimentación circula entre las membranas de dos placas adyacentes. Las unidades pueden desmontarse fácilmente para ganar accesibilidad para la limpieza o cambio manual de las membranas (Fig.1.5 a).

Arrollamiento espiral. Una envolvente de dos membranas planas encerrando una hoja flexible porosa (colector de permeado) está sellada por tres de sus bordes. El borde abierto está conectado y enrollado sobre un tubo perforado que

transporta el permeado. Varios son ensamblados y separados uno de otro por un espaciador del lado de la alimentación, éste no sólo mantiene abierto un canal de flujo para alimentación, sino que también realiza turbulencias y reduce así la polarización por concentración, el espaciador puede ser una malla o un separador corrugado; la alimentación fluye paralela al eje del tubo o permeado (Fig.1.5 b).

Tubular. Es la configuración más simple en que la membrana se moldea sobre la pared interior de un tubo soporte poroso. Estos tubos tienen diámetros interiores que están entre los 6 y 40 mm. Las membranas inorgánicas pueden disponerse sobre soportes cerámicos multicanales conteniendo hasta 19 unidades de flujo paralelo. Estos módulos no necesitan una prefiltración fina de alimentación y son de fácil limpieza. Su principal desventaja es que tiene una baja densidad de compactado, y de esta manera incrementa el coste de inversión (Fig.1.5 c).

Fibra hueca. Están constituidos por un haz de millones de tubos capilares del tamaño de un cabello humano, huecos interiormente. Las fibras huecas van empaquetadas en un tubo cilíndrico de un material plástico de alta resistencia como el poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV), que constituye la carcasa protectora que permite la circulación de la disolución. Las fibras se colocan paralelas alrededor del tubo central. El flujo de alimentación tiene lugar por dentro de las fibras (configuración de dentro) o bien por afuera de las fibras (configuración exterior- interior). En el primer caso, el haz se corta de tal forma que los extremos de las fibras aparecen abiertos, mientras que en el segundo caso, las fibras se sellan y se hermetizan sólo por un solo lado (Fig.1.5 d).

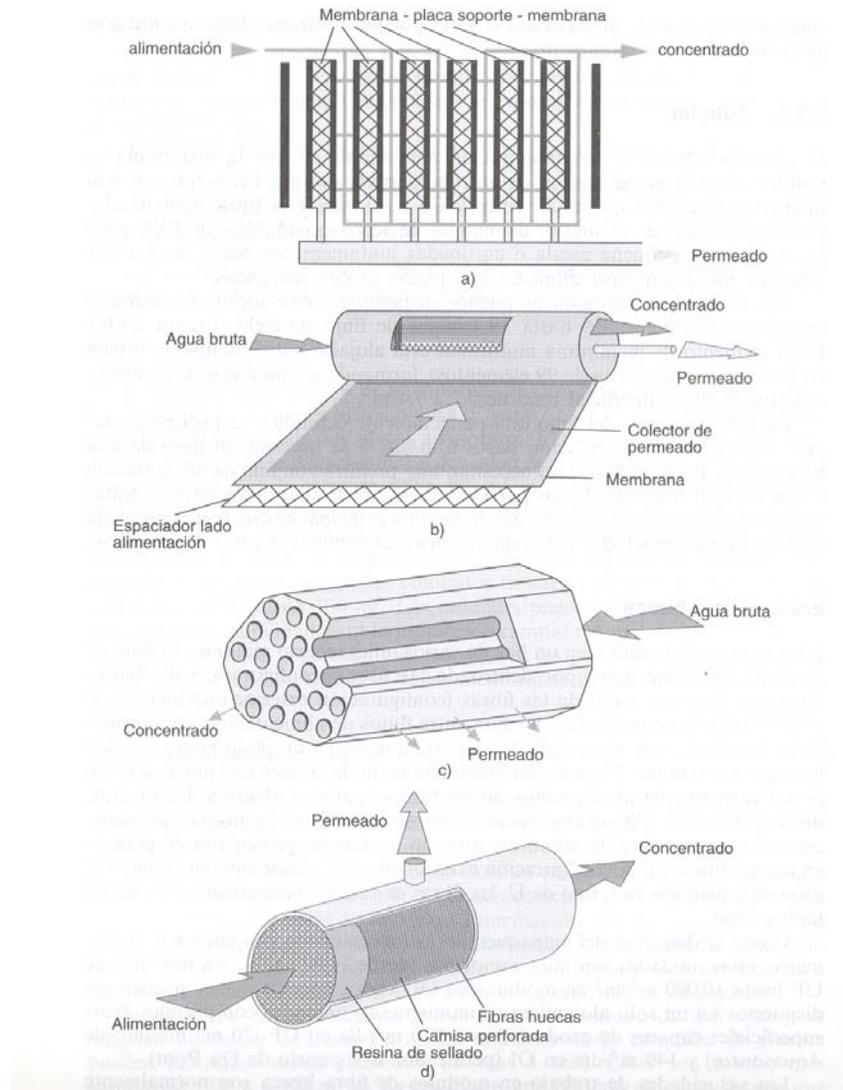


Fig. 1.5 Tipos de Módulos, a) Placa y Bastidor, b) Módulo espiral, c) Módulo Tubular y d) Fibra Hueca ¹⁴

1.3.6 Características de las membranas

Las membranas deben de reunir una serie de características, tales como: permeabilidad, selectividad y estabilidad.

A) Permeabilidad¹⁷

La permeabilidad se refiere a la transferencia o al paso del líquido a través de la membrana. El parámetro de medición de la permeabilidad es J_v , que es el caudal de permeado obtenido por unidad de área de la membrana.

Durante el proceso de separación con membranas se puede observar un comportamiento característico en función del tiempo de la *densidad de flujo volumétrica o de permeado* (J_v). Este comportamiento (Fig. 1.6), está influenciado por dos factores: el primero es el ensuciamiento el cual es un factor reversible que presenta la membrana por el uso, en donde se puede recuperar casi el 100%, aplicando métodos adecuados de limpieza; y el segundo es el tiempo de vida media de la membrana, un factor irreversible, que se ve afectado por el desgaste de la membrana con el tiempo, imposible de recuperar.

$$J_v = \frac{Q_p}{A} \quad (1.3)$$

¹⁷ Mendoza J A., *Aplicación de la Ultrafiltración al Tratamiento de las Aguas Residuales de Apelambrado en una Industria de Curtidos. Análisis y Selección del Protocolo de Limpieza de las Membranas*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Valencia, España, (2000).

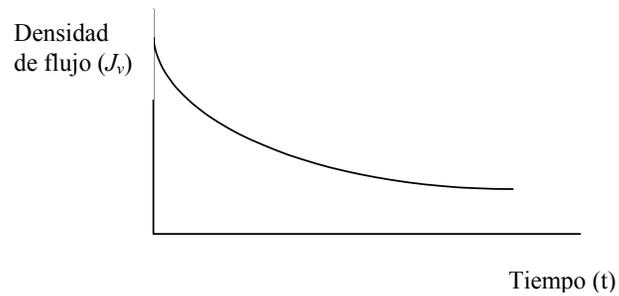


Fig. 1.6 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo¹⁷

La permeabilidad depende de varios factores como son:

- Espesor de la membrana. La disminución del espesor de la membrana debe conjugarse con un tamaño de poro adecuado para rechazar un elevado porcentaje, y con una resistencia adecuada para soportar las presiones de funcionamiento. Cuanto menor es el espesor de la membrana, mayor es su permeabilidad.
- Dimensión de los poros y distribución de los mismos en la superficie de la membrana.
- Condiciones hidrodinámicas (velocidad de flujo de alimento).
- Polarización por concentración, que hace que disminuya el caudal de agua a través de la membrana [Apartado 1.3.7]

B) Selectividad

La selectividad indica el porcentaje de sales rechazado por una membrana. Las membranas no son ideales, por lo que hay que considerar una fracción de soluto que pasa a través de ellas. La selectividad se mide a partir del *índice de retención o rechazo* (R)¹⁷:

$$R(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \cdot 100 \quad (1.4)$$

donde: C_a es la concentración en la alimentación del soluto a separar (g/L).

C_p es la concentración en el permeado del soluto a separar (g/L).

Peso molecular de corte

Este es el peso molecular mínimo para el cual la retención obtenida es de al menos un 90%, éste es un valor promedio e indica la distribución de tamaños de poro en la capa selectiva de la membrana. Los pesos moleculares de corte se expresan en Daltons, siendo 1 Dalton el peso atómico del hidrógeno; los pesos moleculares de corte de las membranas de UF están comprendidos entre 1 000 y 300 000 Dalton.

C) Estabilidad¹⁸

La membrana debe de tener *estabilidad química* con el pH y agentes químicos (principalmente tener resistencia a la acción oxidante del cloro). También debe tener *estabilidad térmica*, es decir, debe resistir la temperatura dentro de los límites de operación de cada membrana, y por ultimo debe tener una *estabilidad mecánica* ya que debe ser capaz de resistir presiones a las que se va a someter la disolución.

D) Factor de reducción de volumen (FRV)¹⁹

Es la relación entre el caudal de la alimentación y el caudal de rechazo (o concentrado). Para un proceso continuo se define como:

$$FRV_{continuo} = \frac{Q_A}{Q_R} \quad (1.5)$$

Y para un proceso por lotes es:

$$FRV_{lotes} = \frac{V_A}{V_R} \quad (1.6)$$

¹⁸ Lora J., Sancho M., Soriano E., *Desalación de Aguas*, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Ref. 2002.162, España, (2002).

¹⁹ Alcaina I, Sancho M., et.al., *Practicas de Laboratorio Experimentación en Plantas Piloto*, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Ref. 2001.142, España. (2002).

E) Recuperación

La *recuperación o conversión* se define usualmente como el porcentaje de flujo de alimentación que se procesa y se obtiene como producto. Los sistemas de OI, NF, UF y MF comparten el mismo objetivo al maximizar la recuperación para que los compuestos que se quieren separar queden en un volumen tan pequeño como sea posible. Cuando la recuperación crece, la concentración de sustancias a separar en la corriente de concentrado aumenta, bajando la pureza del permeado; por lo tanto el objetivo es minimizar los volúmenes de concentrado y obtener al mismo tiempo un permeado con el grado de pureza deseado.

El índice de recuperación o conversión es la relación entre el caudal de permeado y el caudal de alimento:

$$Y(\%) = \frac{Q_p}{Q_a} \cdot 100 \quad (1.7)$$

1.3.7 Fenómeno de polarización por concentración¹⁷

La concentración de solutos retenidos por la membrana aumenta conforme nos aproximamos a su superficie. Debido al poder selectivo de ésta. Esta forma en la capa límite junto a la superficie de la membrana se generará un flujo difusivo contrario al flujo de alimento (flujo convectivo), estableciéndose después de un periodo de tiempo las condiciones de estado estacionarios. A este fenómeno de aumento de concentración se le conoce con el nombre de *polarización por concentración*

El flujo convectivo de soluto hacia la superficie de la membrana se verá compensado por el flujo de soluto a través de la membrana más el flujo difusivo desde la superficie de la membrana, en sentido contrario el flujo convectivo.

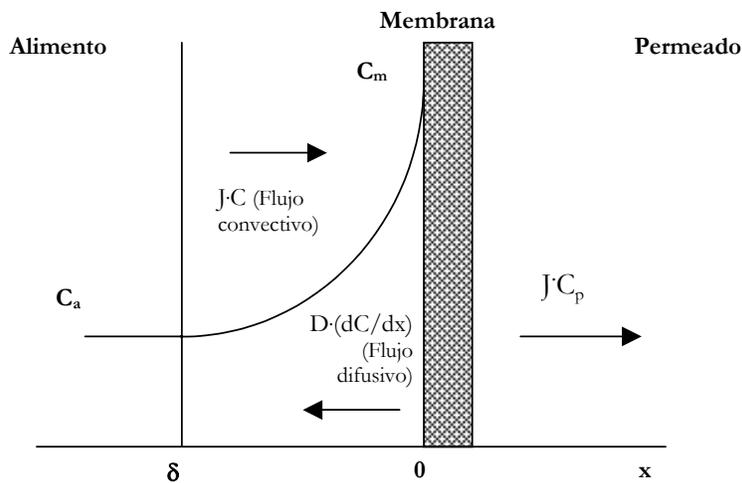


Fig. 1.7 Esquema de flujos considerados en el fenómeno de polarización

En las regiones alejadas de la membrana se puede suponer que, debido a la mezcla producida por la turbulencia, la concentración de soluto en la alimentación es uniforme. Cerca de la superficie de la membrana se forma una capa límite, de espesor δ , donde la concentración aumenta desde la concentración en el seno del fluido, C_a , tendiendo a un valor máximo en la superficie de la membrana, C_m .

Las condiciones de estado estacionario se alcanzan cuando el transporte convectivo de soluto a la membrana es igual del flujo de permeado más el transporte difusivo del soluto.

$$J \cdot c + D \cdot \frac{dc}{dx} = J \cdot c_p \quad (1.8)$$

por lo que la ecuación básica para representar el fenómeno de polarización por concentración es:

$$\frac{c_m}{c_a} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (1.9)$$

donde k es el coeficiente de transferencia de masa (el cociente entre el coeficiente de difusión D del soluto en el disolvente y el espesor de la capa límite δ).

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (1.10)$$

El fenómeno de polarización aunque no se puede evitar, se puede reducir aplicando¹⁷:

- Un aumento de la turbulencia para mantener la capa límite lo más delgada posible, ya que el espesor de la capa depende de la agitación y de la velocidad tangencial del agua de alimentación.

- Un ajuste del caudal a procesar y limitando la recuperación. La mayoría de los suministradores de membranas recomiendan una tasa mínima de caudal de alimentación y una máxima tasa de recuperación para disminuir los efectos de la polarización por concentración.

En resumen las consecuencias de la polarización por concentración, son:

- Menor retención de solutos de bajo peso molecular. Debido al incremento de la concentración de soluto en la superficie de la membrana, la retención observada será menor que la retención real intrínseca.
- Formación de capa gel. En el caso de determinados solutos macromoleculares la concentración no aumenta indefinidamente sino que se alcanza una concentración máxima determinada (concentración de gel)
- Menor densidad de flujo de permeado. La densidad de flujo es proporcional a la fuerza impulsora, donde la constante de proporcionalidad puede ser considerada como la inversa de la suma de todas las resistencias. El fenómeno de polarización aumenta de forma muy importante la resistencia total.
- Posibles precipitaciones de sales en el caso de OI

1.3.8 Pretratamiento¹⁴

Las operaciones de membrana requieren algunas medidas de pretratamiento del agua de alimentación aguas arriba del proceso. El pretratamiento es específico de la alimentación y depende de la calidad de ésta. Es la primera etapa para

controlar el ensuciamiento de la membrana, la precipitación de sales y la degradación de las membranas.

En forma simple el pretratamiento implica microfiltrado sin adición de productos químicos. Sin embargo, cuando se trata de agua superficial el procedimiento puede ser más complejo y comprende: ajuste de pH, cloración, adición de coagulantes (por ejemplo, alúmina, polielectrolitos), sedimentación, clarificación, dechloración (por ejemplo, adición de bisulfito sódico), adsorción en carbón activo, adición de agentes complejos (por ejemplo, EDTA, SHMP), ajuste de pH y refino final.

Los factores más importantes dentro del pretratamiento son:

- Material de fabricación de membranas (celulósicas asimétricas o membranas no celulósicas, de film fino o membranas compuestas amídicas)
- Configuración de módulo (enrollado en espiral, fibra fina hueca, tubular)
- Calidad del agua de alimentación
- Relación de recuperación
- Calidad final del agua.

Los niveles de turbidez estipulados por los fabricantes de membranas se alcanzan normalmente por las técnicas convencionales de clarificación, como coagulación seguida de sedimentación y filtración en arena.

Los procesos de pretratamiento se usan para controlar las incrustaciones y para proteger los elementos de membrana. El ensuciamiento causado por materiales

tales como coloides en las membranas reduce su productividad. La incrustación está producida por la precipitación de sales en el interior de la membrana a causa de la concentración de la corriente de alimentación.

Pretratamiento avanzado. Se define como una unidad o conjunto de operaciones que precede al control de incrustación y microfiltración estática, algunos ejemplos son la coagulación, la oxidación seguida de filtración en arena verde, recarga de agua subterránea, microfiltración continua, y filtración en carbono granular activado.

En el caso de UF, la necesidad de pretratamiento se incrementa a medida que disminuya la sección del canal de flujo de la membrana. Afortunadamente, debido a la estabilidad química e hidráulica de los materiales de la membrana de UF no se aplican pretratamientos como el ajuste de pH o niveles de concentración de cloro. En algunas ocasiones, puede ser necesario ajustar el pH para disminuir la solubilidad de un soluto en la alimentación con el fin de aumentar su filtrabilidad, aunque rara vez es usado.

1.3.9 Nanofiltración y Ósmosis inversa¹⁴

La OI y NF se seleccionan en base a su costo y calidad, teniendo el costo una significación principal. En un sistema convencional de tratamiento por NF, cualquier corriente de agua bruta que es utilizada como corriente de alimentación para un proceso de membrana debe comprender un pretratamiento convencional, que debe incluir adición de ácido o anti-incrustante para evitar la precipitación de sales durante la filtración de las

membranas. La filtración por membrana es el paso del agua pretratada a través de una membrana activa de OI o NF.

A) Características principales

La OI es capaz de rechazar contaminantes o partículas, con diámetros tan pequeños como 0.0001 μm , mientras que la NF rechazar contaminantes de 0.001 μm . Ambas caras pueden describirse como procesos de difusión controlada, donde la transferencia de iones a través de las membranas está controlada por disolución-difusión, aparte de también considerarse al cribado como su mecanismo de filtración. Además estos procesos pueden realizar la eliminación de sales, dureza, patógenos, turbidez, desinfección de subproductos precursores, compuestos orgánicos sintéticos, pesticidas y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy en día.

La turbidez, dureza y color son contaminantes que pueden ser retirados por OI y NF. Una membrana de OI de alta presión debe ser mucho más densa que una membrana de OI de baja presión para alcanzar la misma concentración de sólidos disueltos o sal en el permeado. La NF se desarrolló fundamentalmente como un proceso de ablandamiento por membranas que también controla precursores de subproductos precursores, normalmente la NF eliminará del 60% al 80% de la dureza total, más del 90% de color y virtualmente toda la turbidez a causa del ensuciamiento; si las partículas que producen la turbidez no son retenidas en el pretratamiento, cegarán o ensuciarán la membrana y harán antieconómico el proceso. Algunos contaminantes como los pesticidas se pueden eliminar con OI o NF bajo ciertas condiciones de trabajo. Estos procesos son capaces de rechazar todo los virus, bacterias, quistes y otros

organismos patógenos, pero raramente son utilizadas para la eliminación de agentes patógenos biológicos, la OI y la NF rechazarán todo lo que esté fuera del límite del tamaño iónico; lo que proporciona la eliminación de color y ablandamiento o control de subproductos precursores.

Las superficies activas de las membranas de OI y NF pueden estar fabricadas por AC, derivados de éster, poliamidas, derivados poliamídicos y otras combinaciones de polímeros orgánicos. Las membranas de AC son más hidrofílicas que las membranas de PA y menos propicias a ensuciarse durante el trabajo. Las membranas de difusión controlada, como las de OI y NF, necesitan ser selectivas, permeables, mecánicamente estables y resistentes a los cambios químicos y de temperatura.

B) Aplicaciones de la Nanofiltración

La NF es principalmente aplicada para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como micro contaminantes e iones multivalentes. Las membranas de NF retienen moderadamente las sales univalentes.

Industria azucarera

Las membranas de NF son usadas en forma rutinaria para pre-concentrar azúcar y clarificar efluentes de azúcar en la industria azucarera. Se utiliza en procesos donde la concentración por calor son indeseables o ineficientes. Las membranas de NF separan consistentemente los azúcares de un peso molecular específico y remueven 60% del agua, concentrando el azúcar alimentada en un jugo de 12 a 30 ° Brix, que es una escala que mide el peso del agua en disolución.

Industria de láctea

Algunas de las aplicaciones más exitosas de las membranas están en la industria láctea donde la producción de suero, producto secundario de la producción de queso, crea contaminación y problemas de disposición. Aunque el suero contiene proteína de alta calidad y de lactosa, la razón tan alta de lactosa a proteínas y su bajo contenido en sólidos la hace indeseable. En las fábricas modernas de queso, la NF convierte el suero líquido del queso en proteína en polvo, concentrado de lactosa y agua de reuso.

Por lo regular se utiliza una UF para rechazar y concentrar la fracción proteica de donde se produce el polvo. El permeado de la UF que contiene la lactosa y sales es el que pasa al proceso de NF para así concentrar la lactosa.

Industria textil

La industria textil usa valiosos tintes, que son claramente visibles si se descargan en las vías de agua públicas. Además estos tintes son precursores de los trihalometanos (THM) que tienen propiedades cancerígenas. Así su disposición crea un ambiente antiestético y además un problema ambiental de agua residual. Al mismo tiempo, la industria textil continuamente busca la conservación del agua y se beneficia económicamente de la recuperación de tintes. Las membranas de NF pueden realizar todas estas tareas. Primero, los tintes textiles son rechazados, recuperados y vueltos a usar. Segundo, se evita la contaminación de efluentes de agua y tercero, se produce agua de reuso.

Tratamiento de agua potable

Las membranas de NF previenen el paso de sólo una porción del total de sólidos disueltos (TSD) (principalmente iones divalentes) y eliminan la mayor parte de la materia orgánica disuelta presente en las aguas naturales.

Las membranas de NF comúnmente se usan en aplicaciones municipales para:

- Desalinización de aguas salobres.
- Eliminación de sustancias orgánicas y precursores de trihalometanos (THM) de las aguas superficiales.

Al tener poros de menor diámetro, pueden retener sustancias orgánicas, así como moléculas medianas y grandes presentes en el agua, sin necesidad de añadir productos químicos. El tener poros más pequeños provoca que se necesite de una mayor presión para hacer pasar el agua limpia a través de la membrana, lo que se traduce en mayores requerimientos de energía.

Otras aplicaciones de la NF son:

- La eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas.
- La eliminación de metales pesados de las aguas residuales.
- Reciclaje de aguas residuales en lavanderías.
- Ablandamiento del agua.
- Eliminación de nitratos.

C) Aplicaciones de la Osmosis inversa

La ósmosis inversa es una técnica que es básicamente aplicada en la preparación de agua potable. El proceso de la preparación de agua potable a partir de agua de mar es comúnmente conocido. Aparte de esto, la ósmosis inversa se aplica para la producción de agua ultrapura y de agua de abastecimiento de calderas. También se aplica en la industria de la alimentación (concentración de zumos de frutas, azúcar y café), en la industria de galvanizados (concentración de aguas residuales) y en la industria láctea (concentración de leche para la producción de queso).

*Desalación*¹⁸

La desalación es cualquier tratamiento de aguas superficiales subterráneas, salobres o de mar y residuales que permite reducir los sólidos totales disueltos por medios térmicos (evaporación) o tecnologías de membranas (OI, NF y ED). El agua a tratar en forma de disolución concentrada se convierte en agua dulce al pasar a través de una membrana semipermeable, mediante la aplicación de una cierta presión. La OI se ha utilizado para desalar agua salobre y agua de mar, cuyo su principal atractivo es su bajo consumo de energía.

Reducción de contenido de nitratos

La membrana de OI con un alto porcentaje de rechazo del ión nitrato permite obtener agua con un bajo contenido de estos iones que suelen estar presentes en concentraciones altas en las aguas subterráneas (acuíferos) cerca de zonas agrícolas.

Producción de agua desmineralizada

La aparición de membranas de OI de baja presión como complemento al procedimiento de intercambio iónico, favorece económicamente la desmineralización del agua que tradicionalmente solo se ha realizado por medio de intercambio iónico.

Tratamiento de efluentes industriales

Como tratamiento a efluentes industriales la OI tiene por objetivos: concentrar la contaminación en un volumen reducido, recuperar productos de elevado valor económico y la reutilización del agua.

Industria alimentaria

Entre sus principales aplicaciones en este sector, tenemos: la concentración de zumos de frutas, estabilización de vinos, concentración de leche y lactosuero, y preparación de bebidas carbónicas.

En resumen, las aplicaciones de la ósmosis inversa son:

- Ablandamiento del agua.
- Producción de agua potable.
- Producción de agua procesada.
- Producción de agua ultrapura (industrias electrónicas).
- Concentración de solventes moleculares para industrias alimentarias y lácteas.

1.4 Microfiltración ¹⁴

La microfiltración (MF) es la más antigua de las tecnologías de membranas actuadas por presión. Los primeros microfiltros fueron los del tipo de filtro en profundidad [filtración convencional Apartado 1.2.6], utilizados principalmente para propósitos de laboratorio e industriales. En la filtración convencional, las partículas y microorganismos son atrapados en el interior de la estructura interna del microfiltro, después de la colmatación de las partículas los microfiltros se cambian. A diferencia de la filtración convencional, las membranas de MF consiguen la eliminación absoluta de los contaminantes de una corriente de alimentación por un proceso de separación basado en la retención de contaminantes sobre una superficie de membrana.

1.4.1 Características principales

La MF tiene un tamaño de poro desde 0.05 a 5 μm . A consecuencia de su gran tamaño de poro, se utiliza primeramente para la eliminación de partículas y microbios y se puede operar bajo condiciones de presión bajas. Sin embargo, la MF no elimina contaminantes basados estrictamente en el tamaño del poro de membrana; una capa de torta, que consiste en los materiales presentes en el agua de alimentación, puede formarse sobre la superficie de la membrana y suministrar capacidades adicionales de eliminación.

Estas membranas de microfiltración retienen todas las bacterias. Parte de la contaminación viral es atrapada en el proceso, a pesar de que los virus son más

pequeños que los poros de la membrana de microfiltración. Esto es porque los virus se pueden acoplar a las bacterias.

En las membranas y sistemas de diseño de MF, los fabricantes han logrado tratar puntos de turbidez de hasta 200 NTU sin usar recirculación.

1.4.2 Aplicaciones de la microfiltración

La MF es un proceso que solo protege contra ensuciamiento o evita que materiales en la fase sólida entren en el tratamiento de agua por procesos de membrana.

Una de las aplicaciones principales de la MF es la *eliminación de turbidez* del agua. El uso más amplio de la MF se debe a los requerimientos más restrictivos para una mejor *eliminación de partículas y microorganismos* de los suministros del agua potable, en algunos casos antes de la MF (como pretratamiento a ésta) se añaden productos químicos durante la producción del agua del proceso, o también se utilizan los procesos de coagulación o adsorción.

La *eliminación de materia orgánica natural o sintética*, en su operación normal, la MF elimina una mínima o ninguna cantidad de materia orgánica, sin embargo cuando se aplica como pretratamiento, pueden realizarse eliminaciones incrementadas de materia orgánica así como un atraso en el ensuciamiento de membrana

La MF se usa también, como *pretratamiento* a cualquier otro tipo de proceso de membranas, como OI, NF o UF, para evitar el ensuciamiento inmediato de estas membranas. Otras aplicaciones incluyen la *deshidratación de los lodos* y la *eliminación de materia coloidal* en corrientes de rechazo antes del tratamiento.

En general, algunos ejemplos de aplicaciones de la microfiltración son:

- Esterilización por frío de bebidas y productos farmacéuticos.
- Aclaramiento de zumos de frutas, vinos y cerveza.
- Separación de bacterias del agua (tratamiento biológico de aguas residuales).
- Tratamiento de efluentes.
- Separación de emulsiones de agua y aceite.
- Pre-tratamiento del agua para ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.
- Separación sólido-líquido para farmacias e industrias alimentarias.

1.5 Ultrafiltración ¹⁴

El término técnico ultrafiltración (UF), fue primeramente introducido en Europa en 1907 por Bechhold para describir la filtración de partículas que eran tan pequeñas que sólo podían ser vistas con el microscopio. En los años 70 fue cuando se desarrolla la membrana asimétrica de acetato de celulosa (AC). La ultrafiltración llegó a ser reconocida, entonces, como una técnica nueva y eficiente de separación en la industria y en el tratamiento de las aguas residuales.

Se desarrolló también la membrana de película fina compuesta la cual consiste en una capa muy fina, densa y permselectiva que cubre una base soporte de la membrana ultraporosa, la cual actúa como ultrafiltro.

La Sociedad Europea de la Ciencia y Tecnología de Membranas (ESMST, 1986) define la Ultrafiltración (UF) como aquella operación de membranas bajo presión mediante la que es posible fraccionar componentes de una mezcla líquida de acuerdo con su tamaño y forma. Es una operación unitaria en la que se produce un transporte selectivo a través de la membrana siendo la presión la fuerza impulsora del transporte. La separación se efectúa fundamentalmente por tamaño y forma, pero existen otros factores importantes tales como la carga eléctrica o la naturaleza química de las moléculas y las membranas.

La ESMST, señala al respecto un límite inferior de 500 Daltons cuando se define en función del peso molecular del soluto, o bien un límite inferior de 2 nm y un límite superior de 20 nm cuando se define en función del tamaño de la partícula de soluto solvatada²⁰.

1.5.1 Características principales

La UF se caracteriza por ser una técnica que no separa las sustancias de bajo peso molecular disueltas en el agua, solamente sustancias de pesos moleculares altos o macromoléculas, así como sustancias coloides y suspendidas. Ya que la presión osmótica en disoluciones acuosas depende fundamentalmente de las

²⁰ Nuñez I, A.. *Caracterización de membranas Sintéticas de Ultrafiltración Fabricadas en el Laboratorio para aplicaciones alimentarias*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Valencia, España. (1992).

sustancias de bajo peso molecular (sales), puede ser despreciada la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana. Por esta razón las instalaciones de UF pueden funcionar con presión de trabajo entre 1 y 10 bar. El cribado es el mecanismo de separación de la UF, y tiene un rango de tamaño partículas retenidas de 0.01 μm a 1 nm.

El proceso de UF es conducido por presión, por el cual los coloides, las partículas y las especies solubles de elevada masa molecular son retenidas por un mecanismo de exclusión por tamaño y suministra medios para concentrar, fraccionar o filtrar especies disueltas o en suspensión. La UF generalmente permite pasar a la mayoría de las especies orgánicas iónicas y no iónicas, dependiendo del peso molecular de corte (PMC) de la membrana.

Las características más importantes que definen a una membranas de UF son: el peso molecular de corte (cut-off) descrito en el Apartado 1.3.6 y el material que constituye la capa selectiva de la membrana.

Materiales

Según el tipo de material las membranas de ultrafiltración se pueden dividir en orgánicas e inorgánicas. Las orgánicas son aquellas que están constituidas por materiales poliméricos, como polisulfonas (PS), acetato de celulosa (AC), poliamidas aromáticas (PA) y poliacrilonitrilo (PAN), polietersulfona (PES), poliamida, polifenil alcohol, entre otros. Las inorgánicas ofrecen muchas ventajas entre las cuales están: el trabajar a cualquier rango de pH, una gran resistencia térmica y mecánica, su configuración siempre es tubular o capilar y están compuestas por una capa selectiva de ZrO_2 o Al_2O_3 .

Otra característica de asimetría de las membranas de UF es la presencia de una discernible y fina película en la superficie de filtración. Esta película normalmente, tiene un espesor de 0.1 a 1 μm y está soportada por una subestructura más abierta, es altamente permeable al agua y retiene sólidos en suspensión y sólidos disueltos, por exclusión de tamaño. El diámetro mínimo de los poros está en la película, así que una vez que el soluto entra en el foro permanecerá con el filtrado y no será atrapado por la membrana, donde podría causar ensuciamiento, esto lo diferencia totalmente del mecanismo de separación por filtros convencionales de profundidad.

La filtración por membrana es un proceso singular muy efectivo para eliminar materiales orgánicos solubles en agua, lo mismo que contaminantes microbiológicos, como las membranas de UF son capaces de filtrar protozoos y bacterias del agua con gran eficiencia, el proceso ofrece un producto filtrado desinfectado.

1.5.2 Modelos de ultrafiltración dinámicos²¹

En las dos últimas décadas se han realizado numerosos ensayos con el objeto de investigar el efecto de varios parámetros en el descenso de la densidad de flujo de permeado y en los mecanismos de ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración. Pese a que, en numerosos experimentos de ultrafiltración bajo diferentes condiciones de operación, se han obtenido muchos datos de densidad de flujo de permeado con el tiempo; no se han realizado grandes

²¹ Vicent C. *Modelado dinámico de procesos de ultrafiltración*. Universidad Politécnica de Valencia, (2005).

progresos en el conocimiento de los mecanismos fundamentales del ensuciamiento de membranas de ultrafiltración.

Actualmente se desconoce de qué forma afectan al ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración los parámetros básicos del proceso tales como la velocidad tangencial, la PTM aplicada, el tamaño de las moléculas de soluto de la alimentación, etc. Además no existe un modelo que describa cuantitativamente la dinámica de los procesos de ultrafiltración; y que pueda ser utilizado por los ingenieros en el diseño, simulación y operación de dichos procesos.

La gran mayoría de modelos dinámicos no empíricos que describen los procesos de ultrafiltración han sido desarrollados únicamente para el caso en el que la formación de capa gel es el mecanismo dominante en el proceso de ensuciamiento de las membranas.

Cuando el mecanismo dominante que contribuye al descenso de la densidad de flujo de permeado es la formación de capa gel, se pueden distinguir dos etapas en el proceso de ensuciamiento de la membrana. La primera etapa corresponde al descenso inicial de la densidad de flujo de permeado que se produce en los primeros minutos o incluso horas de la ultrafiltración y es debida al crecimiento de la capa gel. Durante la segunda etapa, que tiene lugar a continuación, se produce la compactación de la capa gel. Dicha etapa puede durar horas o incluso días.

Todos los modelos que se describen en este apartado dependen, al menos, de la PTM, de la velocidad tangencial, de la temperatura, de la concentración de la disolución alimento y del tamaño de las moléculas de soluto.

Modelo de aplicación de la teoría de la ultrafiltración transversal en el caso dinámico

El siguiente modelo ha sido desarrollado para el caso de la ultrafiltración con flujo transversal a la superficie de la membrana. Este modelo ha sido objeto de investigación para su aplicación en la ultrafiltración tangencial en muchas ocasiones. Así se ha utilizado en la purificación de disoluciones en la industria azucarera, en la recuperación de proteínas, en la separación de un biocatalizador, etc. Pero mayoritariamente se ha aplicado empíricamente, obteniendo los parámetros del modelo mediante ajuste de datos experimentales.

Según este modelo, el descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo viene descrito por la ecuación 1.11

El significado de los símbolos utilizados en las ecuaciones se encuentra descrito al final de este trabajo de investigación, en el Apartado de Notación.

$$J_P = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \cdot \left(1 + 2 \cdot R'_c \cdot \frac{\Delta P}{(\mu \cdot R_m)^2} \cdot \frac{C_0}{C_g - C_0} \cdot t \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Según el modelo, la densidad de flujo de permeado inicial corresponde al valor para la membrana limpia. A continuación desciende linealmente con el tiempo para periodos cortos de operación, debido al crecimiento de la capa gel. A la

vez que la densidad de flujo de permeado disminuye, la velocidad de formación de la capa gel también lo hace. Para periodos largos de operación, la densidad de flujo de permeado es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

En la elaboración del modelo se han considerado las siguientes hipótesis:

- Rechazo completo al paso de moléculas de soluto.
- Presión transmembranal siempre constante.
- Flujo transversal a la membrana.
- R_m constante, por lo tanto no se produce la compactación de la membrana con el tiempo.
- El único mecanismo de ensuciamiento de la membrana es la formación de capa gel.

Modelo de difusión inducido por cizalla aplicado en el caso de la ultrafiltración dinámica

Este modelo describe la evolución descendente de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el caso de la ultrafiltración tangencial, debida a la formación de capa gel por parte de las moléculas rechazadas por la membrana. El modelo predice la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo hasta el momento en que el flujo tangencial compensa el aporte de solutos hacia la membrana debido al flujo de permeado, evitando que la capa gel continúe incrementando su grosor y alcanzándose un estado cuasi-estacionario.

Las ecuaciones de este modelo son las siguientes:

$$J_P = \frac{\frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}}{\left(1 + 2 \cdot \beta \cdot \left[t - \frac{D \cdot \left(C_{gv} - C_{0v} - C_{0v} \cdot \ln \left(\frac{C_g}{C_0} \right) \right)}{\left(\frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \right)^2} \right] \cdot \frac{C_g - C_0}{C_0} \cdot \frac{D_h/2}{\frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.12)$$

donde la resistencia de la capa gel adimensional viene dada por ecuación 1.13

$$\beta = \frac{D_h}{2} \cdot \frac{R_c}{R_m} \quad (1.13)$$

Las hipótesis consideradas en el desarrollo de este modelo son:

- Coeficiente de difusión y viscosidad constantes durante todo el proceso de ultrafiltración.

- El tiempo requerido para el inicio de la formación de una capa gel adherida a la membrana es despreciable.
- La acumulación de moléculas en la capa de polarización es pequeña en comparación a la acumulación de las mismas en la capa gel.
- R_m es constante, por lo tanto no se produce la compactación de la membrana con el tiempo.
- El único mecanismo de ensuciamiento de la membrana es la formación de capa gel.
- El crecimiento de la capa gel está gobernado por los mecanismos que actúan en la filtración transversal.

La gran ventaja que presenta este modelo es que, al considerar que el crecimiento de la capa gel responde a mecanismos que actúan en la filtración transversal, es capaz de predecir el descenso de la densidad de flujo de permeado debido al crecimiento de la capa gel, mediante ecuaciones sencillas.

En algunas ocasiones, el ensuciamiento de las membranas no sólo se debe a la formación de la capa gel, sino que además se produce el ensuciamiento interno de los poros de la membrana. En este caso, la segunda etapa de descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo se caracteriza por un descenso gradual debido al ensuciamiento interno de los poros además de a la compactación de la capa gel. Esta segunda etapa no es capaz de predecirla bien el modelo, el cual simplemente considera que en esta etapa la densidad de flujo de permeado alcanza un valor estacionario, al igual que las resistencias hidráulicas debidas al ensuciamiento.

Modelo dinámico de Song para la ultrafiltración tangencial

Este modelo ha sido desarrollado por Song (1998) para la ultrafiltración tangencial, teniendo en cuenta que es un proceso dinámico que evoluciona de una condición de no-equilibrio hacia una de equilibrio, en la cual el espesor de la capa gel se mantiene constante.

El modelo viene descrito por la ecuación 1.14:

$$J_P = \frac{\Delta P - \Delta P_c}{\mu \cdot R_{bm}} \cdot \left(1 + 2 \cdot r_c \cdot \frac{\Delta P - \Delta P_c}{(\mu \cdot R_{bm})^2} \cdot \frac{C_0}{C_g} \cdot t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

Este modelo considera una presión transmembranal crítica mínima necesaria para la aparición de fenómenos de ensuciamiento, la cual viene dada por la ecuación 1.15:

$$\Delta P_c = \frac{3 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot a_p^3} \cdot N_{Fc} \quad (1.15)$$

Uno de los parámetros del modelo es el número crítico de filtración. Dicho número representa el cociente entre la energía que se necesita para transportar una molécula desde la superficie de la membrana al seno de la disolución alimento y la energía térmica (disipativa) de la molécula. Para el cálculo del mismo se ha utilizado la ecuación 1.16:

$$N_{Fc} = \int_0^{\theta_{gv}} \frac{1 + \frac{2}{3} \cdot \theta^5}{1 - \frac{3}{2} \cdot \theta + \frac{3}{2} \cdot \theta^5 - \theta^6} d\theta \quad (1.16)$$

donde:

$$\theta = C_v^{1/3} \quad \theta_{gv} = C_{gv}^{1/3} \quad (1.17)$$

El modelo es únicamente válido cuando se cumplen las siguientes hipótesis:

- La ultrafiltración es de tipo tangencial.
- La PTM aplicada es mucho mayor que la presión transmembranal crítica por debajo de la cual no se produce ensuciamiento (ΔP_c).
- Las moléculas de soluto no se agregan ni se disgregan.
- Las moléculas de soluto que son impulsadas por el flujo de permeado hacia la capa de polarización por concentración se depositan inmediatamente en la superficie de la membrana o sobre la capa gel. Esto implica que las moléculas depositadas no pueden ser nuevamente impulsadas hacia la capa de polarización por concentración y la velocidad de formación del depósito es independiente de la velocidad de cizalla.
- La capa de polarización por concentración está totalmente desarrollada cuando se empieza a formar la capa gel. Su desarrollo es tan rápido en comparación con la formación de la capa gel que no se considera en el modelo. De hecho, la capa de polarización se desarrolla a la vez que el fenómeno de taponamiento de poros.

- La densidad de flujo de permeado estacionaria que predice el modelo es la misma que la que predicen los modelos basados en la teoría de la polarización por concentración.

Diversos autores realizaron simulaciones con disoluciones modelo que consistían en suspensiones coloidales de sílice. Con ello comprobaron que los resultados experimentales obtenidos y las predicciones del modelo eran similares.

Modelo dinámico de Bhattacharjee y Bhattacharya para la ultrafiltración controlada por la presión osmótica o por la capa gel indistintamente

Generalmente, la ultrafiltración de solutos de bajo peso molecular está controlada por la presión osmótica al menos durante los primeros minutos de la ultrafiltración, mientras que la ultrafiltración de solutos de elevado peso molecular está controlada por la formación de capa gel desde el inicio de la ultrafiltración.

Bhattacharjee y Bhattacharya (1992) desarrollaron un modelo teórico basado en el modelo de resistencias en serie con el objetivo de integrar en un mismo modelo tanto los procesos de ultrafiltración controlados por la presión osmótica como los controlados por la formación de capa gel.

El primer término de la ecuación del modelo (1.18) incluye la influencia de la presión osmótica, mientras que el segundo término considera el fenómeno de formación de capa gel.

$$J_P = \left(\frac{\left[\mu \cdot (R_m + R_a + R_{osm}) \right]^2}{\Delta P^2} + \frac{2 \cdot a \cdot C_0 \cdot \mu}{\Delta P} \cdot t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

El modelo considera las siguientes hipótesis:

- La concentración en la capa gel es independiente de la PTM aplicada.
- Una vez se ha alcanzado el equilibrio en la adsorción de soluto, la resistencia debida a este fenómeno se mantiene constante. El modelo la considera constante en todo momento.
- Según la ecuación del modelo (1.18), para tiempo cero la densidad de flujo de permeado estacionaria no coincide con la densidad de flujo de permeado para el agua pura bajo las mismas condiciones. Sólo coincidiría si se despreciasen las resistencias debidas a la adsorción y a fenómenos osmóticos.

1.5.3 Aplicaciones de la ultrafiltración

Algunas de las aplicaciones industriales de la Ultrafiltración son:

Recuperación de pinturas electroforéticas.

Se aplica en las industrias del automóvil y de los electrodomésticos.

Tratamiento de residuos de fluidos de corte acuosos y de efluentes acuosos que contienen aceites en emulsión o suspensión.

La utilización de los fluidos de corte acuoso, denominados popularmente “taladrinas” en la industria del metal está ampliamente extendida en los procesos de mecanizado, rectificado y laminado. La ultrafiltración se aplica en el tratamiento de efluentes generados en los trenes de laminación en frío de una industria siderúrgica, anteponiendo una etapa de coagulación-floculación a la de ultrafiltración, en la cual se utilizan membranas de polisulfona y polietersulfona

Industria láctea.

Se tienen muchas aplicaciones pero la más importante es en la industria del queso, también se aplica en la producción de concentrados de proteínas de suero, concentración de leche en la granja para reducir costes de transporte, etc. En este tipo de industrias se usan membranas inorgánicas que permiten trabajar con unas condiciones totalmente higiénicas.

Industria textil.

Se utiliza principalmente en la recuperación de productos de encolado y de colorantes.

Industria de la pulpa y el papel.

Los compuestos fuertemente coloreados se concentran principalmente en la primera etapa de extracción de álcali. Este efluente puede ser tratado con membranas de UF, sin embargo, para eliminar la mayor parte de sustancias organocloradas se ha de recurrir a la NF, ya que debido a su tamaño no pueden ser retenidas por las membranas de UF.

Industria farmacéutica, química, electroquímica, y petroquímica.

La UF es el aislamiento, concentración y purificación de sustancias activas biológicamente tales como enzimas, virus, proteínas específicas y ácidos nucleicos. También se aplica en la filtración estéril de agua, la recuperación de látex de las aguas residuales de plantas químicas. En la petroquímica se utiliza en el tratamiento de aguas residuales de refinerías para el contenido de hidrocarburos.

Tratamiento de aguas residuales por fangos activos.

Modo de separación de los microorganismos del agua depurada procedentes del reactor biológico. De igual forma en las aguas residuales industriales de alta carga orgánica puede ser un campo importante de aplicación de esta tecnología.

Separación de tensoactivos.

La UF se ha empleado para separar tensoactivos en las fábricas destinadas a la producción de detergentes y en el tratamiento de aguas de lavado de algunas industrias, en éstas se pueden encontrar también aceites emulsionados y jabones.

1.6 Ensuciamiento y limpieza de membranas

El *ensuciamiento* comprende la totalidad de los fenómenos responsables de la disminución de caudal permeado en un cierto período de tiempo, excepto los relacionados con la compactación de las membranas y modificación de las características mecánicas. Por definición, este fenómeno es dinámico y depende de las características del fluido a filtrar, es decir, parámetros físicos y químicos como la concentración, temperatura, pH, fuerza iónica e interacciones específicas, propiedades fisicoquímicas de las membranas y condiciones hidráulicas de operación del sistema¹⁴.

El fenómeno de “*fouling*” o ensuciamiento, se conoce como las complejas interacciones de carácter químico entre soluto y membrana, las cuales ocasionan distintos procesos de depósito de moléculas de soluto sobre las paredes de la membrana.²² En los poros de las membranas se acumulan ciertas sustancias que provocan una disminución severa de la densidad de flujo de permeado (formación de torta) reduciendo su eficiencia. Se pueden distinguir tres tipos de sustancias que pueden originar este fenómeno¹⁷:

- Precipitados orgánicos (macromoléculas, sustancias biológicas)
- Precipitados inorgánicos (hidróxidos metálicos, sales cálcicas)
- Partículas

²² Hernández A, Tejerían F., et.al. *Microfiltración, Ultrafiltración y Ósmosis inversa*. Serie Procesos de Transporte y Separación en Membranas Universidad de Murcia.. España. (1990)

Algunos de los fenómenos fenomenológicos que ocasionan el ensuciamiento son:

- Concentración por polarización [Apartado 1.3.7]
- Formación de torta. (ensuciamiento reversible)
- Adsorción de materia orgánica natura (ensuciamiento no reversible)

El ensuciamiento de membrana es una consideración importante en el diseño y operación de los sistemas de membrana. Las frecuencias de limpieza, requerimientos del pretratamiento, condiciones de operación, coste, y rendimiento están afectados por el ensuciamiento de la membrana. Los índices de ensuciamiento se determinan a partir de pruebas simples de membranas y son similares a los coeficientes de transferencia de masa para membranas utilizadas en la producción de agua potable, estos índices de ensuciamiento son, el índice de densidad de sal (IDS), el índice de ensuciamiento modificado (IEM) y el mini-índice del factor de cegado (MIFC).

Para determinar el índice de ensuciamiento, el agua debe pasarse a través de un filtro de 0.45 μm con un diámetro de 47 mm a una presión de 30 psi, para completar la colección de datos para estos ensayos varía de 15 minutos a 2 horas, dependiendo de la naturaleza de ensuciamiento del agua.

Las membranas deben ser limpiadas con distintos reactivos regularmente durante su vida operativa, para eliminar los precipitados salinos, materia orgánica, bacterias o elementos coloidales que han sido depositados. La frecuencia y el tipo de limpieza dependen de la calidad del agua de alimentación.

La eliminación del ensuciamiento es necesaria cuando se produce alguna de las condiciones siguientes¹⁸:

- Reducción de flujo de permeado en un 10 – 15 %
- Incremento de la pérdida de carga en el tubo de presión.

En función de la forma en que se elimina el ensuciamiento los tipos de limpieza se clasifican en:

Aclarado (Arrastre)

La limpieza se realiza con agua, para arrastrar la suciedad que se haya depositado en la superficie de la membrana, consiste únicamente en cambiar la alimentación de la membrana, sustituyendo el líquido a tratar por agua, se utiliza como primera y última fase en el protocolo de limpieza.

Retrolavado

Se usa para prevenir la acumulación de sólidos sobre la superficie de la membrana, se lleva acabo el retrolavado de la membrana. A diferencia de los demás el ciclo de retrolavado solo lleva poco minutos. En MF se emplean líquido y gas para llevarlo acabo. El retrolavado líquido normalmente es llevado a cabo de dentro a fuera de las membranas. Puede ser iniciado después de un período preprogramado de operación, sin tener en cuenta la presión transmembranal; o bien, el retrolavado puede también programarse para comenzar después de un volumen de permeado predeterminado se haya producido. Para la mayoría de los sistemas de MF, el retrolavado tiene lugar durante 30 a 60 minutos de trabajo y se hace un tiempo de 1 a 3 minutos.(Fig. 1.8).

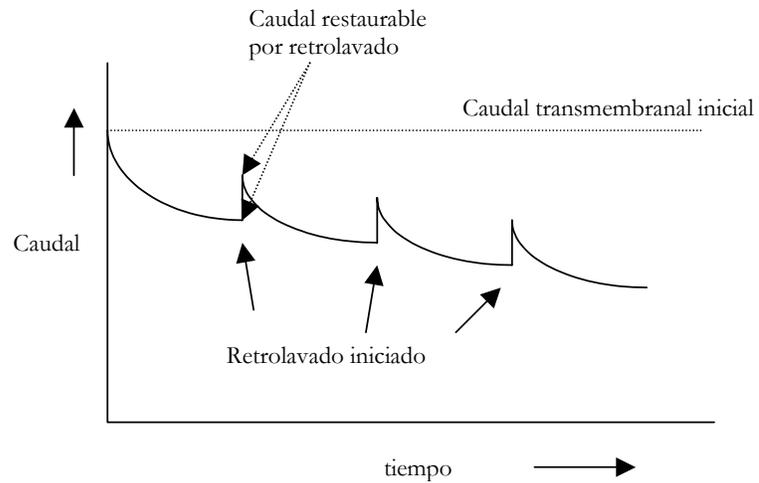


Fig. 1.8 Comportamiento del caudal de permeado aplicando retrolavado¹⁴

Limpieza física. (Retrolavado a partir del rechazo)

Se basa en la utilización de un fluido en sentido inverso al flujo de permeado para arrastrar las sustancias depositadas.

Limpieza química.

Se utilizan reactivos que se encargan de eliminar la suciedad de la membrana por medio de reacción química con las sustancias que la originan. En la limpieza química de residuos es posible estimar el tiempo de lavados químicos monitorizando el caudal específico o disminución de la permeabilidad de la membrana por debajo del valor especificado. Las limpiezas químicas son llevadas a cabo generalmente una vez cada pocos meses y son procesos fuera de línea, por definición. Los productos químicos que se emplean deben de ser apropiados al agente causante del ensuciamiento y además la cadencia y el

tiempo de duración deben de ser distintos según el tipo de ensuciamiento presente. Las limpiezas químicas pueden ser de tres tipos:

- Limpieza ácida, para la eliminación de precipitados inorgánicos. La limpieza se pueden ensayar inicialmente con ácido acético, pero si los precipitados son persistentes, se puede sustituir por disoluciones de ácido sulfúrico (0.1%), ácido fosfórico (0.4%) o ácido cítrico (1%) que son más energéticos y eficaces.
- Limpieza Alcalina, para ensuciamiento de materia orgánica, se realiza con hidróxido de sodio, junto con productos más energéticos como el tripolifosfato sódico (STPP), ácido etilen-diamin-tetracético (EDTA) en polvo o solución o el fosfato trisódico (TSP)
- Lavados para ensuciamientos biológicos, se pueden hacer desinfecciones con peróxido de hidrógeno diluido al 25 %, o utilizar productos como biocidas, aunque su composición es muy variada.

Los fabricantes de membranas recomiendan normalmente las condiciones de limpieza (pH, temperatura, frecuencia y duración). Después de la limpieza química se alcanza una parcial restauración del caudal a través de la membrana (Fig. 1.9).

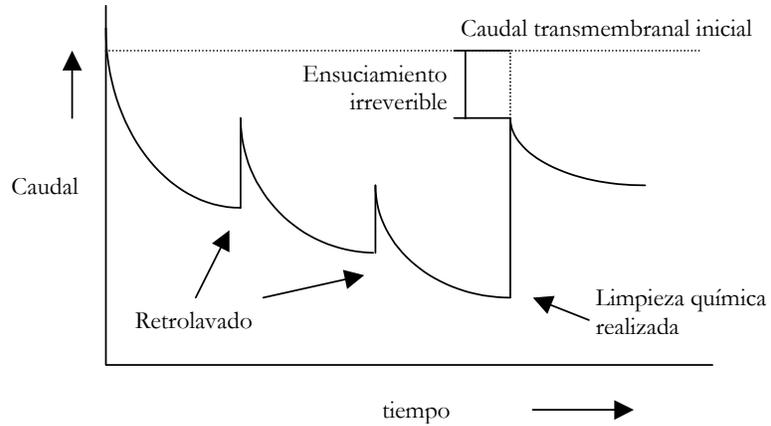


Fig. 1.9 Comportamiento del caudal de permeado aplicando limpieza química¹⁴

Limpieza con tensoactivos

Se utilizan productos químicos que incorporan mediante la formación de micelas las sustancias causantes de la suciedad de la membrana.

Limpieza enzimática

Es aquella limpieza que se basa en reacciones químicas catalizadas por enzimas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es el estudio de un método de separación eficaz para el tratamiento de las aguas de vertido de una industria de transformado de sólidos (silicatos de zirconio) del sector cerámico, teniendo como finalidad la máxima reutilización del agua dentro proceso productivo.

2.2 Objetivos específicos

Para realizar dicho objetivo general el presente trabajo se realiza a partir de los siguientes objetivos específicos:

- 1) Determinación de la técnica analítica más adecuada para cuantificar la concentración de polielectrolito presente en el agua.
- 2) Optimización del pretratamiento y las condiciones de operación de éste, para la eliminación de sólidos suspendidos.
- 3) Selección de la membrana de UF más adecuada y de las condiciones de operación más eficientes.
- 4) Determinación y definición del protocolo de tratamiento optimo para la reutilización máxima de agua.
- 5) Escalado de un proceso industrial para el tratamiento de las aguas residuales de una industria de sólidos(silicatos de zirconio).

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En el presente capítulo de desarrollo experimental, se describe la metodología de investigación llevada a cabo para alcanzar los objetivos anteriormente propuestos de esta Tesis Doctoral.

El procedimiento experimental realizado consiste en las siguientes actividades:

- Caracterización del agua de vertido y estudio de variabilidad de ésta dentro de la industria durante ciertos periodos de tiempo.
- Determinación de la acción coagulante del polielectrolito
- Realización de ensayos de viscosimetría y sedimentación como parte fundamental para determinar la técnica analítica adecuada para medir la concentración de polielectrolito
- Desarrollo del pretratamiento realizando diversos ensayos de filtración a condiciones diferentes.
- Realización de ensayos con ultrafiltración con distintos tamaños de *cut-off*, y a partir de esto, realizar ensayos con agua modelo y agua de vertido a diferentes condiciones
- Realización de ensayos de degradación de polielectrolito con agua modelo y agua de vertido

Todas las actividades, se han realizado a escala del laboratorio.

Aunado a esto se realizó con ayuda del microscopio electrónico de barrido un microanálisis de la membrana para conocer los elementos retenidos por ésta, y un análisis microscópico de la forma del polielectrolito y de los silicatos de zirconio.

A partir de resultados obtenidos con estos ensayos, se determinó el protocolo más adecuado para el tratamiento del agua de vertido procedente de una industria de procesado de sólidos.

3.2 Investigación bibliográfica

Antes de realizar cualquier actividad experimental, se realizó una profunda revisión bibliográfica, la cual estuvo basada en diversas fuentes debido al gran campo de la tecnología de membranas y de la industria cerámica.

Con respecto a la filtración y tecnología de membranas, básicamente ultrafiltración se consultaron diversos libros y tesis doctorales dentro del Departamento de Ingeniería Química y la Biblioteca General de la UPV, entre los más relevantes tenemos: *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* y *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana*.

Por otro lado, para la realización de técnicas analíticas se revisaron las condiciones establecidas en las Normas UNE, estas fueron consultadas a través de la base de datos de la Hemeroteca de la UPV y también por medio la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

En lo referente a situación actual del sector cerámico en España se consultaron revistas nacionales como: *Cerámica y Vidrio*, en la cual se pudo consultar el *Boletín de la Sociedad Española*. Así mismo, para las características del agua a tratar se llevo a cabo una revisión autorizada en el historial de análisis químicos realizados dentro de la empresa.

Como parte fundamental y principal de esta investigación bibliografía se realizaron búsquedas enfocadas a artículos relacionados con el tratamiento de aguas por medio de tecnología de membranas dentro de la industria cerámica; de igual forma artículos que estuvieran relacionados con la producción de zirconio y su separación, y artículos enfocados al estudio de polielectrolitos principalmente los relacionados con la técnica analítica más adecuada para cuantificar la cantidad presente de dichos polielectrolitos en el agua. Esta revisión se llevo a cabo por medio de la base de datos que esta disponible en la hemeroteca y en la red de la UPV y por medio de consultas a través de *Science direct*. Las principales las bases consultadas fueron: *Chemical Abstract*, *SciFinder Scholar* y *Water Resource Abstracts*. Las revistas más consultadas fueron: *Desalination*, *Colloids and Surfaces*, *Filtration and Separation*, *Materials Science and Engineering*, *Journal of the European Ceramic Society*, *Ceramic international*, *Journal of Membrane Science*, *Separation and Purification Technology*, *Chemical Engineering Journal*, entre otras.

3.3 Caracterización del agua de vertido

El proceso de molienda húmeda se realiza de forma continua, sin embargo, a dicho proceso se le va adicionando el agua, los sulfatos de alúmina, el CaCO_3 , el NaOH y el polielectrolito aniónico (polímero aniónico) hidrosoluble dependiendo de la cantidad de producto a obtener y de los requerimientos de la empresa. Antes de llevar a cabo cualquier ensayo con el agua de vertido es necesario realizar una caracterización de la misma para conocer sus principales parámetros y así poder definir las condiciones de los ensayos a aplicar. Conociendo los parámetros característicos medidos, se podrá posteriormente analizar el rendimiento de cualquier tratamiento aplicado.

3.3.1 Medición de parámetros de caracterización

La primera parte de la caracterización del agua de vertido, es la medición de los siguientes parámetros, mediante las técnicas analíticas descritas en el Apartado 3.10:

pH

El valor de pH del agua de vertido puede verse ligeramente modificado por la adición de reactivos químicos (alúmina, sosa y carbonato cálcico) en el mezclador. El control de este parámetro es especialmente importante en los ensayos de membranas porque éstas pueden sufrir degradación fuera de su rango óptimo de pH.

Turbidez

La medición de este parámetro indica la cantidad de sólidos en suspensión y coloides presentes en el agua de vertido, que consistirán básicamente en silicatos de zirconio de diferente tamaño de partícula.

Conductividad

Este parámetro servirá para conocer la cantidad de sales minerales que existan en el agua, y será especialmente importante en los ensayos de membranas para controlar si pudiera existir retención de las mismas por parte de la membrana, lo que no interesa que se produzca ya que se estaría generando un residuo secundario que debería ser gestionado posteriormente. Además de que la actividad del polielectrolito depende de la cantidad de sales que estén presentes en el agua.

Sólidos Totales (ST)

La medida de los sólidos totales se realiza mediante evaporación en una estufa del agua contenida en un determinado volumen de muestra, la diferencia de peso de la muestra, antes y después de la eliminación total del agua, indica la cantidad de sólidos totales presentes en el agua. Esta medida será referencia para la SST.

Sólidos Suspendedos Totales (SST)

Este parámetro es muy importante para conocer la carga de sólidos en suspensión que existe en el agua; los SST consistirán principalmente en silicatos de zirconio de diferentes tamaños de partícula, con este parámetro se controlará el rendimiento de los ensayos de filtración. Los sólidos en suspensión se determinan mediante filtración con el tamaño de poro estandarizado (0.45 μm).

Viscosidad

Una de las propiedades importantes del polielectrolito que dependen de su cadena es la viscosidad, es por eso que la presencia de polielectrolito en el agua, se puede determinar a partir de la medida de la viscosidad. Así, con este parámetro se podrá referenciar la concentración de polielectrolito en los ensayos, siendo especialmente importante en los de ultrafiltración.

3.3.2 Estudio de variabilidad

El estudio de variabilidad de los parámetros medidos en el agua, es la segunda parte de la caracterización del agua de vertido. Éste se realizó con la finalidad de conocer si existía una variación significativa de los parámetros del agua de vertido [Apartado 3.3.1]. Este estudio se realizó por medio de un equipo que toma muestras automáticamente, llamado “toma muestras”, éste puede tomar hasta 24 muestras en un tiempo programado previamente.

Se han hecho cuatro pruebas con el “toma muestras”:

- En dos pruebas, se midió la variación diaria de las características del agua de vertido; es decir, se tomó una muestra cada hora durante 24 horas seguidas.
- En las siguientes dos pruebas, se obtuvo la variación semanal del agua vertida, para esto se programó el equipo para obtener 4 muestras diarias durante 6 días consecutivos.

Posteriormente, cada una de las muestras tomadas se caracterizó con los parámetros: pH, conductividad, sólidos totales, sólidos suspendidos y viscosidad.

3.4 Concentración límite de coagulación de polielectrolito

Para conocer la acción coagulante del polielectrolito, se realizó una prueba de concentración límite de coagulación de éste.

Esta prueba consiste básicamente en adicionar a un volumen determinado de lechada (producto obtenido del mezclador, que contiene todos los reactivos), diferentes cantidades de una disolución estándar de polielectrolito, en este caso un polielectrolito aniónico; para conocer la concentración necesaria de polielectrolito para llevar a cabo la coagulación.

En la prueba realizada, se utilizaron 200 ml de lechada, los cuales se mantuvieron en agitación y se le fueron adicionado diferentes cantidades volumétricas (alícuotas de 0.1, 0.2 y 0.3 ml) de una disolución de polielectrolito de 1 ppm. Se realizaron mediciones puntuales de conductividad. La concentración de polielectrolito se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

$$V_{dpi} = \sum_{i=1}^i V_{pi} \quad (3.1)$$

$$V_s = V_0 + V_{dpi} \quad (3.2)$$

$$C_{pe} = \frac{C_{dp} \cdot V_{dpi}}{V_s} \quad (3.3)$$

Donde:

- C_{pe} Concentración de polielectrolito [ppm]
- C_{dp} Concentración de la disolución de polielectrolito [ppm]
- V_0 Volumen inicial [ml]
- V_{pi} Volumen adicionado de la disolución de polielectrolito [ml]
- V_{dpi} Volumen acumulado de la disolución de polielectrolito [ml]
- V_s Volumen acumulado en el sistema [ml]

3.5 Ensayos de sedimentación

La sedimentación es una operación unitaria que consiste en separar por la acción de la gravedad un sólido suspendido de un líquido, puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua.

En este caso, se realizaron ensayos de sedimentación en forma discontinua para determinar el rango de concentración de polielectrolito que existe en el agua de vertido. Estos ensayos de sedimentación, forman parte de los ensayos de ultrafiltración y de los ensayos de degradación.

3.5.1 Equipo de sedimentación

Para realizar los ensayos de sedimentación en forma discontinua se utilizaron probetas de vidrio graduadas de 1000 ml. (Fig. 3.1) Se preparo una disolución de silicato de zirconio estándar teniendo las características con las que trabaja la empresa durante el proceso de molienda, ésta disolución está compuesta por 280 gr. de $ZrSiO_4$ por litro de agua; de la cual se llena la probeta de 1000 ml y se le adiciona el volumen óptimo [Apartado 3.5.2] de la muestra a medir. Las medidas de volumen sedimentado se realizan cada minuto, debido a la característica floculante del polielectrolito.



Fig. 3.1 Equipo de sedimentación

3.5.2 Medida de sedimentación

Antes de llevar a cabo las mediciones de sedimentación se realizó una curva patrón a diferentes concentraciones con el fin de obtener una ecuación para determinar la concentración de polielectrolito a partir del volumen sedimentado en un cierto tiempo.

Dicha curva patrón se tiene a partir de la obtención de un volumen óptimo de sedimentación, el cual se determinó por medio de ensayos de sedimentación a diferentes volúmenes para las disoluciones de 10 y 100 ppm. Conociendo el

volumen optimo se realiza la curva patrón a diferentes concentraciones (0, 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm). Para ésta curva se obtuvo el promedio de 6 repeticiones realizadas para cada concentración.

Teniendo la curva patrón obtenemos el tiempo de referencia, el cual va estar determinado por la diferencia máxima de volumen entre concentraciones(0, 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm). Definido el tiempo de referencia, a cada concentración le corresponde un volumen de sedimentación a ese tiempo de referencia, ese volumen de sedimentación es representado en una curva “volumen sedimentado frente a concentración de polielectrolito” para cada concentración.

A partir de esta curva, obtenemos la ecuación que nos relaciona el volumen de sedimentación con la concentración de polielectrolito.

3.6 Ensayos de filtración

La filtración es una de las opciones más prácticas y factibles para la retención de sólidos dentro de una industria, es por esa razón que el pretratamiento consiste en una filtración para retener los sólidos en suspensión (las arenas de zirconia) de mayor tamaño, y así acondicionar el agua para su tratamiento posterior mediante membranas de ultrafiltración, ya que la presencia de partículas sólidas en la corriente de alimento a las membranas podría dañarlas físicamente y las colmataría reduciendo drásticamente su rendimiento.

Con la filtración convencional por medio de filtros de disco se determinó el tamaño de poro adecuado para la retención de sólidos suspendidos. Una vez

definido el tamaño de poro se realizaron ensayos de filtración convencional con filtros de cartucho [Apartado 3.6.2], y ensayos de filtración tangencial [Apartado 3.7.2]

3.6.1 Selección de tamaño de poro

El tamaño de poro de filtro más adecuado para eliminar todos los sólidos en suspensión presentes en el agua de vertido, se obtuvo a partir de la realización de diferentes pruebas de filtración, por medio del equipo de filtración mostrado en la Fig. 3.2.



Fig. 3.2 Equipo de filtración convencional con filtros de disco

La Fig. 3.3 muestra el esquema del equipo de filtración, en donde el agua a tratar atraviesa un filtro en forma de disco (forma circular), en el cual son retenidos los sólidos en suspensión dejando pasar al matraz kitasato el líquido libre de éstos; éste equipo opera con una bomba de vacío, que es regulada con una válvula reguladora de vacío, la presión de vacío con la que se trabaja es medida en el manómetro ubicado a la entrada de la bomba.

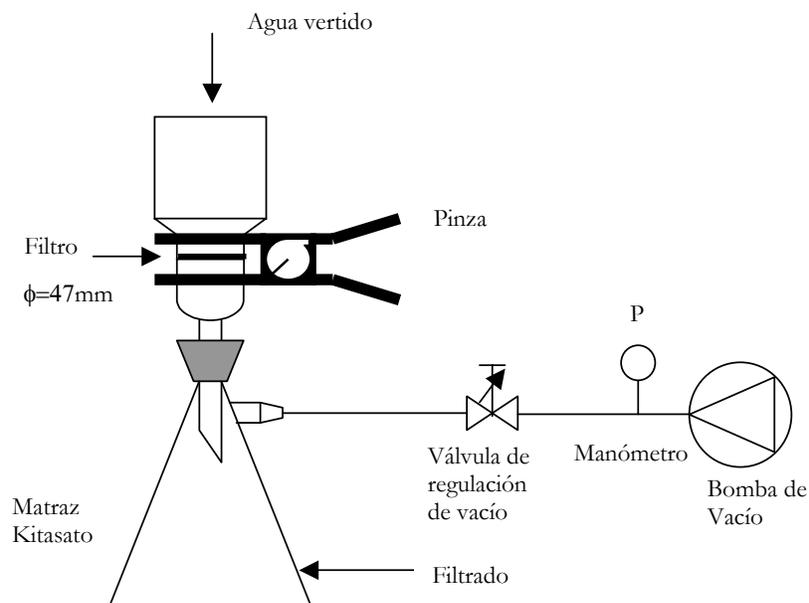


Fig. 3.3 Esquema del equipo de filtración convencional con filtros de disco

Para la selección del tamaño de poro se utilizo:

Una presión de vacío de 69 mm Hg.

Filtros ALBET de membrana de acetato de celulosa, con cara blanca, lisa y no estéril, con diámetro de filtro de 47 mm, del lote 0603 11106 0201863.

Diferentes tamaños de poro: 1.0, 0.7, 0.45, 0.3 y 0.22 μm .

Para cada tamaño de poro de filtro se realizaron 3 repeticiones del ensayo, teniendo un volumen de muestra de agua de vertido entre 500 y 1000 ml. En cada ensayo, se determinaron los sólidos suspendidos, y se midió la conductividad, la turbidez y el pH del agua de estudio antes y después de ser filtrada. Con todo ello, se definió el tamaño de poro más adecuado para filtrar el agua de vertido antes de ser tratada por las membranas.

3.6.2 Filtración convencional con filtros de cartucho

Para la llevar acabo la filtración en mayores cantidades se adquirieron filtros de cartucho con el tamaño de poro determinado anteriormente.

Estos ensayos se realizaron a través de un sistema de filtración convencional con filtros de cartucho (Fig. 3.4), dicho sistema consta de una bomba neumática, que trabaja con inyección de aire, por medio de la cual se succiona el agua que atraviesa el filtro de 0.45 μm que se encuentra en un carcasa de plástico, la velocidad de filtrado es controlada con una válvula reguladora a la entrada de la bomba.



Fig. 3.4 Sistema de filtración convencional con filtros de cartucho

Se trabajó con dos diferentes tipos de filtros de cartucho en el sistema para la filtración de agua de vertido:

- 1) Filtro plisado de PALL CORPORATION de tamaño de poro de 0.45 μm , lote F369834, referencia DNF 0.45-10 UN.
- 2) Filtro embobinado de TFB-FLYGT S.A. de 0.5 μm de tamaño de poro; referencia DFN 0.5-10 UN.

Este mismo sistema se utilizó para filtrar agua de red para la realización de las pruebas de permeabilidad de los ensayos de membranas

3.7 Ensayos con membranas

La parte fundamental de esta Tesis es el estudio de la viabilidad de la aplicación de la tecnología de membranas para separar el polielectrolito y recuperar el agua. Así, el objetivo principal perseguido con las membranas de ultrafiltración será la obtención de un permeado completamente libre de zirconio y polielectrolito cuyas condiciones permitan su reutilización en el proceso industrial de molienda húmeda, esto implica que no exista presencia de zirconio y polielectrolito dentro del agua.

3.7.1 Descripción de la planta piloto

Los diferentes ensayos de membranas se realizaron en una planta piloto equipada con un módulo plano con capacidad para 4 membranas de 30 cm² de área efectiva cada una (Fig. 3.5). El agua de alimento pasa escalonadamente por cada una de las membranas; es decir, el agua alimento llega a la membrana número uno donde el rechazo de ésta es el alimento de la membrana número dos, el rechazo de la membrana número dos es el alimento de la membrana número tres y por último el alimento de la membrana número cuatro es el rechazo de la membrana número tres, el rechazo global es el rechazo de la membrana número cuatro.



Fig. 3.5 Módulo de membranas

El diagrama de flujo de la planta piloto empleada en la realización de estos ensayos con membranas se muestra en la Fig. 3.6. El agua a tratar, que consiste en el agua de vertido se introduce en el tanque de alimento (1), desde donde pasa previamente por la bomba de presión de velocidad variable (4) que impulsa el alimento antes de entrar en el módulo de membranas (7). Se trabajó con una diferencial de presión constante de 1 bar controlada mediante los manómetros (6, 6') de la planta y regulada mediante la válvula existente en la línea de rechazo (8). En el tanque de alimentación se sitúa un intercambiador de calor (11) que permite mantener la temperatura en el rango de trabajo deseado. La temperatura del líquido se controló mediante el termómetro (10). El caudal a la salida de módulo se midió en el rotámetro (9) y se mantuvo entre 200 y 360

l/h en todos los ensayos, estos valores suponen velocidades lineales de paso del fluido por las membranas entre 1 y 2 m/s, adecuadas para el correcto funcionamiento de las mismas.

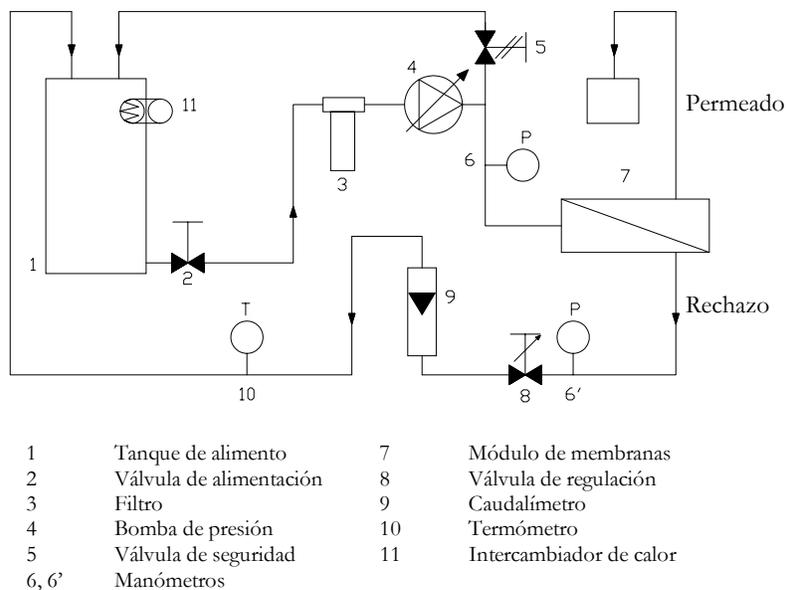


Fig. 3.6 Diagrama de flujo de la planta piloto de membranas

Las características de los elementos constituyentes de cada una de las plantas empleadas en las experiencias, se detallan a continuación.

Planta piloto utilizada para los ensayos de larga duración

Para la realización de los ensayos de larga duración se empleó la planta piloto que se muestra en la Fig. 3.7, esta planta corresponde al funcionamiento comentado anteriormente y esquema representado en la Fig. 3.6.

Los principales elementos y sus características de los que consta dicha planta son los siguientes:

- Tanque cilíndrico de polietileno de 75 litros de capacidad provisto de tapa (1).
- Filtro de 50 micras (3).
- Bomba de pistones de velocidad variable (4) de CAT PUMPS, modelo 2SF11ES, con 2800 rpm.
- Manómetros de presión de 6 bares (6, 6') con una precisión de ± 1 bar.
- Módulo plano de membranas de acero inoxidable (7) diseñado en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, con capacidad para 4 membranas cuadradas con una superficie efectiva de 30 cm² cada una.
- Rotámetro para la medición de caudal (9) modelo 6001 de TECFLUID de tubo de vidrio, con un caudal máximo de 1000 l/h y una precisión del 1%.
- Intercambiador de calor (11) de J.P SELECTA, modelo 3000778 con una potencia calorífica de 276 w a -20 °C.



Fig. 3.7 Planta piloto empleada en los ensayos de larga duración

Planta piloto utilizada para los ensayos con limpiezas

Las limpiezas de membranas se llevaron a cabo empleando la planta piloto que se muestran en la Fig. 3.8. Las características principales de los elementos de ésta planta son las siguientes:

- Tanque cilíndrico con base cónica de polietileno de 75 litros de capacidad provisto de tapa, para alimento.
- Tanque cilíndrico con base cónica de polietileno de 50 litros de capacidad provisto de tapa, para limpieza.
- Filtro de 50 micras
- Bomba de pistones de velocidad variable de CAT PUMPS, modelo 2SF11ES, con 2800 rpm.
- Manómetros de presión de 6 bares con una precisión de ± 1 bar.
- Módulo plano de membranas de acero inoxidable con capacidad para 4 membranas cuadradas con una superficie efectiva de 30 cm² cada una, diseñado en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear.
- Rotámetro para la medición de caudal (9) modelo 6001 de TECFLUID de tubo de vidrio, con un caudal máximo de 1000 l/h y una precisión del 1%
- Intercambiador de calor (11) de J.P SELECTA, modelo 3000778 con una potencia calorífica de 276 w a -20°C .

Dependiendo del tipo de limpieza a realizar se hicieron adaptaciones a la estructura de la planta, sin embargo los elementos principales antes mencionados fueron los mismos en todos los casos



Fig. 3.8 Planta piloto empleada en los ensayos con limpiezas

3.7.2 Ensayo de microfiltración de larga duración

Como parte del pretratamiento se llevaron a cabo ensayos de microfiltración con membranas planas ALBET de acetato de celulosa, blancas, lisas y no estériles, con 142 mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45 μm del lote 1002 11106 02000913. Aunque la presentación comercial de las membranas es de 142 mm de diámetro, cabe resaltar que el área efectiva de membrana es de 30 cm^2 , como se comentó anteriormente.

Teniendo la membrana de microfiltración a utilizar se procedió a colocarla en el módulo de la planta piloto (Fig. 3.7) para la realización del ensayo de larga duración. Previo al ensayo de larga duración, se llevó a cabo un ensayo de caracterización de la membrana, el cual se realizó con agua destilada.

En ambos ensayos (ensayo de caracterización de la membrana y el ensayo de larga duración), se determinó la variación de la permeabilidad y se trabajó con las mismas condiciones iniciales de caudal, presión y temperatura:

Caudal: 200 l/h

Presión a la entrada del módulo: 1.55 bar

Presión a la salida del módulo: 0.5 bar

Temperatura: 20 °C

Durante los ensayos, aumentó la presión, el caudal se mantuvo constante (200 l/h) y la temperatura se mantuvo entre 19 y 20 °C utilizando el intercambiador de calor instalado en la planta piloto. Así mismo, se hicieron mediciones de conductividad para cada ensayo.

En el *ensayo de caracterización de la membrana*, las líneas de rechazo y de permeado fueron recirculadas al tanque de alimentación cargado inicialmente con 40 litros de agua destilada. Dicho ensayo se llevo a cabo durante 2 horas, tiempo suficiente y necesario para alcanzar el estacionario, realizando medidas continuas de caudal de permeado cada 10 min., donde el caudal de permeado (Q_p) se obtuvo midiendo el volumen permeado durante esos 10 min. Conociendo el caudal de permeado, se calculó la densidad de flujo de permeado (J_v) a partir de la siguiente expresión:

$$J_v = \frac{Q_p}{A_{memb}} \quad (3.4^*)$$

donde:

J_v : Densidad de flujo volumétrica o *flux* de permeado (l/(m²·h))

Q_p : Caudal de permeado (l/h)

A_{memb} : Área efectiva de membrana (m²)

Para el *ensayo de larga duración con agua de vertido* se realizaron mediciones de caudal de permeado cada 20 min., obteniendo dicho caudal a partir del volumen medido durante esos 20 min.; de igual manera, con la ecuación 3.4 se calculo el *flux* de permeado. La duración de éste ensayo estuvo determinada por el tiempo en que el volumen del tanque de alimentación cargado con 40 litros de agua de vertido se vaciara, el rechazo fue recirculado a dicho tanque, y el permeado

* Ver Apartado 1.3.6, ecuación 1.3.

obtenido fue recuperado en un tanque para ser utilizado como alimento para los ensayos de ultrafiltración.

Al final del ensayo de larga duración se realizó una limpieza de aclarado para limpiar la instalación.

3.7.3 Ensayos de microfiltración con limpieza

Los ensayos de microfiltración con limpieza se realizaron en la planta piloto de la Fig. 3.8 descrita en el Apartado 3.7.1. Antes de realizar estos ensayos se caracterizo al agua de vertido utilizada como alimento y se llevo acabo un ensayo sin limpieza de larga duración, con las características del Apartado 3.7.2. Se realizaron cuatro diferentes ensayos, tres de ellos fueron ensayos de larga duración:

- 1) Ensayo de microfiltración con limpieza química
- 2) Ensayo de microfiltración de larga duración con limpiezas de arrastre
- 3) Ensayo de microfiltración de larga duración con limpiezas en contracorriente (retrolavado por la línea de rechazo).
- 4) Ensayo de microfiltración de larga duración con limpiezas de retrolavado.

Cada uno de los cuatro incluyen un ensayo previo de caracterización de la membrana con agua de red y el ensayo de larga duración con limpieza utilizando agua de vertido. Para el caso del ensayo con limpieza química se realizó un protocolo de limpieza diferente.

Las condiciones iniciales de caudal (200 l/h), temperatura (20 °C), presión a la entrada del módulo (1.55 bar) y presión a la salida del módulo (0.5 bar), fueron las mismas para cada uno de los ensayos.

Para evitar afectar la permeabilidad, la temperatura se mantuvo en un rango de 19 a 20 °C por medio del intercambiador de calor. Por otro lado, el aumento de presión durante los ensayos indicaba el ensuciamiento de la membrana.

En todos los ensayos se hicieron mediciones de conductividad y se determinó la variación de la permeabilidad usando la ecuación 3.4; el permeado se almaceno en un tanque independiente a la instalación para ser utilizado como alimento para los ensayos de ultrafiltración, dicho permeado fue caracterizado con los parámetros mencionados en el Apartado 3.3.1.

Ensayo de caracterización de membrana

El ensayo de caracterización de membrana fue el mismo para cada uno de los diferentes ensayos con limpiezas. Éste se realizó con agua de red previamente filtrada con filtro de cartucho de 0.45 μm , por medio del sistema descrito en el Apartado 3.6.2.

Las especificaciones de este ensayo se encuentran descritas en el Apartado anterior (Apartado 3.7.2).

Ensayo de microfiltración con limpieza química

Este ensayo se llevo acabo en 5 partes:

- 1) Ensayo de caracterización de la membrana. Éste ensayo se realizó con agua destila y con las mismas condiciones de medición de caudal de permeado mencionadas anteriormente.
- 2) Ensayo de larga duración con agua de vertido. En el tanque de alimentación se colocaron 40 litros de agua de vertido, la duración de éste ensayo es el tiempo en que tarda el volumen del tanque de alimentación en vaciarse. Cada 20 min. se realizaron mediciones de caudal de permeado., éste caudal se determina a partir del volumen medido durante esos 20 min.; por ultimo la densidad de flujo de permeado se obtuvo por medio de la ecuación 3.4.
- 3) Ensayo de permeabilidad con agua destila. Para observar las condiciones con las que se encuentra la membrana después del ensayo de larga duración se llevo acabo este ensayo con 20 litros de agua destila en el tanque de alimento. Éste ensayo se realiza de la misma manea que el ensayo de caracterización de la membrana.
- 4) Limpieza química. Se preparó un disolución de ácido cítrico al 1% para un volumen de 20 litros, ésta disolución se paso por las membranas durante 1 hora con un caudal de 440 l/h, sin aplicar presión a las membranas se tenia una presión a la entrada del módulo de 4.5 bar.
- 5) Ensayo de permeabilidad con agua destila, se realizó con las mismas características que el ensayo de caracterización de la membrana.

Ensayos de microfiltración de larga duración con limpiezas de arrastre, limpiezas en contracorriente y limpiezas de retrolavado

En todos estos ensayos, después de realizar el ensayo de caracterización de membrana, se inició el ensayo de larga duración con agua de vertido aplicando la limpieza correspondiente. Se colocaron en el tanque de alimento 40 litros de agua de vertido y 40 litros de agua de red previamente filtrada en el tanque de limpieza. El procedimiento para llevar a cabo el ensayo de larga duración en todos los casos es el mismo y se describe en el Apartado 3.7.2

Las *limpiezas de arrastre* se realizaron cuando las membranas ya habían alcanzado el estado estacionario, por medio de un cambio de válvulas el agua de red ubicada en el tanque de limpieza circuló durante 30 min. por la instalación de la planta piloto a un caudal de 400 l/h, sin aplicar presión a las membranas se midió una presión a la entrada del módulo de 3.5 bar. En total se realizaron tres limpiezas de arrastre en las 22 horas que duró el ensayo de microfiltración.

En el caso de las *limpiezas en contracorriente (retrolavado por la línea de rechazo)*, además de realizar el cambio de válvulas para la entrada de agua de red al sistema, se intercambiaron las entradas de corrientes en el módulo de membranas, de esta manera se consiguió que el agua circulará en contracorriente con un caudal de 400 l/h durante 30 min. En este tiempo se midió una presión a la entrada del módulo de 3.5 bar. El ensayo de microfiltración tuvo una duración de 23 horas con 40 min. y se realizaron 3 limpiezas en contracorriente.

Para llevar a cabo las *limpiezas de retrolavado* se realizó una conexión independiente a la instalación la cual consistía en conectar la entrada del agua de limpieza a la salidas de permeado del módulo de membranas, a su vez, la entrada y salida del módulo se conectaron en un mismo tanque independiente, de esta manera el agua de red utilizada para la limpieza atravesó la membrana por su parte posterior y desprendió aquellas partículas adheridas a ésta. La duración de estas limpiezas fue de 1 min., con un caudal de 140 l/h se llevaron acabo 4 limpiezas de retrolavado durante el ensayo de microfiltración de 14 horas y media.

3.7.4 Selección del tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración

Dado el desconocimiento del peso molecular del polielectrolito empleado, en los ensayos realizados se optó por probar cinco diferentes tamaños de poro de membranas de ultrafiltración pertenecientes a la casa comercial ORELIS, para poder seleccionar la membrana más adecuada. Las membranas de ultrafiltración empleadas y el material del que están compuestas, se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Membranas de ultrafiltración ensayadas

<i>Cut-off</i> [kDa]	Material
10	PES (polietersulfona)
30	PES
40	PVDF (floruro de polivinildieno)
50	A (copolímeros de acrilonitrilo)
100	PES

Los ensayos realizados para la selección de la membrana de ultrafiltración, son ensayos de larga duración teniendo como finalidad concentrar al máximo la cantidad de polielectrolito existente en el agua a tratar. En total se llevaron a cabo cuatro ensayos, en cada ensayo se utilizaron distintas membranas. El orden de ensayos y las membranas empleadas en cada uno se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Ensayos realizados para la selección de tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración.

Ensayo	Membranas empleadas
1	10, 30, 50 y 100 kDa
2	50 kDa
3	40 kDa
4	30 kDa

En el módulo de cuatro membranas, para el primer ensayo se acomodaron las membranas de manera creciente según el *cut-off* (10, 30, 50 y 10 kDa), mientras

que en el segundo, tercero y cuarto ensayo, se colocaron 4 membranas del mismo tamaño de poro según el *cut-off* correspondiente a cada ensayo.

Todos los ensayos realizados para la selección de tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración incluyeron 3 partes:

- 1) Ensayo de caracterización de las membranas
- 2) Ensayo de larga duración con agua modelo
- 3) Limpieza

En cada uno de los ensayos se trabajó con un caudal de 200 l/h, la temperatura se mantuvo entre 19 y 20 °C y la presión de salida del módulo al inicio de cada ensayo fue de 4 bares, sin embargo ésta fue aumentando en el transcurso del ensayo.

En el *ensayo de caracterización de la membrana* se utilizaron 40 litros de agua de red previamente filtrada durante 2 horas, tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario, se realizaron mediciones de caudal de permeado cada 10 min., midiendo el volumen permeado durante esos 10 min.; conociendo este caudal se obtuvo la permeabilidad de la membrana con la ecuación 3.4.

Para cada *ensayo de larga duración*, se prepararon 50 litros de agua modelo la cual es una disolución de polielectrolito de 10 ppm. Se realizaron mediciones periódicas de conductividad en el tanque de alimentación y permeado. Con el volumen permeado durante 20 min. se determinó el caudal de permeado, el cual fue medido cada 20 min., conociendo este caudal con la ecuación 3.4 se calculó la densidad de *flux* de permeado. La duración de cada ensayo estuvo determinada por el tamaño de poro empleado y de la permeabilidad de éste.

Asimismo, se tomaron muestras de alimento y de rechazo cada hora para medir conductividad y pH, y cada dos horas para medir su viscosidad.

La viscosidad se relacionó con la concentración de polielectrolito a partir de una curva de calibrado y así conocer la concentración de polielectrolito en el tanque de alimento y la línea de rechazo, a partir de estas concentraciones se calculo por balance de materia en el sistema la concentración de polielectrolito en el permeado, para así calcular el índice de retención o rechazo de cada membrana, definido como:

$$R(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \cdot 100 \quad (3.5^*)$$

donde:

R: Índice de retención o rechazo de la membrana, expresado en %

Ca: Concentración de soluto en el alimento (g/l)

Cp: Concentración de soluto en el permeado (g/l)

Las *limpiezas* realizadas después de los ensayos, fueron limpiezas de arrastre o aclarado, en las que se recirculo agua de red filtrada en el sistema durante 30 min. Estas limpiezas se realizaron sin presión con un caudal de 200 l/h.

* Ver Apartado 1.3.6, ecuación 1.4.

3.7.5 Ensayos con ultrafiltración de larga duración con la membrana seleccionada

Una vez seleccionado el tamaño de poro adecuado de la membrana de ultrafiltración para el tratamiento, se realizaron dos ensayos de larga duración con la membrana seleccionada:

- 1) Ensayo de larga duración con agua modelo
- 2) Ensayo de larga duración con agua de vertido, previamente tratada con microfiltración.

El tanque de alimentación se cargo con 50 litros de disolución de polielectrolito de 10 ppm para el ensayo con agua modelo, mientras que en el ensayo con agua de vertido se utilizaron 40 litros de ésta.

En cuanto a condiciones de inicio y mediciones, estos ensayos se realizaron de la misma manera que los ensayos de larga duración descritos en el Apartado 3.7.4; además, al igual que los ensayos anteriores en cada uno de estos se realizo un ensayo previo de caracterización de la membrana.

Para estos ensayos de larga duración la concentración de polielectrolito se relaciono con su comportamiento floculante, por lo que dicha concentración se determinó a partir de la curva patrón obtenida por medio de la medida de sedimentación (Apartado 3.5.2). En ambos ensayos se tomaron muestras cada 5 horas además de una muestra inicial y final del ensayo, para realizar la medida de sedimentación. En cada medición se llevaron a cabo 4 repeticiones con duración de 2 horas, del promedio de estas repeticiones se midió el volumen

sedimentado en el tiempo de referencia definido anteriormente por medio de la curva patrón, conociendo este volumen se determinó la concentración de polielectrolito en el tanque de alimentación al momento de tomar la alícuota.

La duración del ensayo con agua modelo fue de 27 horas en las que se tomaron en total 6 muestras para sedimentación, mientras que para el ensayo con agua de vertido se tomaron 5 muestras durante las 22 horas del ensayo.

En ambos ensayos, además de la medición de sedimentación para determinar la presencia de polielectrolito se realizaron mediciones de DQO, con el método tradicional y por medio de *kits*. (Apartado 3.10.1).

3.8 Ensayos de degradación del polielectrolito

Tras la realización de los ensayos de larga duración con ultrafiltración, se procedió a realizar ensayos con los cuales se pudiera estudiar el comportamiento del polielectrolito, por esta razón se llevaron a cabo ensayos de degradación del polielectrolito.

Dichos ensayos se llevaron a cabo en la misma planta piloto, pero a diferencia de lo anteriores, en estos ensayos no se utilizó el módulo de membranas, por lo que las conexiones de salida y entrada del módulo fueron unidas, logrando con esto que el agua a tratar se recirculara en el sistema. En estos ensayos se trabajó con un caudal de 200 l/h a una presión de 15 bares y manteniendo la temperatura entre 19 y 20 °C.

Se realizaron dos ensayos, en el primero se colocaron 50 litros de agua modelo (disolución de 10 ppm de polielectrolito) en el tanque de alimentación, para el segundo ensayo en el tanque de alimento se cargaron 40 litros de agua de vertido, la cual fue caracterizada previamente. Ambos ensayos tuvieron una duración de 20 horas, en las cuales se tomaron alícuotas al inicio y cada 5 horas del tanque de alimentación para determinar la concentración de polielectrolito por medio de la medida de sedimentación de la que se hicieron 4 repeticiones por alícuota.

3.9 Ensayos microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio óptico y el electrónico operan de igual manera: un haz ancho de energía electromagnética (formado por fotones o electrones) se hace pasar a través de la muestra, como resultado, al pasar el haz emergente a través de unas lentes de cristal o electromagnéticas se forma una imagen ampliada. Ambos utilizan el principio de refracción de la energía electromagnética por medio de lentes para formar una imagen aumentada de la muestra. El microscopio electrónico de barrido (SEM) hace uso de un principio totalmente diferente para la formación de la imagen, y es el de la amplificación electrónica de señales generadas al irradiar la superficie de la muestra con un haz muy estrecho de electrones. Se puede decir que el haz de electrones del SEM barre la superficie de la muestra y que los electrones desviados por la capa metal son recogidos y proyectados sobre una pantalla para producir una imagen.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido perteneciente al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, para observar distintas muestras obtenidas a partir de los ensayos realizados (líquidos, filtros y membranas) con el fin de conocer la forma del polielectrolito y de los silicatos de zirconio. Además, se realizaron microanálisis de algunas de estas muestras para estudiar la posible composición del polielectrolito, y para determinar los elementos presentes en la capa de deposición de los filtros y membranas.

Las muestras observadas fueron las siguientes:

- Lechada (agua de salida de la molienda húmeda antes de adicionar el polielectrolito)
- Disolución del polielectrolito
- Agua de vertido sin filtrar
- Agua de vertido filtrada
- Torta de filtrado obtenida del agua de vertido con filtros de 0.45 μ m
- Membranas de ultrafiltración (10, 30, 50 y 100 kDa)

Para llevar a cabo el estudio de microscopía se metalizaron con carbono todas las muestras, las muestras de líquidos se desecaron previamente, al igual que las muestras de filtros y membranas las cuales se recortaron en trozos del tamaño del portaobjetos cilíndrico de cobre en el que se fijaron para ser metalizadas. En el microscopio electrónico de barrido se empleó el detector de composición (COMP) para buscar específicamente el zirconio.

3.10 Técnicas analíticas

Las diferentes técnicas analíticas empleadas y equipos utilizados para llevar a cabo las mediciones se describen en los siguientes apartados.

3.10.1 Determinación de la demanda química de oxígeno(DQO)

La DQO es un parámetro que mide la cantidad de materia orgánica existente en una muestra determinada. Se define como la cantidad de oxígeno que equivale a la cantidad de dicromato potásico consumido por las materias disueltas y en suspensión, este ensayo se realiza en un medio fuertemente acidificado empleando sulfato de plata como catalizador.

Esta determinación se lleva a cabo en base a la norma UNE 77004-2002, de dos formas: método tradicional, y por medio de *test* en cubeta DQO(*kits*).

Método tradicional

Gran parte de la materia orgánica se oxida por efecto de una mezcla caliente de dicromato y sulfúrico. La mezcla se pone en reflujo junto a la solución ácida con un exceso de sal de cromo ($K_2Cr_2O_7$). Una vez realizada la digestión, se valora el exceso con sal de Mohr (sulfato amónico de hierro [FAS]), que permitirá conocer la materia orgánica oxidable, calculada en términos de oxígeno equivalente ($mg\ O_2/l$).

Los reactivos necesarios para realizar la determinación de DQO son:

- Ácido sulfúrico – sulfato de plata: se añadieron 10 gr. de sulfato de plata (Ag_2SO_4) a 35 ml de agua, se agregaron lentamente y periódicamente 965 ml de ácido sulfúrico y se dejó reposar 2 días.
- Sulfato de hierro (II) y de amonio (FAS) $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 0.04 mol/l: se disolvieron 23.5 gr. de sulfato de hierro (II) y de amonio hexahidratado en agua, se añadieron 20 ml de ácido sulfúrico se dejó enfriar y se diluyó con agua hasta 1000 ml.
- Hidrógenoftalato de potasio ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) 2.0824 mmol/ l: se disolvieron en agua 0.4251 gr. de hidrógenoftalato de potasio, previamente desecado a 105°C , se diluyeron hasta 1000 ml con agua. Ésta es la solución patrón.
- Solución de ferroína: este es un reactivo comercial. Y se utilizó como indicador para la valoración.

El equipo y material que se utilizó para llevar a cabo la medición fue:

- Bloque metálico calefactor de J.P SELECTA
- Regulador de temperatura y tiempo RAT, de J.P. SELECTA.
- Tubos de digestión DQO
- Gradilla con soporte porta- tubos DQO
- Refrigerantes para tubos DQO
- Bolas reguladoras de ebullición
- Bureta de precisión para valoración

El procedimiento experimental para llevar a cabo esta determinación se describe a continuación:

- 1) Se colocaron en el tubo digestor de DQO 10 ml de la muestra a analizar; también se realizaron dos muestras de blanco (agua destilada) y una con la solución patrón.
- 2) Se añadieron 5 ml de dicromato potásico y 10 bolas pequeñas de ebullición.
- 3) Se añadieron 15 ml de ácido sulfúrico – sulfato de plata, agitando cuidadosamente el tubo con movimiento circular, enfriándolo bajo corriente de agua fría, con el fin de evitar la pérdida de sustancias orgánicas volátiles.
- 4) Se colocaron los tubos en la gradilla porta-tubos con soporte y se les acoplo un refrigerante, se colocaron en el bloque calefactor, el cual se programó para 2 horas a una temperatura de 170 °C.
- 5) Después de este tiempo se dejan enfriar los tubos y se valoran con la sal de Mohr en presencia de 3 gotas de solución de ferroína.

Para obtener el valor de la DQO se aplica la siguiente expresión:

$$DQO(mg/l) = \frac{8000 \cdot N(A - B)}{C} \quad (3.6)$$

donde:

- A: Volumen de sal de Mohr utilizado para valorar el blanco (ml).
B: Volumen de sal de Mohr utilizado para valorar la muestra (ml).
C: Volumen de muestra colocado en los tubos de DQO (ml).
N: Normalidad de la sal de Mohr.

Test en cubeta DQO (kits)

Este método es muy utilizado debido a su rapidez y seguridad de preparación al no tener que manipular reactivos, se determina por espectrofotometría aplicando un sistema que se basa en la utilización de *test* en cubetas (*kits*). Estos *kits* son pequeños tubos de ensayo que contienen el preparado justo de reactivos.

Para este método el equipo utilizado fue:

- Equipo espectrofotométrico marca Spectroquant NOVA 60 de Merck.
- Termoreactor modelo TR 300 de Merck.
- Tubos "*kits*", del rango de DQO: 25-1500 mg/l de Merck.

El procedimiento experimental con el que se realizó este método consiste en:

- 1) Agitar por balanceo el contenido del tubo *kit*.
- 2) Como se utilizó un *kit* con rango de 25 a 1500 mg/l, se introducen 3 ml de muestra en el tubo, se tapa y se agita vigorosamente.
- 3) Se colocan los tubos en el termoreactor, el cual se calienta previamente, ahí se realiza la digestión durante dos horas a una temperatura de 148°C.
- 4) Se retiran del termoreactor y se dejan enfriar por 10 min.
- 5) Después de este tiempo se agitan por balanceo y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente.
- 6) Las muestras se miden por medio del espectrofotómetro y se obtiene directamente el resultado en mg/l.

3.10.2 Determinación de sólidos totales

La determinación de los sólidos suspendidos totales se obtiene por diferencia de pesos; las cápsulas para sólidos totales fueron preparadas con anterioridad a peso constante en la estufa a 102° C. En esta medición se utilizaron 25 ml de cada muestra, que fueron adicionados por medio de pipeta en cada cápsula, antes de vaciar la muestra en la cápsula se realizan 3 enjuagues de la pipeta con ella.

3.10.3 Determinación de sólidos suspendidos totales

Ésta se llevo acabo en base a las normas UNE 872-1996 y UNE 77031-2002, referentes a la medición de sólidos suspendidos.

Las determinaciones se realizaron filtrando a vacío, utilizando un volumen de 100 ml por muestra, y preparando con anterioridad el filtro y cápsula a peso constante, a una temperatura en la estufa de 102° C. Esta medición, al igual que los sólidos totales se obtiene por la diferencia de pesos antes y después de la estufa, pasando las cápsulas por el desecador.

3.10.4 Determinación de la Turbidez

El turbidímetro DINKO D-112/D-112P fue empleado para las determinaciones de turbidez, obteniendo las mediciones en unidades NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

Este equipo fue calibrado con patrones de 5, 40 y 400, de 10, 100 y 1000 NTU respectivamente. Antes de medir cada muestra, se realizaron 3 enjuagues de la celda con la misma muestra.

3.10.5 Medición de conductividad

Ésta se realizó por medio de un conductímetro CRISON 524, con código 01-52401 y célula de grafito 52 90 con compensación automática de temperatura. Las mediciones al igual que el pH se realizaron con la muestra agitándose, para tener uniformidad. El conductímetro fue calibrado con el patrón de 1413 μS , a temperatura ambiente.

3.10.6 Medición de pH

El equipo utilizado para medir pH fue un pHmetro CRISON GLP 21, calibrado con patrones de 4 y 7 de valores de pH a temperatura ambiente; la muestra a medir debe de estar agitándose para cada medición.

3.10.7 Medición de viscosidad

Se realizaron medidas de la viscosidad cinemática, la cual es medida por medio de los viscosímetros Canon- Fenske, en unidades de centistokes (cst); basada en la norma UNE 21320 (1975) y UNE 26382 (1988).

Para realizar esta medición se utilizó un baño termostático a temperatura constante de 40 °C, ya que la constante de viscosidad mínima de los viscosímetros empleados se encuentra a esa temperatura. Se mide el tiempo que tarda en transcurrir el fluido dentro del viscosímetro, por medio de un cronómetro teniendo en cuenta las centésimas de segundo. Se realizaron 6 repeticiones en cada medida. La selección del viscosímetro se hizo teniendo en cuenta que el tiempo mínimo especificado para los viscosímetros es de 200 segundos y un máximo de 500 segundos.

4 RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

4.1 Resultados de caracterización del agua de vertido

4.1.1 Resultados de la medición de parámetros de caracterización

Como se mencionó antes, se llevaron a cabo mediciones de los diferentes parámetros. De la medición de estos parámetros en diferentes muestras de agua de vertido, se obtuvieron como resultado las características de referencia más significativas del agua de vertido (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Parámetros característicos del agua de vertido

Conductividad (mS/cm)	Sólidos Suspendidos (g/L)	Viscosidad (cst)	pH
3.11	0.346	0.6791	7.94
2.15	0.198	0.6760	7.36
2.77	0.243	0.7037	7.49
3.08	0.386	0.6731	7.51

Tras las primeras medidas del agua de vertido se observó una variación apreciable de los principales parámetros del agua de vertido especialmente en los casos de la conductividad, pH y los sólidos en suspensión. Con el fin de conocer perfectamente los rangos de variación de los parámetros para poder definir de forma más precisa el tratamiento a aplicar y asegurar su correcto funcionamiento, se decidió realizar un estudio de la variabilidad del agua de vertido (Apartado 3.3.2), cuyos resultados se comentan en el siguiente apartado.

4.1.2 Resultados del estudio de variabilidad

Como se comentó en el Apartado 3.3.2, se llevaron a cabo 4 pruebas de caracterización a partir del agua de vertido recogida por el equipo “toma muestras”, de las cuales dos fueron de 24 muestras recogidas cada hora en un día y las otras dos pruebas fueron 4 muestras por día durante 6 días. En este estudio se midieron de cada muestra, los parámetros: pH, conductividad, sólidos totales, sólidos suspendidos y viscosidad; obteniendo como resultados los presentados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Análisis de variabilidad de los parámetros medidos en el agua de vertido

Prueba		1*	2*	3**	4**
pH	promedio	7.4617	7.8009	7.8132	7.8311
	desviación estándar	0.0745	0.0591	0.1209	0.1060
	varianza	0.0055	0.0035	0.0146	0.0112
	mediana	7.4750	7.8100	7.8300	7.8000
	mínimo	7.2400	7.6700	7.6300	7.7000
Conductividad (mS/cm)	promedio	2.9029	3.3145	3.1895	3.1344
	desviación estándar	0.0104	0.0325	0.1300	0.0548
	varianza	0.0001	0.0011	0.0169	0.0030
	mediana	2.9000	3.3100	3.1500	3.1200
	mínimo	2.8900	3.2700	3.0700	3.0800
Sólidos Suspensión (g/l)	promedio	0.4774	0.5146	0.4994	0.4964
	desviación estándar	0.1329	0.1487	0.1344	0.1323
	varianza	0.0177	0.0221	0.0181	0.0179
	mediana	0.4800	0.4983	0.4875	0.4834
	mínimo	0.2743	0.2775	0.2600	0.2612
Sólidos Totales (g/l)	promedio	2.7216	3.1420	2.8680	2.8551
	desviación estándar	0.0833	0.0497	0.1812	0.0748
	varianza	0.0060	0.0025	0.0329	0.0056
	mediana	2.7440	3.1460	2.8960	2.8520
	mínimo	2.5960	3.0480	2.3280	2.7680
Viscosidad (cst)	promedio	0.6871	0.6823	0.6797	0.6786
	desviación estándar	0.0019	0.0013	0.0020	0.0018
	varianza	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	mediana	0.6869	0.6821	0.6799	0.6779
	mínimo	0.6853	0.6803	0.6765	0.6764

* Variación diaria

** Variación semanal

Según los resultados mostrados en dicha tabla, el agua de vertido tiene un pH que se encuentra en el rango neutro pero con tendencia alcalina, como lo muestra el promedio entre 7.4 y 7.9; la conductividad varía alrededor de 3.0 mS/cm; los sólidos totales oscilan en el rango de 2.60 a 3.15 g/l; la viscosidad se mantiene estable como lo indica la varianza y los sólidos en suspensión tienen una variación significativa, debido a que el mínimo está alrededor de 0.26 g/l y el máximo está alrededor de 0.78 g/l, por lo que el promedio se encuentra alrededor de 0.47 g/l. Por otro lado, se puede ver que la variación diaria es estable dependiendo de la jornada laboral, mientras que la variación semanal es significativa, esto se debe al proceso productivo y a las diferentes condiciones de trabajo que se tengan durante la semana. De esto se concluye que todos los parámetros varían en función de las condiciones del proceso industrial y de las características del producto a obtener, y que las variaciones de algunos parámetros son bastante significativas, pudiendo afectar al rendimiento del tratamiento a aplicar, especialmente en el caso de los sólidos en suspensión. Por ello, antes de proceder al tratamiento del agua de vertido se debería llevar a cabo un acondicionamiento de la misma para conseguir su homogeneización y el control de sus parámetros característicos, para así obtener un agua de características estables para el tratamiento posterior.

4.2 Investigación bibliográfica

Situación actual de la industria de procesado de zirconia

La industria cerámica utiliza ampliamente los pigmentos cerámicos con estructura de zircón. Esta sustancia se puede sintetizar y es normalmente blanca, pero puede adoptar diferentes colores si al momento de su síntesis se añaden cantidades pequeñas de sustancias colorantes³.

El zircón es un compuesto muy estable químicamente, en años recientes, ha atraído la atención como material de alta tecnología para los usos industriales debido a características mecánicas, termales, eléctricas, químicas y ópticas superiores²³. El uso de resinas aniónicas para la producción de zirconia tiene gran potencial debido a su alta calidad de zircón producido y la simplicidad del proceso²⁴. Además el zircón de buena calidad está disponible a un precio más barato^{23 25 26}. Los óxidos mezclados ZrO_2-SiO_2 son materiales prometedores que se utilizarán en un amplio espectro de usos incluyendo los procesos catalíticos, películas aisladoras de alta constante dieléctrica y cerámica de

²³ Garrido L. B., Aglietti E.F. *Zircon Based Ceramics by colloidal processing*. Ceramics International 27 (2001) 491-499

²⁴ Mohammed N.A, Daher A.M. *Preparation of high-purity zirconia from Egyptian zircon: an anion-exchange purification process*. Hydrometallurgy 65 (2002) 103-107

²⁵ Garrido L. B., Aglietti E.F. *Pressure filtration and slip casting of mixed alumina-zircon suspensions*. Journal of de European Ceramic Society 21 (2001) 2259-2266

²⁶ Garrido L. B., Aglietti E.F. *Reaction-sintered mullite-zirconia composites by colloidal processing of alumina-zircon-CeO2 mixtures*. Materials Science and Engineering A 369 (2004) 250-257

crystal²⁷. Una de las industrias encargadas de llevar a cabo la producción de arenas de silicato de zirconio en España, realiza esta producción por medio de distintos procesos de molienda, como son la molienda seca y la molienda húmeda. Para la separación de los sólidos de zirconio producidos en la molienda húmeda, se utiliza un polielectrolito aniónico, que actúa como coagulante para decantar dichos sólidos²⁸ ²⁹. Posteriormente los sólidos decantados son secados y pasan a formar el producto final. El sobrenadante de la decantación constituye el agua de vertido, que presenta un aspecto opaco debido a la interacción con los silicatos de zirconio y que contiene una cierta cantidad de polielectrolito³⁰.

Microfiltración como técnica eficaz de separación

La microfiltración es una técnica económica y eficiente para separar de un medio líquido las partículas de 0.01 micrómetros de tamaño; esta técnica se utiliza para concentrar las mezclas en las industrias de alimento, de bebida y de cosmético y para la separación de células en la industria de la biotecnología³¹. La filtración es obligada por la presión dinámica del agua, que depende del tamaño

²⁷ Gaudon A., Dauger A., Lecomte A., Soulestin B., Guinebretière R. *Phase separation in sol-gel derived ZrO₂-SiO₂ nanostructured materials*. Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Journal of the European Ceramic Society, France (2004).

²⁸ Costa A.L., Galassi C., et.al. *α-Alumina - H₂O interface analysis by electroacoustic measurements*. Journal of colloid and interface science 212 (1999) 350-356.

²⁹ Özacar M., Sengil I.A. *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 229 (2003) 85-96.

³⁰ Sancho M., Arnal J.M., Pineda A., Catalá R., Lora J.. *Application of Membrane Technology for the Treatment of the Effluent of a Zirconium Silicate Production Process*. Desalination (pendiente de publicación)

³¹ Meireles M., Molle C., Clifton M.J., Aimar P. *The origin of high hydraulic resistance for filter cakes of deformable particles: cell-bed deformation or surface-layer effect?*. Chemical Engineering Science 59(2004) 5819-5829.

del poro del medio del filtro³². El proceso de la filtración se representa generalmente por dos fases, la filtración, donde una torta se construye de la suspensión, y la expresión que permite la expulsión del líquido adicional por una acción que exprime. Además, la reducción del contenido líquido es importante para el coste que acarrea y las características de los materiales de desecho³³. En muchas industrias se ha utilizado la filtración y al tecnología de membranas para clarificación como la industria cervecera³⁴, La filtración por medio de filtros de disco es aplicada para la retención de sólidos así como para llevar a cabo la medición de estos, en la mayoría de las veces se realiza con filtros de 0.45 μm , por medio de un sistema de filtrado tipo Büchner, para diferentes aplicaciones^{35 36} como en las emulsiones de aceite^{37 38}, para la carga orgánica presente en el agua residual^{39 40}, en la desecación del lodo activo⁴¹, y para retener partículas de fosforo⁴².

³² Brinker, H A. Schröder G., Rösch R. *A high-resolution technique to size suspended solids in flow-through fish farms*. Aquacultural Engineering 32 (2004) 325-341.

³³ Mihoubi D., Vaxelaireb J., Zagrouba F., Bellagi A. *Mechanical dewatering of suspension*. Desalination 158 (2003) 259-265.

³⁴ Fillaudeau L., Carrère H. *Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes*. Journal of Membrane Science 196 (2002) 39–57.

³⁵ Siobhan F.E. Boerlage, M. D. Kennedy, M. R. et.al. *The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane*. Journal of Membrane Science 197 (2002) 1–21

³⁶ Youn K., Hong J., Baec D. *Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter -aid pretreatment*. Journal of Membrane Science 228 (2004) 179–186

³⁷ Hong A., Fane A.G., Burford R. *Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions*. Journal of Membrane Science 222 (2003) 19–39

³⁸ Hong A. C., Fanea A. G., Burford R. P. *The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions*. Desalination 144 (2002) 185-191

³⁹ Wang Gen-Shuh, Hsieh Shu-Ting. *Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer*. Environment International 26 (2001) 205±212

La microfiltración de frecuencia intermedia se utiliza extensamente para la purificación de las suspensiones coloides con las partículas en la gama los 0.1-20 μm ^{43 44}. Existen múltiples aplicaciones de la filtración con filtros de disco algunas de estas son^{45 46 47}: la separación de partículas finas y de cristal⁴⁸, como ya se dijo anteriormente para tratar emulsiones aceite-agua^{49 50}, y para concentrar suspensiones de levadura⁵¹. Un parámetro importante en el manejo de sólidos suspendidos es la turbidez del agua, la cual es una característica

⁴⁰ Chen Y., Chen Y.S, Gu G. *Influence of pretreating activated sludge with acid and surfactant prior to conventional conditioning on filtration dewatering*. Chemical Engineering Journal 99 (2004) 137–143.

⁴¹ Zamboulis D., Pataroudi S.I, Zouboulis A.I., Matis K.A. *The application of sorptive flotation for the removal of metal ions*. Desalination 162 (2004) 159-168

⁴² Shand C. A., Smith S., Edwards A. C., Fraser A. R. *Distribution of phosphorus in particulate, colloidal and molecular-sized fractions of soil solution*. Water. Resources. Vol. 34, No. 4, (2000) 1278-1284.

⁴³ Kosvintsev S., Cumming I., Holdich R., D. Lloyd D., Starov V. *Sieve mechanism of microfiltration separation*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 167–182

⁴⁴ Kosvintsev S., Holdich R.G., Cumming I.W., Starov V.M. *Modelling of dead-end microfiltration with pore blocking and cake formation*. Journal of Membrane Science 208 (2002) 181–192

⁴⁵ Taylor M., Clarke W.P., Greenfield P.F. *The treatment of domestic wastewater using small-scale vermicompost filter beds*. Ecological Engineering 21 (2003) 197–203

⁴⁶ Zhong J., Sun X., Wang C. *Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration* Separation and Purification Technology 32 (2003) 93-98

⁴⁷ Mills H., Blackburn S. *Zirconia toughened aluminas by hydro-thermal processing*. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1085±1090.

⁴⁸ Kang S., Choo K. *Use of MF and UF membranes for reclamation of glass industry wastewater containing colloidal clay and glass particles*. Journal of Membrane Science 223 (2003) 89–103

⁴⁹ Hong A. C., Fanea A. G., Burford R. P. *The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil in water emulsions*. Desalination 144 (2002) 185-191

⁵⁰ Thomassen J.K., Faraday D.B.F., Underwood B.O., Cleaver J.A.S. *The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer*. Separation and Purification Technology 41 (2005) 91–100

⁵¹ Brou A., Ding L., Boulnois P., Jaffrin M. *Dynamic microfiltration of yeast suspensions using rotating disks equipped with vanes*. Journal of Membrane Science 197 (2002) 269–282

óptica que causa la dispersión ligera y la absorción ligera de los compuestos en el agua³⁹.

Los procesos de membranas para la separación compuestos

En años recientes, la filtración por medio de membranas se ha convertido de las técnicas más comúnmente usadas para recoger y separar los coloides y las partículas de agua dulce y marinas. La razón primaria de esto es que permite la generación en el proceso de varios centenares de litros de agua recoger la cantidad deseada de coloides y de partículas para el estudio adicional, a pesar de su concentración baja. En adición, los efectos de la polarización por concentración en la superficie de la membrana y el ensuciamiento de la membrana son menores cuando están comparados con la filtración estándar⁵². La longevidad de las membranas ha impulsado el desarrollo de nuevas clases de membranas, varias técnicas químicas y físicas se han propuesto para modificar las membranas para la finalidad de mejorar el funcionamiento de éstas⁵⁵.

La tecnología de la membrana para el tratamiento de aguas residuales se ha ampliado durante las décadas pasadas debido a la legislación cada vez más rigurosa y al adelanto de continuación de la tecnología de la membrana⁵⁴.

⁵² Doucet F. J., Maguire L., Lead J. R. *Size fractionation of aquatic colloids and particles by cross-flow filtration: analysis by scanning electron and atomic force microscopy*. Analytica Chemical Acta, Volumen 522, Issue 1, (2004) 59-71.

⁵³ Faibish R. S., Cohen Y. *Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions*. Journal of Membrane Science 185 (2001) 129–143

⁵⁴ Chang I., Kim S. *Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance*. Process Biochemistry, Volumen 40, Issues 3-4 (2005) 1307-1314

Analíticas aplicadas a la medición de polímeros (polielectrolitos)

Existe una carencia de las técnicas apropiadas para el aislamiento y la caracterización de coloides; la inestabilidad coloidal, su concentración baja en las soluciones y la separación adecuada de coloides origina dificultades al analizarlos. Un mínimo de alteraciones en el muestreo y el fraccionamiento de estos, son requisitos fundamentales para el estudio de coloides. Muchos de los estudios actuales se realizan con el fin de obtener la adecuada separación de coloides y de partículas, para analizar estos estudios se utilizan las técnicas desarrolladas de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) microscopía de fuerza atómica (AFM), y la más tradicional microscopía electrónica de barrido (SEM)⁵³.

Los polielectrolitos actúan como floculantes eficaces y son utilizados para realizar la separación de sólido-líquido en las operaciones del tratamiento del agua y de aguas residuales. La formación de puentes entre las partículas coloides o la neutralización de la carga son conceptos aceptados para explicar el mecanismo de la floculación del coloide con el polielectrolito. Ambos mecanismos son inducidos por la adsorción del polielectrolito a la superficie coloidal. Es bien sabido que las cadenas del polielectrolito tienden a enrollarse según la conformación en la solución y que las bobinas se hincharán bajo condiciones de la fuerza iónica baja por la repulsión entre los segmentos cargados y se contraerán con un aumento de la fuerza iónica, porque se blindan

la repulsión electrostática. Las cadenas cambiarán su conformación en forma aplanada cuando se fijan por adsorción sobre superficies coloidales⁵⁵.

Existen aplicaciones donde la estabilidad de los coloides es función del pH, además de saber la influencia del polímero en la viscosidad²³.

Entre las analíticas más importantes para llevar a cabo la medición de polielectrolito en una disolución, tenemos que en 1985 Zdenek V. y Milan V. realizaron mediciones de viscosimetría y de HPLC para medir un polielectrolito⁵⁶, por otro lado, las titulaciones potenciométricas y la fluorescencia de rayos X, fueron estudiada por Varga I, y Nagy M para medir el contenido del metal del polielectrolito sin su descomposición⁵⁷. Así mismo, Chang L. y Bruchm M. D. determinan la concentración de un polímero catiónico por medio de NMR (Resonancia Magnética Nuclear), análisis de titulaciones⁵⁸, y por viscosidad, haciendo una comparación entre método y método⁵⁹. Existen varios casos en los que se utiliza la viscosimetría para medir distintos polielectrolitos^{60 61 62 63 64 65 66}, sin embargo, entre los métodos más

⁵⁵ Adachi Y., Aoki K. *Early-stage flocculation kinetics of polystyrene latex particles with polyelectrolytes studied in the standardized mixing Contrast of excess and moderate polyelectrolyte dosage* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 37–44

⁵⁶ Vinklerek, Zdenek; Vondruska, Milan; Mladek, Milan. *Analytical study of syntans. I. Syntan as a polyelectrolyte*. CODEN: KOZAAT ISSN: 0023-4338 Kozarstvi 35(1), (1985) 20-23.

⁵⁷ Varga I., Nagy M. *Investigation of polyelectrolytes by total reflection X-ray fluorescence spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 2229-2234.

⁵⁸ Bremmell K.E., Scales P.J. *Adhesive forces between adsorbed anionic polyelectrolyte layers in high ionic strength solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 247 (2004) 19–25

⁵⁹ Chang L., Bruch M., et.al. *NMR spectroscopy for determination of cationic polymer concentrations*. Water Research 36 (2002) 2255-2264.

⁶⁰ Sotiropoulou M., Cincub C, Bokiase G., Staikos G. *Water-soluble polyelectrolyte complexes formed by poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly(sodium acrylate-cosodium 2-acrylamido-2-*

fiables y más óptimos se encuentra la medición de potencial zeta. Petterson A. y Marino G. miden las interacciones electrostáticas de polielectrolito por medio del potencial zeta⁶⁷, de igual forma Chu C. P. y Lee D. J., por medio del potencial zeta mide un polielectrolito catiónico⁶⁸, también Balastre M. y Persello J. relacionan los valores de potencial zeta en función de la concentración de polielectrolito⁶⁹, cabe destacar que así como estos existen muchos estudios en donde se emplea el potencial zeta para determinar la concentración de polielectrolito.^{28 29 70 71}. Sin embargo, las mediciones de potencial zeta requieren

methyl-1-propanesulphonate)-graft-poly(N,Ndimethylacrylamide)copolymers. Polymer 45 (2004) 1563–1568

⁶¹ Xu Y., Deng Y. *Characterization of charge neutralization reaction in aqueous solution using the membrane separation method.* Journal of Colloid and Interface Science 264 (2003) 271–276

⁶² Holappa S., Andersson T., et. al. *Soluble polyelectrolyte complexes composed of poly(ethylene oxide)- block-poly(sodium methacrylate) and poly(methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride).* Polymer 44 (2003) 7907–7916

⁶³ Nagy M. *Viscometric and conductometric study of polyelectrolytes of low charge density in salt free aqueous solutions* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 250 (2004) 467–471

⁶⁴ Bueno S., Moreno R., et.al. *Reaction sintered Al₂O₃/Al₂TiO₅ microcrack-free composites obtained by colloidal filtration.* Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2785–2791

⁶⁵ Voisin D., Vincent B. *Flocculation in mixtures of cationic polyelectrolytes and anionic surfactants* Advances in Colloid and Interface Science 106 (2003) 1–22

⁶⁶ Rushing T.S., Hester R.D.. *Semi-empirical model for polyelectrolyte intrinsic viscosity as a function of solution ionic strength and polymer molecular weight.* Polymer 45 (2004) 6587–6594

⁶⁷ Pettersson A., Marino G., et.al. *Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y–ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte* Journal of Colloid and Interface Science 228, (2000) 73–81

⁶⁸ Chu C. P., Lee D. J., Chang C. Y. *Thermogravimetric Analysis of Activated Sludge Flocculated With Polyelectrolyte.* Journal Of Environmental Engineering, Vol. 126, No. 12, (2000) 1082-1087.

⁶⁹ Balastre M., Persello J., et.al. *Binding and Ion-Exchange Analysis in the Process of Adsorption of Anionic Polyelectrolytes on Barium Sulfate.* Journal of Colloid and Interface Science 219, (1999) 155–162.

⁷⁰ Zeng Y., Zimmermann, et. al. *Tape casting of PLZST tapes via aqueous slurries.* Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 253–258

⁷¹ Shojai F., Pettersson A.B.A., et.al. *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y±ZrO₂ powder.* Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 277±283

de un equipo en específico, y muchos investigadores proponen distintas formas de medir los polielectrolitos, como análisis gravimétricos⁷², la electroforesis capilar de zona (CZE)⁷³, como se menciono antes la NMR y la turbidez^{74 75} y por ultimo cabe mencionar que Barany S. et.al. relaciona el índice de sedimentación con respecto a los polímeros aniónicos⁷⁶.

Esta investigación se enfoca al estudio de la aplicación de la tecnología de membranas para llevar a cabo la separación del polielectrolito del agua de vertido, con el objetivo de minimizar la cantidad de agua de vertido y generar un agua tratada con las características adecuadas para su reutilización en el proceso de molienda. El tratamiento propuesto para realizar este objetivo consta de una primera fase de pretratamiento mediante membranas de microfiltración para eliminar los sólidos suspendidos^{77 32}, que podrían incorporarse posteriormente al producto final del proceso³³. La segunda parte del tratamiento consiste en aplicar un proceso de membranas para concentrar el polielectrolito y obtener un agua en condiciones adecuadas para ser reutilizada.

⁷² Ghimici L., Dranca I. *Hydrophobically modified cationic polyelectrolytes*. European Polymer Journal 37 (2001) 227±231

⁷³ Schmitt-Kopplin P, Freitag D., Kettrup A. *Capillary zone electrophoretic studies on norwegian surface water natural organic matter* Environment International, Vol. 25, No. 213, (1999) 259-274.

⁷⁴ Macdonald P. M., Crowell K., *H NMR and polyelectrolyte-induced domains in lipid bilayers*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 16 (2000) 21–36

⁷⁵ Asrof Ali Sk., Al-Muallem H. A., Mazumder M. A.J. *Synthesis and solution properties of a new sulfobetaine/sulfur dioxide copolymer and its use in aqueous two-phase polymer systems*. Polymer 44 (2003) 1671–1679

⁷⁶ Baranya S, et.al. *Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes*. Advances in Colloid and Interface Science 111 (2004) 117–129

⁷⁷ Sakol D., Konieczny K. *Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes*. Desalination 162 (2004) 61-73

4.3 Determinación de la técnica analítica para la medición del polielectrolito

Como parte fundamental de esta Tesis Doctoral se encuentra la determinación de la técnica analítica para la medición de polielectrolito; sin embargo, aunque en el estudio bibliográfico se encontraron distintas metodologías se optó por realizar metodologías que fueran factibles y a la vez eficientes para dicha determinación.

4.3.1 Concentración límite de coagulación de polielectrolito

Para la realización de esta prueba se utilizó un volumen inicial de 200 ml de lechada, y una concentración en la disolución de polielectrolito de 1 ppm, también se hicieron mediciones puntuales de conductividad, dando como resultado que el polielectrolito no influye en la conductividad, ya que ésta se mantiene constante. En la Tabla 4.3, se presentan los resultados, a partir de las ecuaciones del Apartado 3.4.

Como resultado de la prueba se observa que el polielectrolito aniónico empleado es un coagulante muy efectivo, ya que con poca cantidad adicionada de éste, logra formar flóculos (floculación) y provocar la sedimentación, es decir, la separación del producto en el fondo del decantador.

Tabla 4.3 Resultados de la prueba de concentración de coagulación de polielectrolito

V _{pi} [ml]	V _{dpi} [ml]	K [mS/cm]	C _p [ppm]	Observaciones
0	0	2.13	0	Lechada (sólidos suspendidos)
0.1	0.1	2.13	0.0005	Empieza la floculación
0.1	0.2		0.0010	Se aprecia la separación
0.1	0.3	2.13	0.0015	Empieza la coagulación
0.1	0.4	2.13	0.0020	La mayoría de los flóculos ya sedimentaron
0.1	0.5		0.0025	Sigue la sedimentación
0.1	0.6	2.13	0.0030	Existen algunos granulos suspendidos
0.1	0.7		0.0035	Ya sedimento casi todo
0.1	0.8		0.0040	Casi sin presencia de flóculos
0.1	0.9		0.0045	Agua similar al agua de vertido
0.1	1.0		0.0050	Muchos flóculos sedimentados
0.1	1.1	2.13	0.0055	
0.2	1.3		0.0065	
0.2	1.5		0.0075	
0.2	1.7	2.13	0.0084	Mucho sedimento
0.3	2.0		0.0099	Agua con un color similar al agua de vertido
0.2	2.2		0.0108	El agitador se detuvo por causa del sedimento
0.1	2.3	2.13	0.0114	No flóculos, partículas sedimentadas, agua de vertido.

V_{pi}= Volumen adicionado de la disolución de polielectrolito

C_p= Concentración de polielectrolito

V_{dpi} = Volumen acumulado de la disolución de polielectrolito

K= Conductividad

4.3.2 Ensayos de Viscosimetría

Para determinar la concentración de polielectrolito, uno de los dos métodos analíticos empleados en esta investigación, ha sido la viscosimetría. Este método es bueno para obtener datos exactos, teniendo en cuenta la técnica del Apartado 3.10.7. Los ensayos que se hicieron de la viscosidad fueron con diferentes disoluciones de polielectrolito a diferentes concentraciones incluyendo la disolución de polielectrolito estándar (1 ppm), con el agua de vertido y el permeado obtenido de las membranas.

Se prepararon disoluciones modelo de polielectrolito teniendo en cuenta un rango de valores para el alimento y un rango valores para el permeado, para los ensayos con membranas de ultrafiltración, estas disoluciones fueron de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm para el alimento y 1, 2, 3, 4, 5 ppm para el permeado.

En el caso de las disoluciones a concentraciones altas, el método ha resultado muy adecuado, específicamente para concentraciones de polielectrolito entre 10 y 100 ppm, debido a que la diferencia de valores en este rango es representativa (Fig. 4.1), por lo que el método se puede aplicar al alimento de ultrafiltración (agua obtenida de filtración). Mientras que, para valores menores de 10 ppm, el rango existente entre ellos es muy pequeño y difícil de cuantificar como se puede apreciar en la Fig. 4.2, por lo que los valores de viscosidad son poco significativos para ese rango (Tabla 4.4).

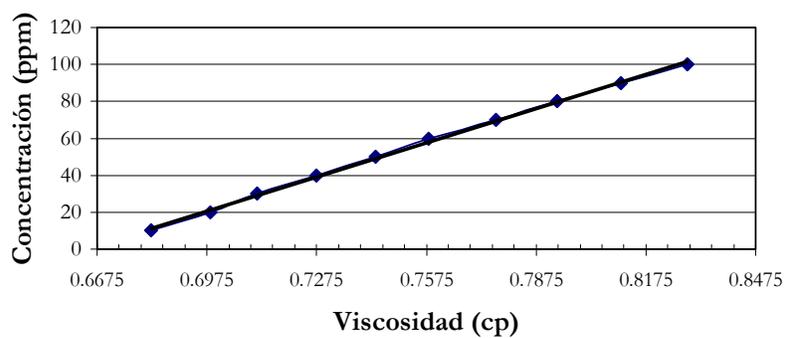


Fig. 4.1 Resultados de viscosidad para disoluciones de altas concentraciones

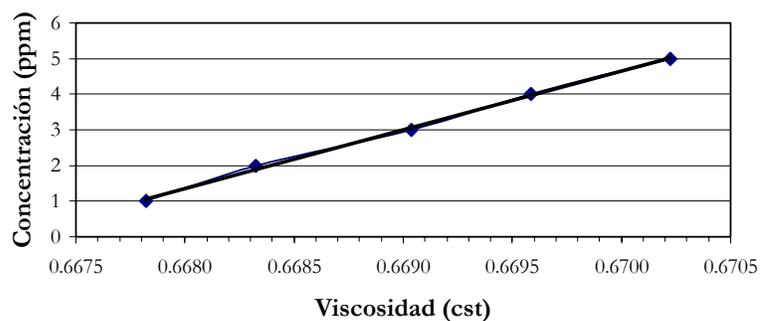


Fig. 4.2 Resultados de viscosidad para disoluciones de bajas concentraciones

Tabla 4.4 Resultados de viscosidad de disoluciones de polielectrolito de diferentes concentraciones

Concentración [ppm]	Viscosidad (μ) [cst]
100	0.8288
90	0.8107
80	0.7932
70	0.7764
60	0.7582
50	0.7436
40	0.7275
30	0.7113
20	0.6984
10	0.6821
5	0.6706
4	0.6696
3	0.6690
2	0.6683
1	0.6682
0	0.6681

Las concentraciones de polielectrolito en el alimento y el permeado son muy bajas (menores a 5 ppm), rango no significativo de medida de la viscosidad. Por lo que, para calcular el rendimiento de las membranas en cuanto a la retención del polielectrolito, se realizaron ensayos suficientemente largos para determinar la concentración de éste (Apartado 4.4.3).

El resumen de los resultados obtenidos con el agua de vertido y con el permeado en los ensayos de membranas con ultrafiltración, se muestra en la Tabla 4.5; éstos reafirman que a pesar de ser un método analítico factible y conveniente para altas concentraciones, no se ha podido utilizar para cuantificar los valores del índice de retención de las membranas, ya que la concentración de polielectrolito en el agua de vertido es bastante baja (alrededor de 5 ppm), teniendo en las medidas de viscosidad una diferencia alrededor de 0.002 unidades entre las muestras del alimento y los permeados, por lo que resulta inapreciable el cálculo del índice de rechazo.

Tabla 4.5 Resultados de viscosidad de agua de vertido y permeado de membranas

	Muestra				
	Agua de Vertido	Permeados de membranas			
		10kDa	30kDa	50kDa	100kDa
Viscosidad [cts]	0.6732	0.6703	0.6701	0.6717	0.6702

Para conocer exactamente la concentración de polielectrolito en los permeados se debería emplear un método analítico más preciso para bajos niveles de concentración.

4.3.3 Ensayos de Sedimentación

El segundo método analítico empleado para determinar la concentración del polielectrolito ha sido la medida de sedimentación. Este método se utilizó en

los ensayos de larga duración de ultrafiltración (Apartado 4.4.3) en los que se pretendía aumentar la concentración de polielectrolito de forma significativa.

Para llevar acabo las medidas de sedimentación como se describe en el Apartado 3.5.2, se realizó una curva patrón a diferentes concentraciones, la cual esta basada en la característica floculante del polielectrolito, y se llevo a cabo con la finalidad de obtener una ecuación para determinar dicha concentración de polielectrolito a partir del volumen sedimentado en un cierto tiempo.

Para realizar las medidas de sedimentación de las diferentes concentraciones (0, 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm). utilizadas para la curva patrón, se llevaron acabo ensayos de sedimentación a diferentes volúmenes (5, 10, 20, 25, 40, 50, 60, 75 y 100 ml.) para dos disoluciones (10 y 100 ppm), con el fin de obtener un volumen optimo en el cual el comportamiento del polielectrolito fuera constante y solo estuviera determinado por la concentración de la disolución y no por la cantidad empleada.

Tras estos ensayos se determino que el volumen optimo, es 25 ml; como se puede observar en la Fig. 4.3, la velocidad de sedimentación que tiene la disolución de 10 ppm con ese volumen es más lenta que la que tiene la disolución de 100 ppm, como se esperaba.

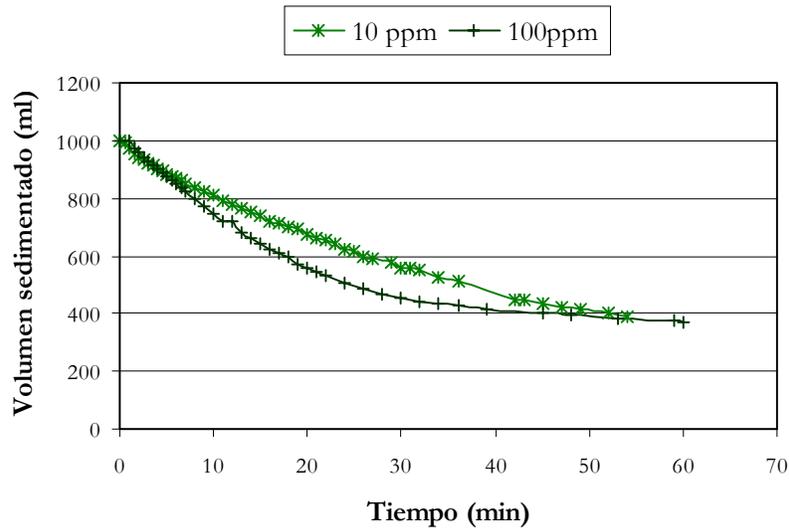


Fig. 4.3 Velocidad de sedimentación para 10 y 100 ppm al volumen óptimo (25ml)

Una vez obtenido el volumen óptimo se realizó la curva patrón a distintas concentraciones (0, 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm), para cada concentración se llevaron a cabo 6 repeticiones de la medida de sedimentación, con el promedio de estas repeticiones se obtuvo la curva de sedimentación para cada concentración y a su vez, la curva patrón. La Fig. 4.4, muestra la curva patrón donde se puede observar que la velocidad de sedimentación crece a medida que aumenta la concentración de polielectrolito, como se esperaba. Por lo tanto, la medida de sedimentación es una metodología eficaz para la determinación de la concentración de polielectrolito en el agua.

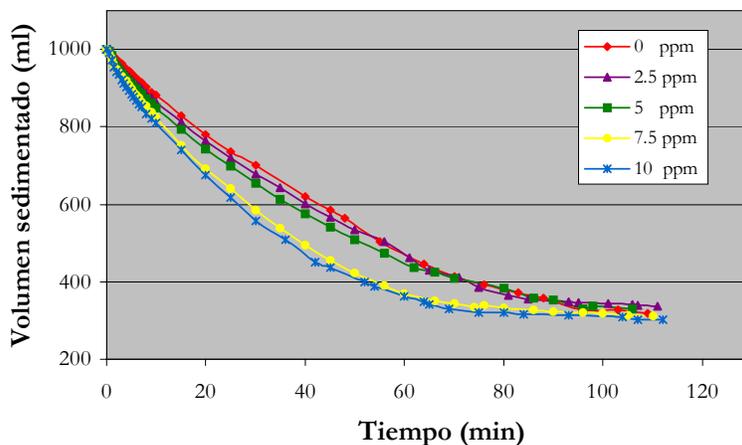


Fig. 4.4 Curva patrón de sedimentación

Con la curva patrón se obtiene el tiempo de referencia, que como se mencionó en el Apartado 3.5.2 va estar determinado por la diferencia máxima de volumen entre concentraciones (0, 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm), esa diferencia se puede observar en el minuto 43. Definido el tiempo de referencia, a cada concentración le corresponde un volumen de sedimentación a ese tiempo de referencia, ese volumen de sedimentación es representado en una curva “volumen sedimentado frente a concentración de polielectrolito”.

A partir de esta curva, obtenemos la ecuación que nos relaciona el volumen de sedimentación con la concentración de polielectrolito, al tiempo de referencia igual a 43 min.:

$$C_{pe} = -0.0002 V_{sed}^2 + 0.1982 V_{sed} - 28.808 \quad (4.1)$$

Donde:

C_{pe} Concentración de polielectrolito

V_{sed} Volumen sedimentado

4.4 Estudio de pretratamiento: ensayos de filtración

El acondicionamiento del agua de vertido para su tratamiento se lleva a cabo por medio de ensayos de filtración. Este estudio del pretratamiento como se comentó en los Apartados 3.6, 3.7.2 y 3.7.3 se realizó por medio de diferentes tipos y ensayos de filtración; sin embargo, antes de realizar cualquier ensayo, se llevaron a cabo pruebas de selección de tamaño de poro y de la configuración del filtro a utilizar, las cuales se describen en los siguientes Apartados.

4.4.1 Selección de tamaño de poro

En estas pruebas se realizaron filtraciones con filtros de diferente tamaño de poro para hacer una comparación de la retención de sólidos de cada uno.

Al medir los sólidos en suspensión con los filtros de diferentes tamaños de poro, en un rango entre 1.0 y 0.22 μm , se encontró que la variación de sólidos retenidos por los distintos filtros es mínima, teniendo un error promedio de 0.05 entre muestras (Tabla 4.6); esto indica que mediante el filtro de mayor tamaño de poro (1.0 μm) es posible retener la mayor parte del zirconio presente en el agua de vertido. Sin embargo, después de realizar los ensayos, se observó

que usando un filtro de tamaño de poro grande (1.0 y 0.7 μm) podría producir un agua de baja calidad; y, si se usa un filtro de tamaño de poro pequeño (0.3 y 0.22 μm) podría ocasionar una obstrucción del filtro y por lo tanto se tendría una baja producción.

Por lo tanto, el filtro de tamaño de poro más adecuado es el de 0.45 μm , además de ser el estandarizado para la determinación de los sólidos en suspensión.

Tabla 4.6 Selección del filtro adecuado, según el tamaño de poro.

Muestra	Tamaño poro (μm)	Conductividad del filtrado (mS/cm)	Sólidos Suspendedos (g/l)	Error	Turbidez del filtrado NTU
1	0.45	3.00	0.346	0.000	3.268
2	0.70	2.99	0.325	0.061	3.211
3	1.00	2.99	0.356	0.029	3.869
4	0.45	2.93	0.323	0.066	3.300
5	0.70	2.83	0.329	0.049	3.447
6	1.00	2.85	0.309	0.107	3.590
7	0.45	2.90	0.352	0.017	3.504
8	0.70	2.91	0.334	0.035	3.390
9	1.00	2.92	0.336	0.029	3.211
10	0.22		0.298	0.139	
11	0.30		0.328	0.052	
12	0.45		0.353	0.020	

4.4.2 Selección de la configuración de filtro

Una vez definido el tamaño de poro de 0.45 μm como más adecuado, se seleccionó la configuración de filtro óptima para llevar a cabo la filtración del agua de vertido antes de su tratamiento por membranas de ultrafiltración.

Esta selección se realizó tomando en cuenta dos puntos principales:

- La calidad del agua obtenida después de la filtración, y
- El volumen obtenido de filtrado.

Ensayos con filtros de disco

La filtración por medio de filtros de disco, se realizó en el equipo mostrado en la Fig. 3.2 del capítulo anterior, ésta se llevó a cabo con filtros de acetato de celulosa de diámetro de 47 mm. A pesar de que la calidad del filtrado obtenido es la adecuada para su aplicación en los ensayos de ultrafiltración, esta metodología de filtración se descartó debido a que por medio de estos filtros se obtienen caudales de filtrado muy bajos, entre 0.81 y 3 l/h dependiendo de las características del agua de vertido. Además, este equipo está diseñado para aplicaciones a escala del laboratorio.

Ensayos con filtros de cartucho

Como se mencionó en el Apartado 3.6.2, se adquirieron microfiltros de cartucho de dicho tamaño de poro para filtrar el agua de vertido, utilizando para

ello la bomba neumática del equipo mostrado en el capítulo anterior en la Fig. 3.4. Estos ensayos se llevaron a cabo con dos tipos de filtros de cartucho en los que se midió el caudal de filtrado: con filtro de cartucho plisado, se obtuvo un caudal de filtrado de 1034 l/h., mientras que con el filtro de cartucho de profundidad o embobinado, se obtuvo un caudal de filtrado de 1586 l/h.

Con el paso del tiempo, en estas pruebas se observó una alta pérdida de carga en ambos filtros, debido a la colmatación de los mismos por los sólidos presentes en el agua de vertido. Aunado a esto, se obtuvo una calidad del agua filtrada peor que en los ensayos con filtros de disco.

Ensayos con membranas de Microfiltración

Aunque los resultados de la filtración convencional no fueron lo esperado, a partir de las condiciones ensayadas, se considera que la filtración es fundamental, ya que puede resultar eficaz para eliminar los sólidos en suspensión, en este caso, los silicatos de zirconio, por lo que decidió realizar un ensayo con filtración tangencial por medio de membranas de microfiltración de acetato de celulosa (Apartado 4.3.3), estas fueron ensayadas en la planta piloto de membranas descrita en el Apartado 3.7.1

Con esta configuración de filtro se obtuvieron resultados favorecedores, donde la turbidez nos indica que la calidad del filtrado es adecuada para el tratamiento por membranas de ultrafiltración, al pasar de una turbidez del agua de vertido de 788.2 NTU a una turbidez del filtrado de 5.432 NTU; además, se obtuvo un caudal de filtrado entre 50 y 140 l/m²h, dependiendo de las características con las que se encuentre el agua de vertido.

4.4.3 Ensayo de microfiltración de larga duración

Este ensayo de larga duración de microfiltración se realizó para conocer la efectividad del proceso pretratamiento por medio del proceso de microfiltración a largo plazo.

Antes de llevar a cabo este ensayo, como se comentó en el Apartado 3.7.2, se llevo a cabo un ensayo previo de caracterización de las membranas, éste se realizó con agua destilada producida dentro del Laboratorio de Investigación Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, la cual tiene una conductividad de $8.9 \mu\text{S}/\text{cm}$. La permeabilidad obtenida en este ensayo para las membranas de MF, se presenta en la Fig. 4.5, donde se puede observar que el *flux* de permeado se estabiliza en aproximadamente $400 \text{ l}/\text{m}^2\text{h}$ al cabo de 2 horas.

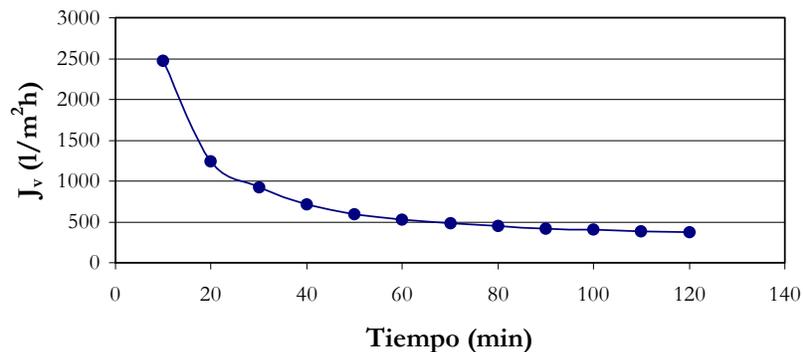


Fig. 4.5 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de caracterización de la membrana de MF)

El ensayo de larga duración con agua de vertido estuvo determinado por el tiempo en que se tardará en vaciar el volumen del tanque de alimentación, la duración de todo el ensayo de microfiltración fue de 24 horas y media, en las que se realizaron medidas de conductividad, la cual se mantiene constante en 3.08 mS/cm. La densidad de flujo de permeado con respecto al tiempo durante el ensayo se representa en la Fig. 4.6, este J_v de permeado se estabiliza en 140 l/m²h; sin embargo, se puede observar que existe una disminución progresiva de la permeabilidad esto se debe a que existe una acumulación de sólidos (silicatos de zirconio) sobre la superficie de las membranas, dicha pérdida de caudal se puede controlar haciendo limpiezas periódicas de las membranas.

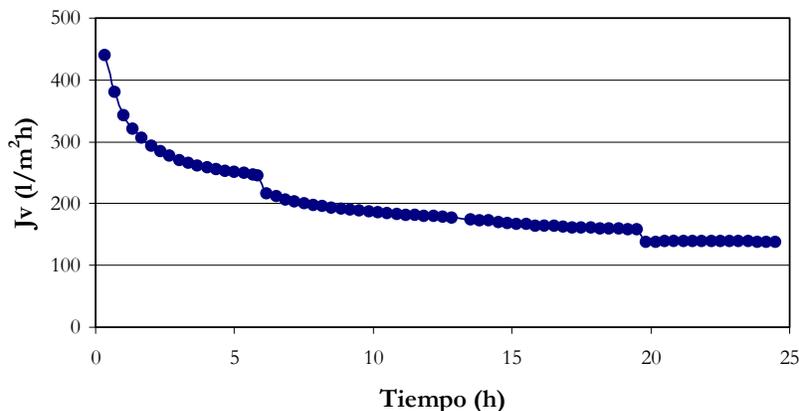


Fig. 4.6 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de larga duración de MF)

El agua de vertido utilizada para este ensayo se dejó sedimentar previamente durante 24 horas, dicha agua se caracterizó antes y después de la sedimentación, además de caracterizar el filtrado obtenido del proceso de microfiltración. Los resultados de esta caracterización se presentan en la Tabla 4.7, a la vista de los resultados se observa una importante disminución de la turbidez, por lo que se puede concluir que las membranas de microfiltración ensayadas son muy efectivas en la eliminación de los sólidos de zirconio.

Tabla 4.7 Características de las diferentes aguas muestreadas en el ensayo de microfiltración

Agua muestreada	Conductividad (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)
Alimento	3.06	6.64	788.2
Alimento sedimentado	3.04	6.84	515.2
Filtrado	3.04	7.34	5.432

Al término de este ensayo se realizó una limpieza de aclarado (arrastre), con el fin de limpiar la instalación.

4.4.4 Ensayos de microfiltración con limpieza

La optimización del proceso de microfiltración como pretratamiento al agua de vertido, consiste básicamente en la aplicación de diferentes limpiezas en los ensayos de larga duración de microfiltración. Estas limpiezas se llevan a cabo periódicamente.

Como se menciona en el Apartado 3.7.3, se realizaron cuatro ensayos diferentes, donde tres de ellos fueron ensayos de larga duración con limpiezas periódicas. Antes de estos ensayos se realizó un ensayo de larga duración sin limpiezas con agua de vertido para observar el comportamiento de la permeabilidad de las membranas, el cual se muestra en la Fig. 4.7, donde la densidad de flujo de permeado se estabiliza en 50 l/m²h.

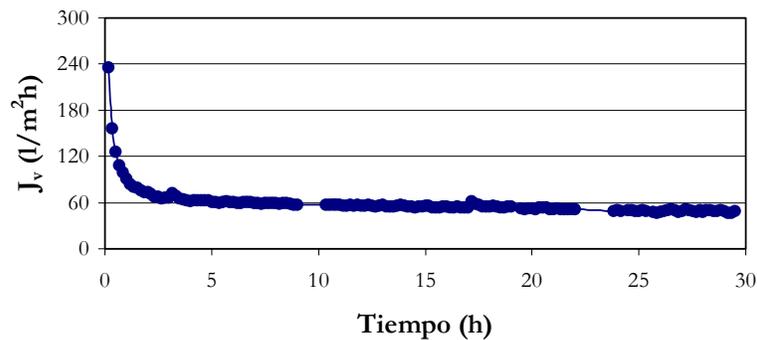


Fig. 4.7 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (ensayo de larga duración de MF sin limpieza)

Como se puede observar existe una diferencia de *flux* de permeado con respecto al *flux* de permeado medido en el ensayo del Apartado 4.3.3, donde dicho *flux* se estabiliza a los 140 l/m²h; a pesar de que se emplearon membranas con las mismas características, esta diferencia de densidad de flujo de permeado entre ensayo y ensayo se debe a las características del agua de vertido utilizada en cada ensayo, que, como se comentó al inicio del capítulo en el Apartado 4.1.2, varía según las condiciones del proceso industrial y del producto a obtener.

Por esta razón, para cada ensayo realizado se caracterizó el agua de vertido empleada, la cual se sedimentó previamente durante 24 horas, así mismo se caracterizó el filtrado de cada una y el alimento antes de sedimentar.

El agua empleada para la realización de este ensayo de microfiltración sin limpieza es la misma que se empleó en los ensayos con limpieza de arrastre y limpieza en contracorriente (retrolavado por rechazo), sus características se muestran en la Tabla 4.8. En la misma Tabla se muestran las características del filtrado obtenido en este ensayo, como se puede observar existe una disminución en la turbidez y los sólidos suspendidos, lo que nos indica que las membranas de MF están reteniendo la mayor cantidad de silicatos y zirconio, lo que genera un agua en condiciones suficientes para su utilización en el proceso de ultrafiltración.

Tabla 4.8 Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración sin limpieza

	pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Viscosidad (cst)	SST (g/l)	ST (g/l)
Agua de vertido	6.40	2.76	246.0	0.6728	0.233	2.730
Agua de vertido sedimentada	6.45	2.42	110.5	0.6724	0.100	2.624
Filtrado	6.92	2.94	6.715	0.6708	0.028	2.596

Ensayo de microfiltración con limpieza química

Con la finalidad de recuperar la membrana después de haberse realizado el ensayo de larga duración con agua de vertido se llevo a cabo este ensayo con un protocolo diferente al resto de los ensayos con limpiezas, en este caso no se realizaron limpiezas periódicas durante el ensayo; sin embargo, este ensayo se dividió en cinco partes, tres de ellas son ensayos de caracterización de la membrana, con las que se pretendió observar los cambios de la densidad de flujo de permeado de la membrana, después del ensayo de larga duración y después de aplicar la limpieza química. En la Tabla 4.9 se presenta el orden de las cinco partes de este ensayo y se muestran los *flux* de permeado en el estado estacionario y las características principales de cada ensayo.

Tabla 4.9 Características del ensayo de microfiltración con limpieza química

Orden	Ensayo	Jv (l/m ² h)	Características
1	Ensayo de caracterización de membrana	400	Se utilizó agua destilada, duración de 2 horas
2	Ensayo de larga duración	140	Se utilizó agua de vertido, duración de 24 horas y media
3	Ensayo de caracterización de membrana	120	Se utilizó agua destilada, duración de 2 horas
4	Limpieza química	(Ácido cítrico al 1%, duración 1 hora)	
5	Ensayo de caracterización de membrana	130	Se utilizó agua destilada, duración de 2 horas

El *flux* de permeado del ensayo de caracterización de la membrana al inicio y del ensayo de larga duración se muestra en las Fig. 4.5 y Fig. 4.6, las cuales se describieron en el apartado anterior.

Como se puede observar en la Tabla 4.9, tras la limpieza química no existe un cambio significativo en la permeabilidad de la membrana, se presenta un pequeño aumento de *flux* de permeado, el cual al ser comparado con el *flux* de permeado al inicio de la prueba, es insignificante. Por lo que se concluye que este protocolo de limpieza no es el adecuado para la recuperación de la permeabilidad de la membrana, sin embargo, la limpieza química no se descarta como un opción favorecedora para la eliminación del ensuciamiento depositado en la membrana.

Al igual que en el ensayo descrito en el Apartado 4.3.3, se llevo a cabo un ensayo de caracterización de las membranas con agua de grifo filtrada previamente, para cada una de las distintas limpiezas estudiadas en los ensayos de larga duración. El *flux* de permeado de estos ensayos se muestra en la Fig. 4.8.

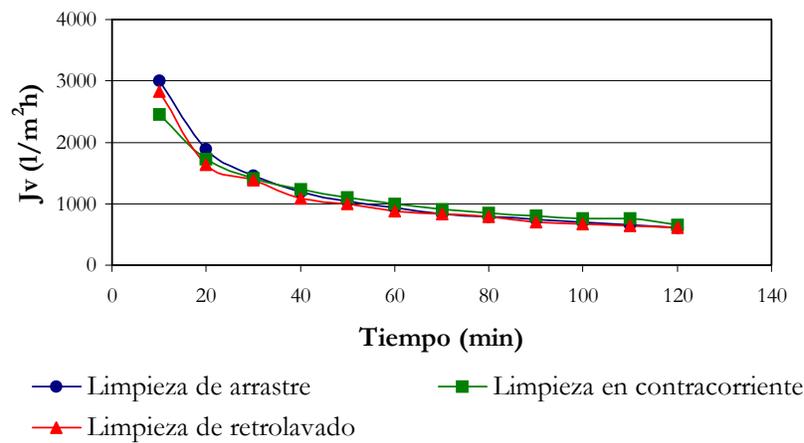


Fig. 4.8 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los diferentes ensayos de microfiltración con limpiezas

Como se puede observar, la permeabilidad se estabiliza en los 650 l/m^2h , y es la misma para los ensayos de caracterización de las membranas de cada uno los ensayos de larga duración realizados con diferentes limpiezas.

Ensayo de microfiltración con limpieza de arrastre

Como parte de la optimización de los ensayos de microfiltración se realizó un ensayo de microfiltración con limpiezas periódicas de arrastre por medio del equipo descrito en el Apartado 3.7.1. Durante dicho ensayo se obtuvo el *flux* de permeado, el cual se midió en intervalos de 20 min.

Cuando en el ensayo de larga duración se llegaba a la estabilización del *flux* de permeado, se aplican las limpiezas de arrastre, con la finalidad de evitar una acumulación de silicatos de zirconio en el agua. Durante las 22 horas en las que se realizó el ensayo se llevaron a cabo 3 limpiezas de arrastre, en todas ellas no se observó mejoría en la densidad de flujo (Fig. 4.9), además de las limpiezas se hicieron paradas nocturnas, en las que se logró ver una pequeña mejoría sin embargo, ésta no es representativa.

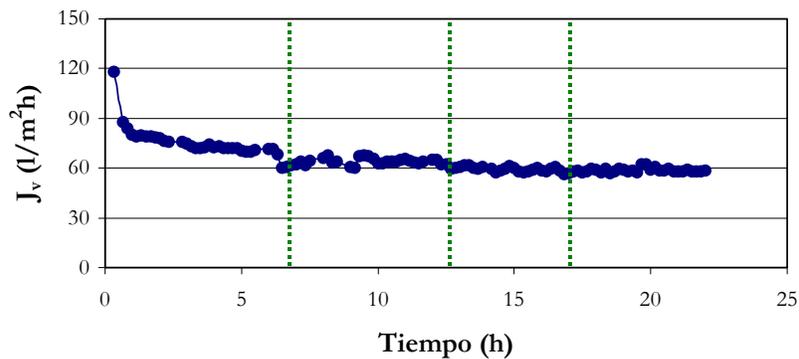


Fig. 4.9 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza de arrastre

A pesar de que el caudal de permeado no se recupero con la limpieza de arrastre, la calidad del agua obtenida en el ensayo de microfiltración es adecuada para utilizarse en tratamiento por medio de ultrafiltración. En la Tabla 4.10 se muestra la caracterización del agua de vertido empleada para este ensayo, así mismo en la Fig. 4.10 se muestra una comparación de los parámetros de turbidez y sólidos suspendidos totales, los cuales son los más representativos para este ensayo.

Tabla 4.10 Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza de arrastre

	pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Viscosidad (cst)	SST (g/l)	ST (g/l)
Agua de vertido	6.40	2.76	246.0	0.6728	0.233	2.730
Agua de vertido sedimentada	6.45	2.42	110.5	0.6724	0.100	2.624
Filtrado	7.11	2.69	3.416	0.6711	0.027	2.577

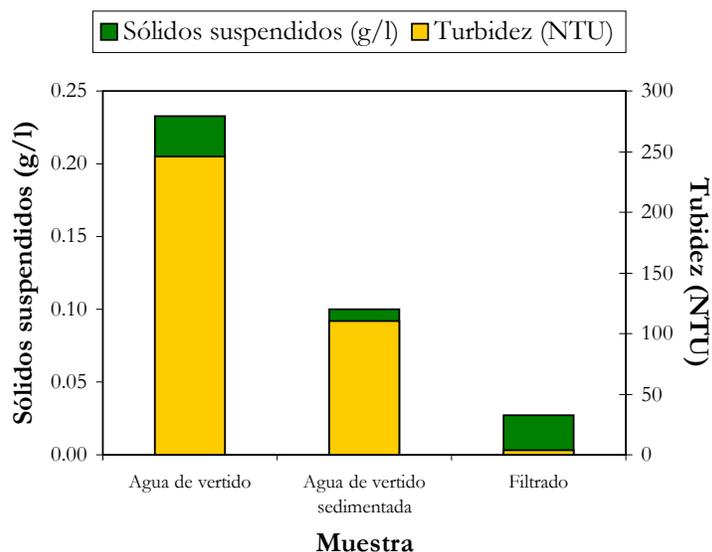


Fig. 4.10 Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza de arrastre

Tal y como se esperaba existe una disminución de la presencia de sólidos suspendidos y la turbidez lo que nos confirma la efectividad del proceso.

Ensayo de microfiltración con limpieza en contracorriente (retrolavado por rechazo)

Al observar los resultados obtenidos con la limpieza de arrastre se decidió realizar ensayos de microfiltración con limpiezas en contracorriente, esto se realizó introduciendo el agua a través de la línea de rechazo de la planta piloto. En este ensayo se realizaron cada 20 min. medidas de *flux* de permeado. Las 3 limpiezas en contracorriente que se llevaron a cabo durante 30 min., se realizaron cuando la densidad de flujo de permeado se encontraba en el

estacionario; este ensayo de microfiltración tuvo una duración de 23 horas. Como se puede apreciar en la Fig. 4.11, las limpiezas no fueron efectivas para la recuperación del *flux* de permeado; sin embargo, al igual en el caso anterior (limpiezas de arrastre) se observa una pequeña recuperación tras las dos paradas nocturnas lo cual es despreciable.

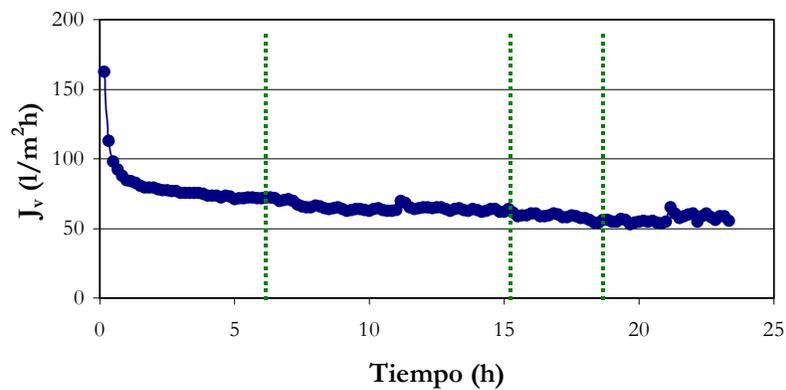


Fig. 4.11 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza en contracorriente

La calidad del agua obtenida con este ensayo de microfiltración a partir del agua de vertido empleada se muestra en la Tabla 4.11, en la cual se puede observar una disminución de los sólidos suspendidos y de la turbidez después de aplicar el proceso de microfiltración, esta comparación de valores se representa en la Fig. 4.12.

Tabla 4.11 Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza en contracorriente

	pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Viscosidad (cst)	SST (g/l)	ST (g/l)
Agua de vertido	6.40	2.76	246.0	0.6728	0.233	2.730
Agua de vertido sedimentada	6.45	2.42	110.5	0.6724	0.100	2.624
Filtrado	7.15	2.68	2.227	0.6724	0.027	2.570

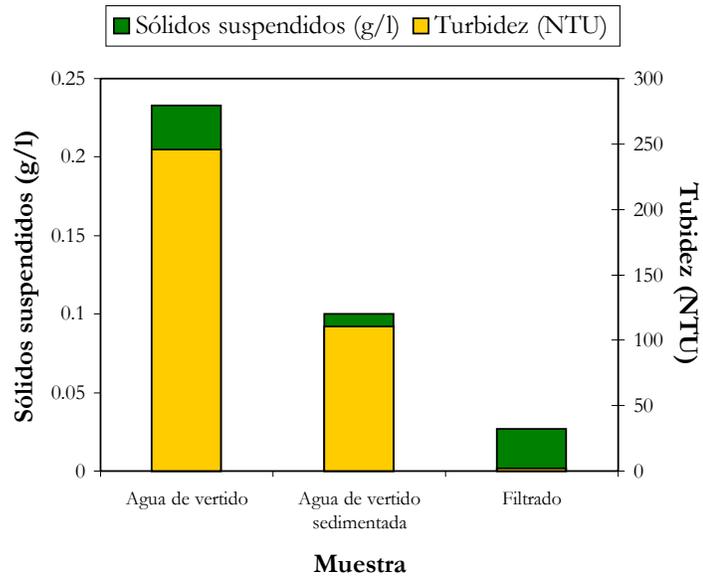


Fig. 4.12 Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza en contracorriente

Ensayo de microfiltración con limpieza de retrolavado

Después de realizar las limpiezas de arrastre y en contracorriente, se decidió realizar ensayos de microfiltración con limpiezas de retrolavado, para esto como se explico en el capítulo anterior se realizó una adaptación a la instalación de la planta piloto, en estas limpiezas el agua de limpieza atravesó la membrana por su parte posterior durante 1 min. Este ensayo se realizó durante 14 horas y media en las que se llevaron a cabo 4 limpiezas, donde en 3 de ellas, se logro recuperar la densidad de flujo. La Fig. 4.13, muestra la recuperación del *flux* de permeado tras realizar las limpiezas por retrolavado

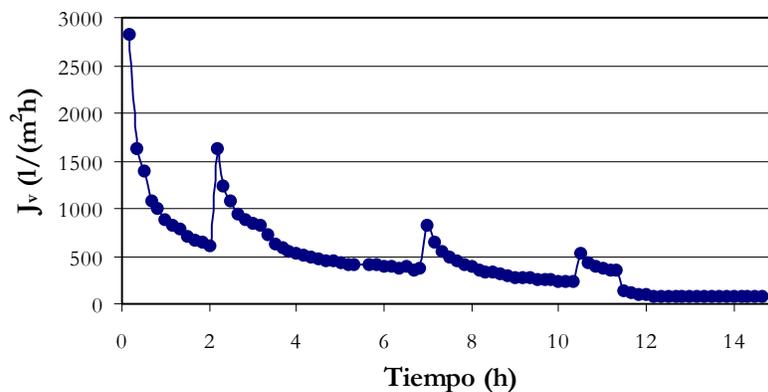


Fig. 4.13 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo de microfiltración con limpieza de retrolavado

La recuperación de la densidad de flujo de permeado para la primera limpieza fue de 57 %, tras llevar acabo la segunda limpieza se logro recuperar el *flux* de

permeado un 51%; sin embargo, después de realizar la tercera limpieza la permeabilidad se recuperó un 64%.

Por otro lado, al igual que en los ensayos se caracterizó el agua de utilizada en este ensayo. Como se puede observar en los valores de la Tabla 4.12, la calidad del agua obtenida es adecuada para su aplicación en el proceso de ultrafiltración. La Fig. 4.14, representa una comparación de la cantidad de sólidos suspendidos existentes en el agua empleada en las diferentes etapas, así como la turbidez a la que se encuentra dicha agua, donde se puede ver que existe una disminución importante en estos dos parámetros.

Tabla 4.12 Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo de microfiltración con limpieza de retrolavado

	pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Viscosidad (cst)	SST (g/l)	ST (g/l)
Agua de vertido	6.01	3.20	264.3	0.6714	0.154	3.438
Agua de vertido sedimentada	6.23	3.09	91.35	0.6718	0.025	3.297
Filtrado	7.06	3.16	1.734	0.6721	0.003	3.242

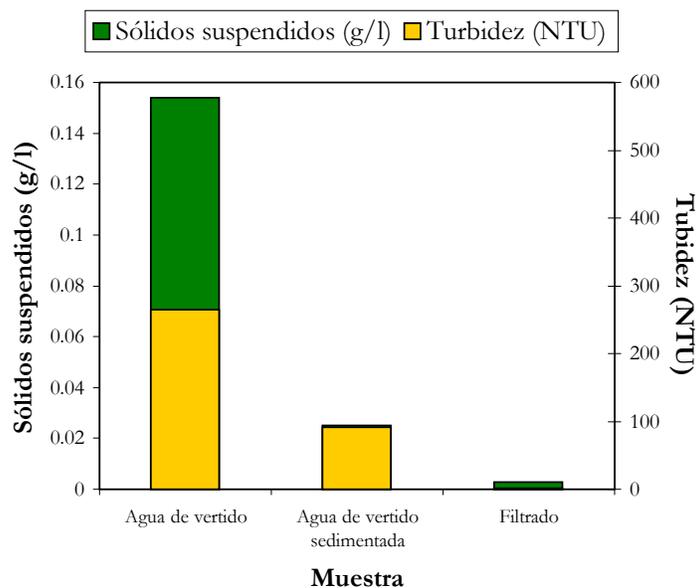


Fig. 4.14 Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo de MF con limpieza de retrolavado

Resumen de ensayos realizados con microfiltración

Todos los valores obtenidos en los ensayos muestran que la microfiltración es el pretratamiento adecuado para la retención de sólidos suspendidos en el agua de vertido de la industria transformadora de silicatos de zirconio. En los ensayos realizados para la selección de tamaño de poro se observó que un diámetro equivalente de $0.45 \mu\text{m}$ es el más adecuado para la retención de arenas de silicato de zirconio.

Con los ensayos realizados para seleccionar el tipo de configuración más adecuada, se obtuvo que la filtración tangencial es la más apta en la realización del pretratamiento, ya que con estos filtros se obtuvieron resultados favorables, como una disminución de la turbidez del alimento de 788.2 NTU a una turbidez de 5.432 NTU en el filtrado y un caudal de filtrado entre 50 y 140 l/m²h. En el pretratamiento existe una disminución progresiva de la permeabilidad, debido a la acumulación de silicatos de zirconio, esta pérdida de caudal se puede controlar haciendo limpiezas periódicas de las membranas.

La realización de ensayos con limpieza confirmó que la calidad obtenida del agua es adecuada para su aplicación en el proceso de tratamiento por ultrafiltración. En todos los ensayos se observó una disminución de la turbidez de 246 NTU del agua de vertido inicial a 3.416 NTU del agua de vertido microfiltrada, por otro lado, los sólidos suspendidos disminuyeron de 0.154 g/l a 0.003 g/l, siendo estos los parámetros más representativos en cuanto a calidad del agua.

De todas las limpiezas realizadas en las membranas de microfiltración, la limpieza de retrolavado, es la más eficiente de todas, como se pudo observar existe una recuperación del 57% de la membrana tras la limpieza, que a diferencia de las limpiezas de arrastre, en contracorriente y química no se consiguió. Al ser la limpieza de retrolavado la más eficiente es necesario optimizar el protocolo de dicha limpieza. Debido a que la configuración del módulo a emplear dentro de la industria es de arrollamiento en espiral o tubular, por lo que se recomienda realizar las limpiezas por medio de pulsos de aire, y no por medio de inyección de agua como en este caso.

4.5 Estudio del tratamiento: ensayos de ultrafiltración

Para separar aquellos compuestos que se encuentran en el agua de vertido y que alteran la composición de ésta, como es el caso del polielectrolito, se realiza el tratamiento por medio de membranas de ultrafiltración, en el que se pretende retener básicamente el polielectrolito junto con otros compuestos, para la reutilización del agua dentro del proceso industrial.

Antes de realizar ensayos con el filtrado obtenido de agua de vertido real se realizaron ensayos para la selección del tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración.

4.5.1 Selección del tamaño de poro de la membrana: ensayos con agua modelo

En estos ensayos se optó por probar cinco diferentes tamaños de poro de membranas de ultrafiltración pertenecientes a la casa comercial ORELIS, con la finalidad de seleccionar el tamaño de poro más adecuado para la membrana de ultrafiltración. Esto se debe al desconocimiento del peso molecular del polielectrolito empleado.

Para todos los ensayos se prepararon 50 l de agua modelo, la cual es una disolución de polielectrolito de 10 ppm. Como se describe en el Apartado 3.7.4, se utilizaron membranas de distinto material, En total, se llevaron a cabo 4

ensayos de larga duración para la selección del tamaño de poro de la membrana, los cuales tenían por objetivo concentrar al máximo la cantidad de polielectrolito existente en el agua modelo. El orden de los ensayos y las membranas empleadas en cada uno se especifica en el capítulo anterior en la Tabla 3.2, donde el ensayo 1 se realizó con membranas de 10, 30, 50 y 100 kDa, mientras que el ensayo 2 se realizó con membranas de un *cut-off* de 50 kDa, para el ensayo 3 se utilizaron membranas de 40 kDa y por último en el ensayo 4 se colocaron membranas de tamaño de poro de 30 kDa en el módulo de membranas.

En todos los ensayos se realizó un ensayo de caracterización de las membranas previo al ensayo de larga duración con agua modelo y una limpieza de arrastre al terminar el ensayo. El ensayo de caracterización se llevó a cabo con agua de red previamente filtrada para todos los casos. Durante 2 horas (tiempo suficiente en que las distintas membranas alcanzan el estado estacionario) se midió el *flux* de permeado cada 10 min. En todos los casos se inició el ensayo a una presión de salida del módulo de 4 bares. La Fig. 4.15 muestra la permeabilidad de los ensayos de caracterización para los distintos ensayos de larga duración realizados.

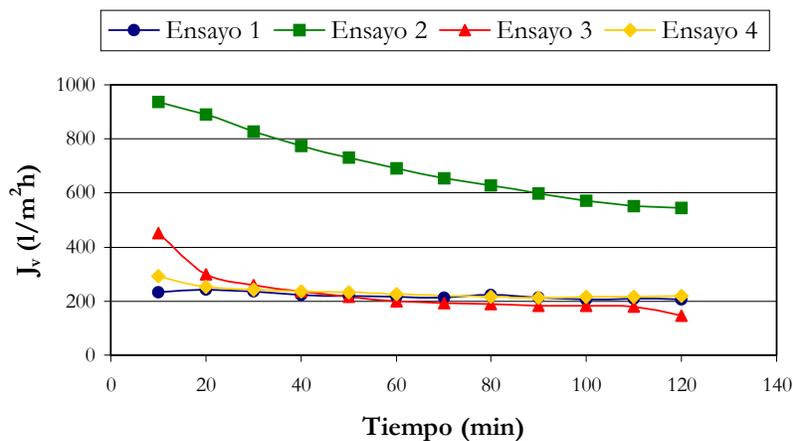


Fig. 4.15 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los ensayos de caracterización de membranas de ultrafiltración

Como se puede observar el ensayo 1 el cual tiene membranas de 10, 30, 50 y 100 kDa, tiene un J_v de permeado menor al de la membrana de 50 kDa (ensayo 2), a pesar de que este ensayo incluye una membrana de 100 kDa, cabe mencionar que la membrana de 50 kDa, proporciona un caudal de permeado bastante superior, aproximadamente el doble que el de las membranas de 40 y 30 kDa. Este mayor rendimiento se puede pensar que es debido al tamaño de poro de la membrana; sin embargo, se debe principalmente al material con el que esta fabricado la membrana, ya que la de 50 kDa está formada por copolímeros de acrilonitrilo, mientras que la de 40 y 30 kDa son de fluoruro de polivinilideno y polietersulfona respectivamente, presentando el primer material una mayor permeabilidad.

Ensayo de larga duración con diferentes cut-off de membranas de ultrafiltración

Como ya se menciona anteriormente el ensayo 1 es el realizado con membranas de ultrafiltración de diferentes *cut-off*, con la finalidad de concentrar le polielectrolito, este ensayo se llevo acabo en la planta piloto descrita en el Apartado 3.7.1. Durante las 24 horas y media que duro el ensayo se realizaron mediciones cada 20 min. de caudal de permeado para obtener el *flux* de permeado, y de la conductividad en el permeado. Además, cada hora se realizaron mediciones de pH y conductividad en el tanque de alimento y en la línea de rechazo, con el fin de controlar el posible aumento de sales, lo cual no sucedió. Por otro lado se realizaron medidas de viscosidad tanto del alimento como del rechazo cada dos horas, haciéndose 4 repeticiones de viscosidad por cada muestra. La evolución del *flux* de permeado del ensayo se muestra en la Fig. 4.16, como se observa se mantiene estable durante todo el ensayo, obteniendo un estacionario en 96 l/m²h.

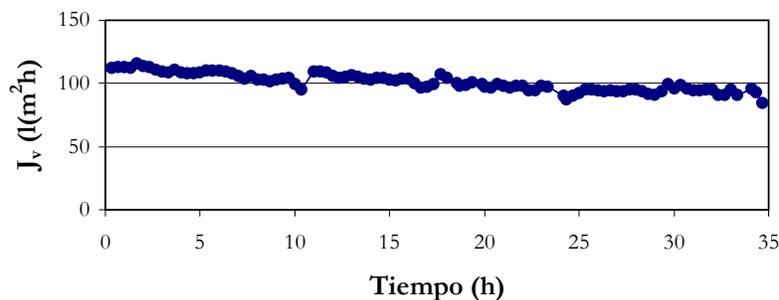


Fig. 4.16 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 1 de ultrafiltración

A partir de la curva de calibrado, con las medidas de viscosidad realizadas se relacionó la concentración de polielectrolito en el tanque de alimento y en la línea de rechazo. Conociendo estas concentraciones de polielectrolito se obtuvo por medio de un balance de materia en el sistema la concentración de polielectrolito en el permeado. Cabe hacer mención que no se determinó la medida de viscosidad del permeado directamente debido a que los valores de viscosidad son poco significativos para un rango menor a 5 ppm de polielectrolito, como se menciona en el Apartado 4.2.3.

La evolución de la concentración de polielectrolito con respecto al tiempo, durante el ensayo se presenta en la Fig. 4.17, donde se observa que la concentración de polielectrolito en el alimento no aumenta con el tiempo, como se esperaba, dicha concentración se mantiene entre 6 y 8 ppm, por otro lado, la figura muestra que la concentración en el permeado es insignificativa casi nula.

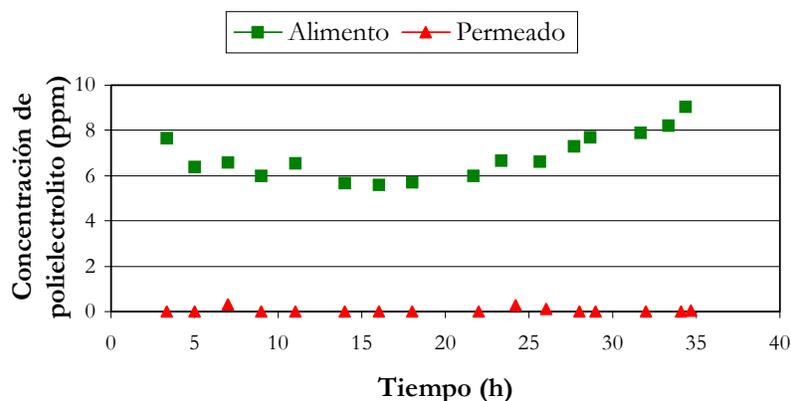


Fig. 4.17 Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 1 de ultrafiltración

Al observar este comportamiento de la concentración de polielectrolito se procedió a llevar a cabo ensayos en los cuales solo se colocaran membranas del mismo *cut-off* para un mismo ensayo; esto por evitar que exista una compensación de la concentración de polielectrolito en tanque de alimentación debido a los distintos tamaños de poro utilizados.

Ensayo de larga duración con membranas de ultrafiltración de cut-off de 50kDa

Al igual que en el ensayo 1, el ensayo 2 se realizó para concentrar el polielectrolito, también se obtuvo el *flux* de permeado cada 20 min. y se realizaron medidas de viscosidad cada 2 horas para determinar la concentración de polielectrolito en tanque de alimento y en la línea de rechazo.

En este ensayo se probaron membranas con un *cut-off* de 50 kDa, estas membranas como se menciono anteriormente están fabricadas con copolímeros de acrilonitrilo. En la Fig. 4.18 se muestra el comportamiento de la permeabilidad durante el ensayo que tuvo una duración de 30 horas. Como se puede ver la densidad de flujo estabiliza en aproximadamente 70 l/m²h.

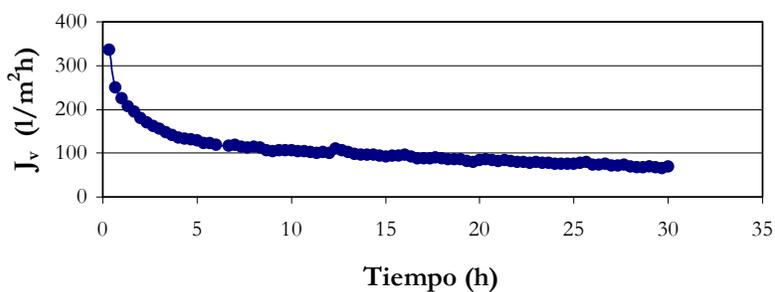


Fig. 4.18 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 2 de ultrafiltración

Por otro lado, como parte principal de este ensayo se analizó la concentración de polielectrolito en el tanque de alimento y en el permeado, por medio del balance de materia realizado en el sistema con las mediciones de viscosidad del alimento y de la línea de rechazo medidas durante el ensayo. En la Fig. 4.19 se observa como la concentración de polielectrolito en el permeado obtenido en este ensayo, es de 6 ppm donde se puede observar un comportamiento constante durante todo el ensayo. Así mismo la concentración de polielectrolito en el permeado es despreciable.

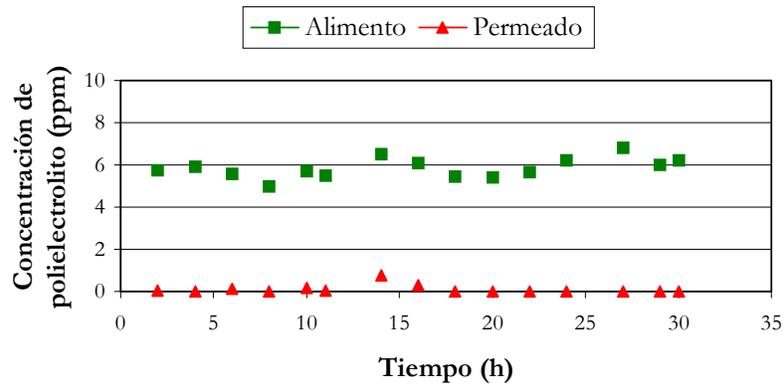


Fig. 4.19 Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 2 de ultrafiltración

Ensayo de larga duración con membranas de ultrafiltración de cut-off de 40kDa

Tras llevar a cabo el ensayo 2, se decidió probar con membranas de ultrafiltración fabricadas con fluoruro de polivinilideno, las cuales tiene un *cut-off* de 40 kDa. La permeabilidad obtenida en el ensayo tuvo una duración de 27 horas se muestra en la Fig. 4.20, en donde, se observa que la densidad de flujo tiene su estado estacionario en 90 l/m²h.

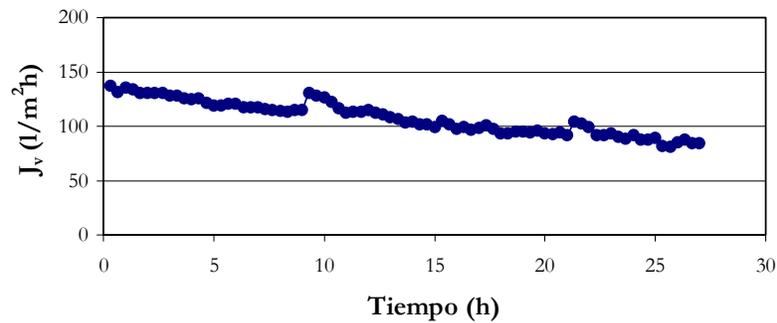


Fig. 4.20 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 3 de ultrafiltración

Durante el ensayo de larga duración se hicieron mediciones de viscosidad del alimento y del rechazo cada 2 horas, con estas medidas se realizó como en los ensayos anteriores un balance de materia para obtener la concentración de polielectrolito en el permeado. La concentración de polielectrolito obtenida en el alimento en la mayor parte del ensayo se mantiene estable en 6 ppm, sin embargo, en las últimas horas existe un pequeño aumento de concentración, que es insignificante con respecto a las concentraciones que se esperaba que existieran después de llevar a cabo todo el ensayo. Al igual que en los ensayos anteriores la concentración en el permeado es despreciable, como se puede ver en la Fig. 4.21.

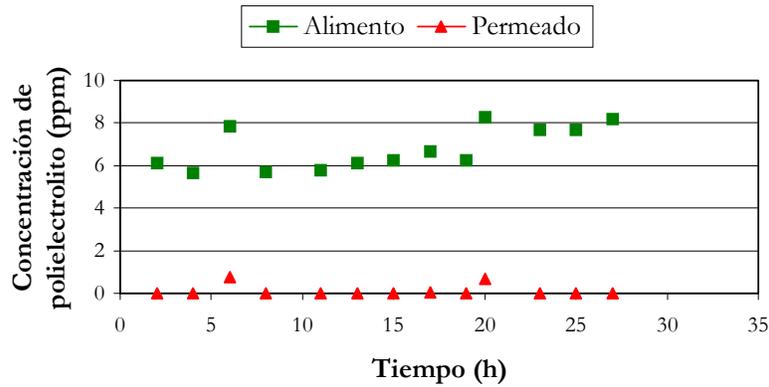


Fig. 4.21 Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 3 de ultrafiltración

Ensayo de larga duración con membranas de ultrafiltración de cut-off de 30kDa

Por último, se realizó el ensayo 4 con membranas de polietersulfona con tamaño de poro de 30 kDa. En este ensayo, la densidad de flujo de permeado alcanzó su estado estacionario en 95 l/m²h tras 26 horas que duró el ensayo, el comportamiento de la permeabilidad de esta membrana se muestra en la Fig. 4.22.

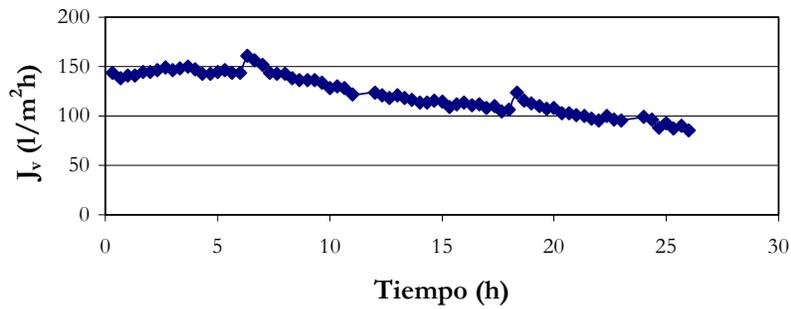


Fig. 4.22 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo 4 de ultrafiltración

La Fig. 4.23 muestra los resultados obtenidos tras medir la concentración de polielectrolito por medio de la viscosidad, en ésta se puede ver que la concentración de polielectrolito en el alimento tiene un pequeño aumento en la últimas horas del ensayo el cual es despreciable, debido a que se esperaba que existiera un aumento mucho mayor. Así mismo, la Fig. 4.23 nos muestra que la presencia de polielectrolito en el permeado es nula, obteniéndose un agua con una calidad adecuada para ser reutilizada en el proceso.

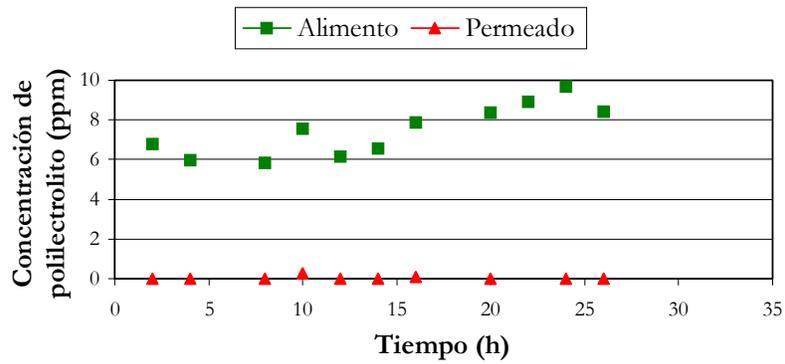


Fig. 4.23 Evolución de la concentración de polielectrolito en el alimento y en el permeado con el tiempo en el ensayo 4 de ultrafiltración

Justificación de la selección de la membrana

Conociendo los resultados anteriores, y como se observa en las Fig. 4.18, 4.20 y 4.22, la estabilización del *flux* de permeado para las membranas de 50, 40 y 30 kDa respectivamente, se encuentra debajo de los 100 l/m²h, siendo la de mayor permeabilidad la membrana de 30 kDa, con una densidad de flujo de 95 l/m²h.

Por otro lado, en todos los ensayos con las diferentes membranas, no se presenta un aumento significativo en la concentración de polielectrolito en el alimento razón por la que no existe un aumento en la viscosidad de este, y en consecuencia no aumentan los valores obtenidos a partir de la medida de dicho parámetro.

Así mismo al ser una investigación para un aplicación industrial, por lo general las membranas utilizadas en la industria son membranas con una configuración de arrollamiento en espiral, por lo que se debe de tomar en cuenta la existencia del material o la posible fabricación de éste a escala industrial

Con todo esto, la membrana más adecuada para la obtención de un agua en condiciones suficientes para su reutilización en el proceso industrial cerámico, es la de 30 kDa, debido a que su la estabilización de la densidad de flujo es mayor y a que este tamaño de poro se encuentra comercialmente con mayor facilidad en arrollamiento en espiral.

4.5.2 Ensayos de larga duración con la membrana seleccionada

Una vez seleccionada la membrana, se procedió a realizar ensayos de larga duración en los que al igual que los ensayos anteriores se pretende aumentar la concentración de polielectrolito, de esta manera por medio de la medida de sedimentación descrita en el Apartado 4.2.4, se pueda cuantificar la selectividad de las membranas frente al polielectrolito.

Se realizaron dos ensayos de larga duración con la membrana seleccionada:

- 1) Ensayo de larga duración con agua modelo (ensayo A)
- 2) Ensayo de larga duración con agua de vertido microfiltrada. (ensayo B).

En ambos ensayos se realizó un ensayo de caracterización de membrana, el cual se llevo a cabo en ambos casos con agua de red previamente filtrada, durante 2 horas se realizaron medidas de caudal de permeado para obtener el *flux* de

permeado. La Fig. 4.24 muestra el comportamiento del $flux$ de permeado para ambos ensayos.

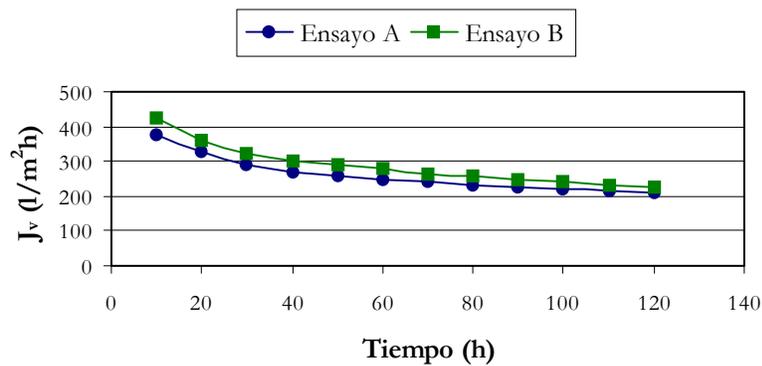


Fig. 4.24 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en los ensayos de caracterización de los ensayos A y B de ultrafiltración

Como se observa el comportamiento de la membrana en ambos ensayos es similar y ambas tiene un $flux$ de permeado estabilizado en 210 l/m²h, para el agua de red.

Ensayo de larga duración con agua modelo (ensayo A)

Este ensayo se realizó de la misma manera que en el ensayo de 30 kDa descrito en el Apartado anterior. Este ensayo se realizó con agua modelo, la cual es una disolución de 10 ppm de polielectrolito; durante 27 horas se midió la permeabilidad cada 20 min. para obtener la densidad de flujo de permeado, la cual se estabilizó en 96 l/m²h, como lo muestra la Fig. 4.25.

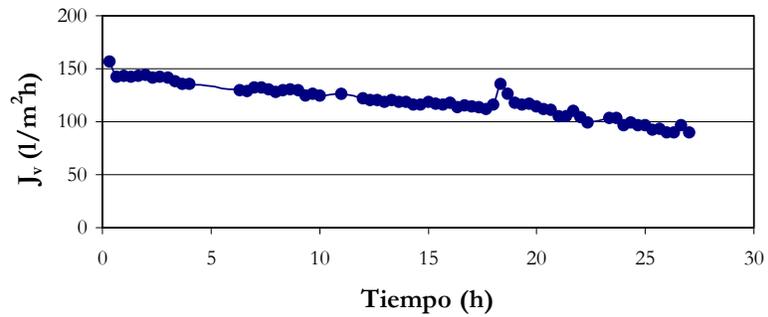


Fig. 4.25 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo A de ultrafiltración

Ensayo de larga duración con agua de vertido previamente microfiltrada (ensayo B)

Durante 22 horas se realizaron medidas de caudal de permeado cada 20 min. para obtener la permeabilidad que como se muestra en la Fig. 4.26, se estabilizó en 110 l/m²h. Con esto, se puede decir que la membrana con *cut-off* de 30 kDa, da resultados satisfactorios, teniendo en cuenta que el agua de vertido contiene soluto la permeabilidad de ésta se encuentra dentro del rango habitual de las membranas de ultrafiltración.

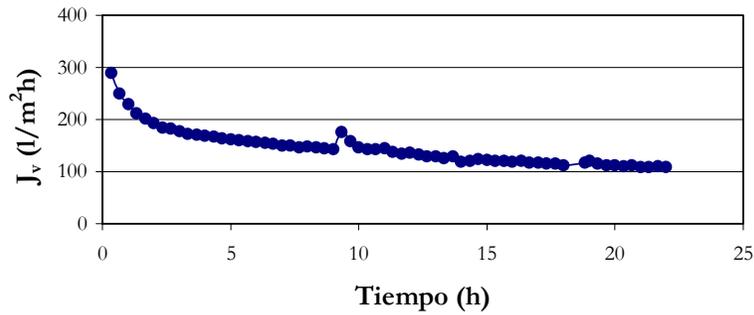


Fig. 4.26 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en el ensayo B de ultrafiltración

Al igual que todos los ensayos realizados con agua de vertido se llevo a cabo la caracterización del agua utilizada, que para este caso fue al agua de vertido microfiltrada de los ensayos anteriores. La Tabla 4.13, muestra los resultados de esta caracterización, donde se observa una disminución importante los parámetros de turbidez y sólidos suspendidos los cuales se encuentran representados en la Fig. 4.27. Estos parámetros indican que se esta obteniendo un agua con la calidad adecuada para ser reutilizada en el proceso industrial.

Tabla 4.13 Caracterización del agua de vertido empleada en el ensayo B de ultrafiltración

	pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Viscosidad (cst)	SST (g/l)	ST (g/l)
Agua de vertido	6.01	3.20	264.3	0.6714	0.154	3.438
Agua de vertido sedimentada	6.23	3.09	91.35	0.6718	0.025	3.297
Agua microfiltrada	7.06	3.16	1.734	0.6721	0.003	3.242
Agua ultrafiltrada	7.07	3.12	1.653	0.6704	0.000	3.240

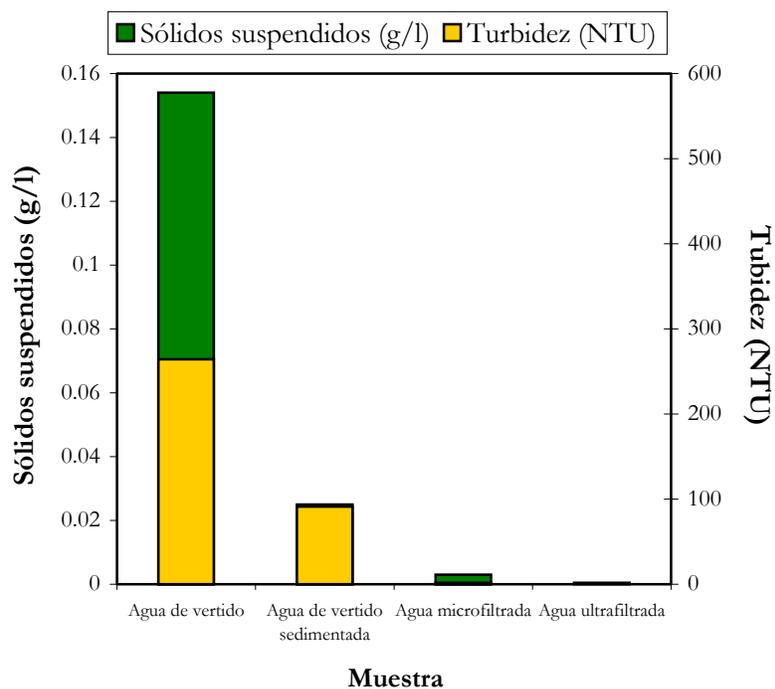


Fig. 4.27 Variación de los sólidos suspendidos y la turbidez de agua empleada durante el ensayo B de ultrafiltración

Por otro lado, en ambos ensayos para medir la concentración de polielectrolito por medio de la medida de sedimentación se obtuvieron alícuotas del alimento cada 5 horas, de las cuales se realizaron 4 repeticiones. Donde el comportamiento de la velocidad de sedimentación con respecto al tiempo de las distintas muestras tomadas a los diferentes tiempos durante los ensayos, se representan en las Fig. 4.28 y Fig. 4.29, en ambas figuras se representó la

velocidad de sedimentación de las disoluciones de 0 y 10 ppm de la curva patrón.

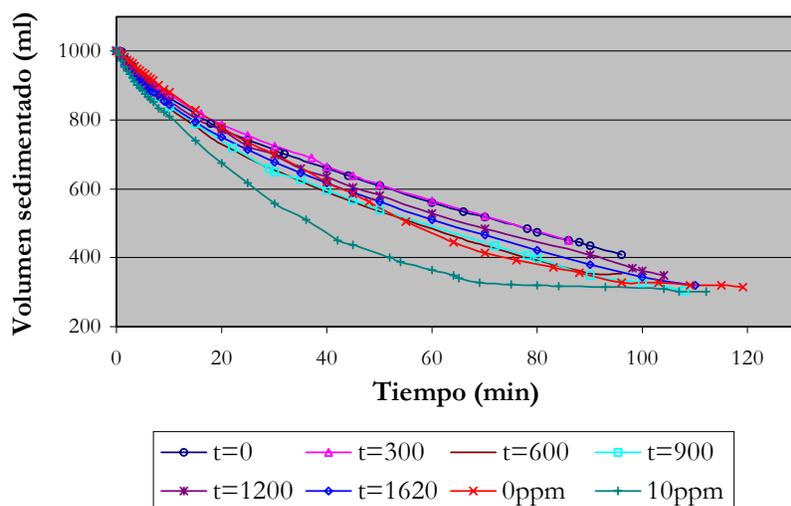


Fig. 4.28 Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo A de ultrafiltración

En la Fig. 4.28, se representa la evolución de la velocidad de sedimentación durante el ensayo con agua modelo, en ésta, se puede observar que la velocidad de sedimentación obtenida para los diferentes tiempos de alícuotas es mucho menor a la velocidad de sedimentación obtenida con 0 ppm de la curva patrón, lo que indica que durante todo el ensayo el polielectrolito puede estar sufriendo una posible degradación. Por otro lado, la Fig. 4.29, muestra el comportamiento de la velocidad de sedimentación durante el ensayo con agua de vertido

previamente filtrada, donde se puede observar que en las primeras horas la velocidad de sedimentación es menor a la velocidad de sedimentación obtenida para 0 ppm de la curva patrón, lo que puede hacer suponer que el polielectrolito esta sufriendo una degradación; sin embargo, para las ultimas horas del ensayo se observa que existe un aumento de esta velocidad, siendo igual a la velocidad de sedimentación de 10 ppm de la curva patrón, el aumento de la velocidad de sedimentación indica un aumento de la concentración de polielectrolito, que al igual que con la medida de viscosidad, este pequeño aumento es insignificante a comparación con lo que se esperaba después de concentrar durante más de 20 horas.

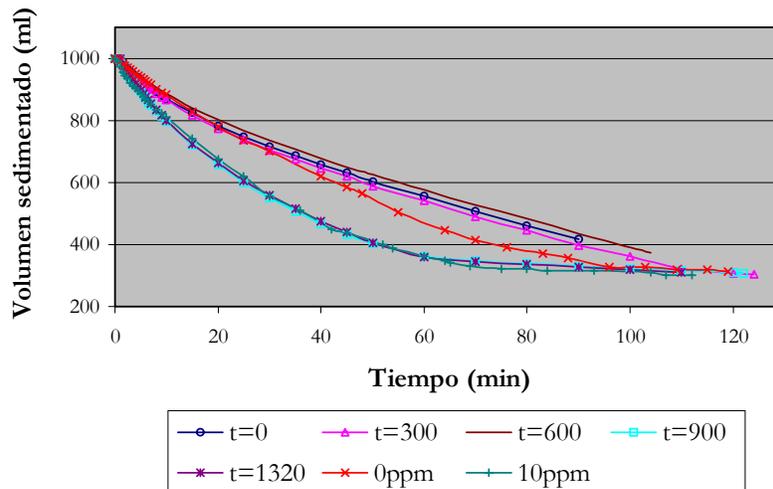


Fig. 4.29 Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo B de ultrafiltración

Así mismo para determinar la presencia de polielectrolito en ambos ensayos se realizaron mediciones de DQO al inicio, a mitad del ensayo y al final de éste, los resultados de estas mediciones se presentan en la Tabla 4.13. Como se puede apreciar en ambos ensayos existe un aumento de la demanda química de oxígeno lo que nos indica que polielectrolito se está degradando o bien que el ovillo al azar de éste se encuentra desenrollado.

Tabla 4.14 Valores de DQO obtenidos para los ensayos A y B de ultrafiltración

Alicuota medida	DQO (mg/l)	
	Ensayo A (UF con agua modelo)	Ensayo B (UF con agua de vertido microfiltrada)
t=0	57.6	83.2
t=900	73.6	70.4
t=1320	-	105.6
t=1620	96	-

Tras los resultados obtenidos con las tres técnicas analíticas (viscosidad, medida de sedimentación y DQO) para conocer la concentración de polielectrolito en el agua, y el comportamiento de éste durante los ensayos, no se pudo cuantificar los valores de índice de retención de las membranas, ya que no se concentró el polielectrolito en ninguno de los ensayos realizados, por esta razón, llevaron a cabo ensayos de degradación del polielectrolito los cuales se describen en el siguiente apartado.

Resumen de ensayos realizados con ultrafiltración

Dentro de la selección de tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración, se observó que la membrana de 30 kDa daba una permeabilidad mayor a las demás en el estado estacionario teniendo una densidad de flujo de 95 l/m²h.

Cabe mencionar que, en todos los ensayos con las diferentes membranas, no se presentó un aumento significativo en la concentración de polielectrolito en el alimento razón por la que no existe un aumento en la viscosidad de este, y en consecuencia no aumentan los valores obtenidos a partir de la medida de dicho parámetro.

La membrana más adecuada para la obtención de un agua con características suficientes para su reutilización en el proceso industrial cerámico, es la de 30 kDa, debido a que su estabilización de la densidad de flujo es mayor y a que este tamaño de poro se encuentra comercialmente con mayor facilidad en arrollamiento en espiral.

Para los ensayos de larga duración con la membrana seleccionada (30 kDa) se puede observar que tanto para el agua modelo como para el agua de vertido el *flux* de permeado es muy similar teniendo para ambos casos una densidad de flujo alrededor de 100 l/m²h.

Por otro lado, la evolución de la velocidad de sedimentación con respecto al tiempo de las distintas muestras analizadas del ensayo de ultrafiltración con agua de vertido, muestra que el polielectrolito está presentando una degradación

o desactivación, debido a que las velocidades de sedimentación son menores a las obtenida con 0 ppm de la curva patrón.

En el ensayo de ultrafiltración con agua de vertido obtenida de la microfiltración, en las primeras horas existe un comportamiento similar que con el agua modelo por lo que se cree que también existe una degradación del polielectrolito. Por otro lado, en las ultimas horas presenta un aumento en la velocidad de sedimentación en el tanque de alimentación, lo que indica un posible aumento de la concentración, sin embargo, esto se descarta debido a que el aumento es mínimo a lo que se esperaba tras llevar a cabo el ensayo de concentración durante 20 horas.

Los resultados obtenidos con la DQO muestran un aumento de este parámetro con respecto al tiempo de ensayo tanto en el ensayo con agua modelo como en el ensayo con agua de vertido previamente filtrada, este aumento en la DQO en el lado del alimento, esta relacionado con el polielectrolito, indicándonos que dicho polielectrolito se esta concentrando ligeramente a pesar de su desactivación.

En ninguno de los ensayos realizados el polielectrolito logro concentrarse significativamente motivo por el que realizaron ensayos de degradación del polielectrolito.

4.6 Ensayos de degradación del polielectrolito

Debido a los resultados obtenidos con los ensayos de Ultrafiltración se procedió a realizar ensayos de degradación de polielectrolito. Se realizaron dos ensayos:

- 1) Ensayo de degradación con agua modelo
- 2) Ensayo de degradación con agua de vertido

Estos consistieron en hacer pasar el agua a estudiar durante 20 horas, en las cuales al igual que en los ensayos de ultrafiltración cada 5 horas se midieron por medio de la medida de sedimentación alícuotas del tanque de alimento para conocer la concentración de polielectrolito en el tanque de alimento en un tiempo determinado.

Las Fig. 4.30 y Fig. 4.31 muestran el comportamiento de la velocidad de sedimentación de polielectrolito con respecto al tiempo, de cada una de las muestras tomadas a diferentes tiempos. Donde, la Fig. 4.30 muestra la velocidad de sedimentación de las diferentes muestras medidas del ensayo de degradación con agua modelo, como se puede observar en la figura, el comportamiento de la velocidad de sedimentación en este ensayo de degradación es muy similar al comportamiento de la velocidad de sedimentación en el ensayo realizado con Ultrafiltración con agua modelo, las muestras medidas dan como resultado una velocidad de sedimentación menor a la obtenida con 0 ppm de la curva patrón. Por otro lado, la Fig. 4.31 muestra la velocidad de sedimentación obtenida para las distintas muestras del ensayo de

degradación con agua de vertido, en dicha figura se observa que la velocidad de sedimentación se mantiene constante durante todo el ensayo, por lo tanto, la concentración de polielectrolito no varía durante las 20 horas del ensayo, lo que da por conclusión que el polielectrolito no se está degradando, aunque el ensayo con agua modelo muestre que existe una disminución de la velocidad de sedimentación.

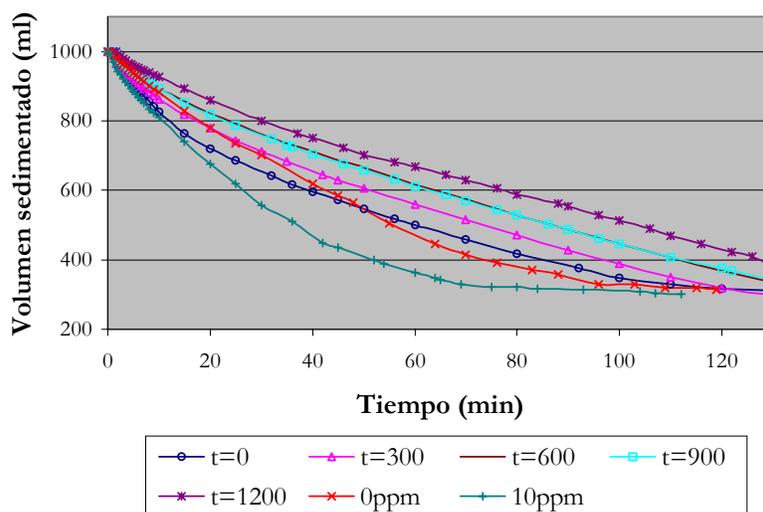


Fig. 4.30 Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo degradación con agua modelo

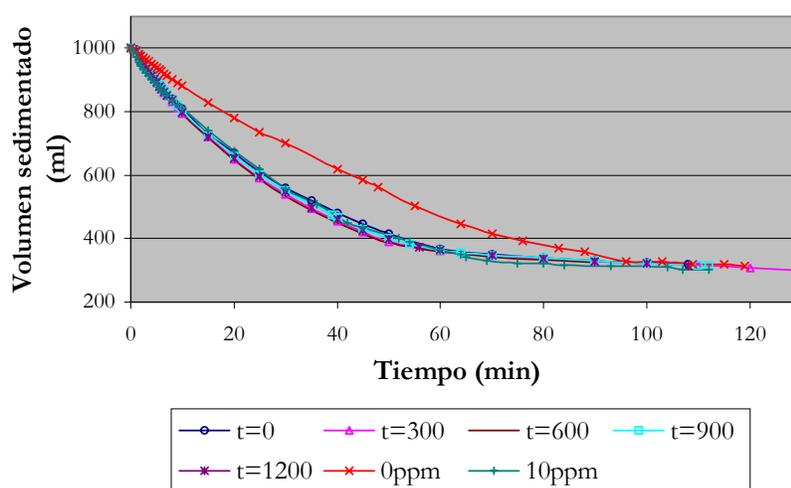


Fig. 4.31 Evolución de la velocidad de sedimentación con el tiempo en el ensayo degradación con agua de vertido

Tras llevar a cabo los ensayos de degradación de polielectrolito se puede confirmar que éste presenta una desactivación más que una degradación, como se comentó en el apartado anterior. Esto es debido al medio en que se encuentra disuelto en este caso el agua de vertido, ya que su característica de electrolito hace que su ovillo al azar se desenrolle en ausencia de sales y por lo tanto la viscosidad de este se ve afectada directamente ya que aumenta, mientras que en presencia de sales el ovillo al azar se enrolla provocando una disminución de la viscosidad. Por lo tanto, en el agua de vertido el polielectrolito se desactiva en presencia de sales. Debido a este comportamiento que tiene el polielectrolito se puede observar que la velocidad de sedimentación

obtenida para los diferentes tiempos tanto en agua de vertido como en agua modelo se ve afectada.

Resumen de los ensayos de degradación

Con los ensayos de degradación realizados se confirma que el polielectrolito esta sufriendo una desactivación más que una degradación, esto es debido al estado en que se encuentra su ovillo al azar en agua de vertido, dicho ovillo al azar se encuentra enrollado lo que provoca menor viscosidad y menor velocidad de sedimentación. Por lo tanto, en el agua de vertido el polielectrolito se desactiva en presencia de sales.

4.7 Ensayos Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Después de la caracterización del agua, los ensayos de Microfiltración, los ensayos de Ultrafiltración y los ensayos de degradación, como ya se mencionó, se observaron en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) muestras tanto de líquidos, filtros y membranas, con el fin de confirmar cada uno de los ensayos. En todas las observaciones que se hicieron a través del microscopio electrónico se buscó localizar el zirconio y el polielectrolito, tanto en las muestras líquidas como en la capa depositada sobre los filtros y membranas.

4.7.1 Estudio de la lechada

La lechada es la mezcla del agua con producto sólido, esta mezcla es obtenida directamente de la molienda húmeda, la cual posteriormente pasa al decantador para la separación del sólido y del agua mediante la adición del polielectrolito. Como se puede observar, en la Fig. 4.32, existe una gran presencia de silicatos de zirconio en distintos tamaños, lo cual es confirmado a través del espectro de la Fig. 4.33 que corresponde al microanálisis hecho a esta misma imagen, donde destaca la elevada presencia de Si y de Zr.

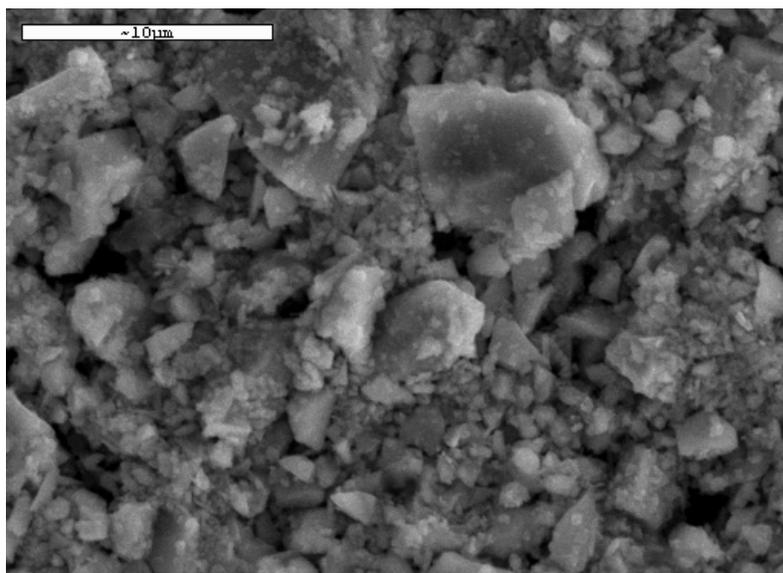


Fig. 4.32 Micrografía de la lechada (4000 k)

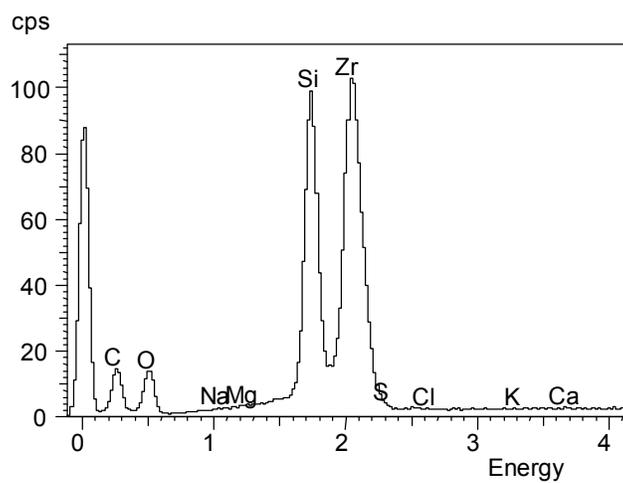


Fig. 4.33 Microanálisis de la lechada

4.7.2 Estudio de la disolución de polielectrolito

La disolución de polielectrolito que se adiciona al decantador para coagular y sedimentar los sólidos de zirconio producto de la molienda, también fue observada por el microscopio. En las Fig. 4.34, 4.35 y 4.36, se pueden observar las micrografías realizadas a distintos aumentos de dicha disolución, en donde se puede apreciar la estructura del polielectrolito.

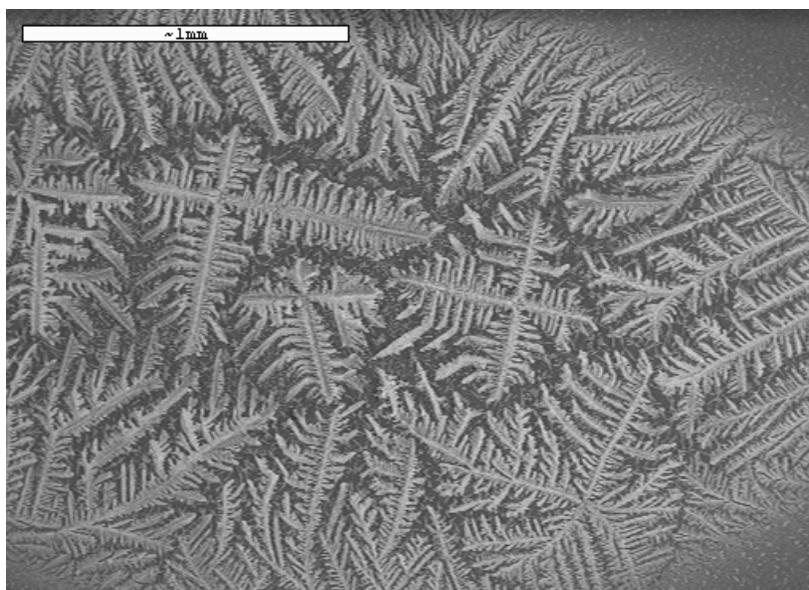


Fig. 4.34 Micrografía de la disolución de polielectrolito (50 k)

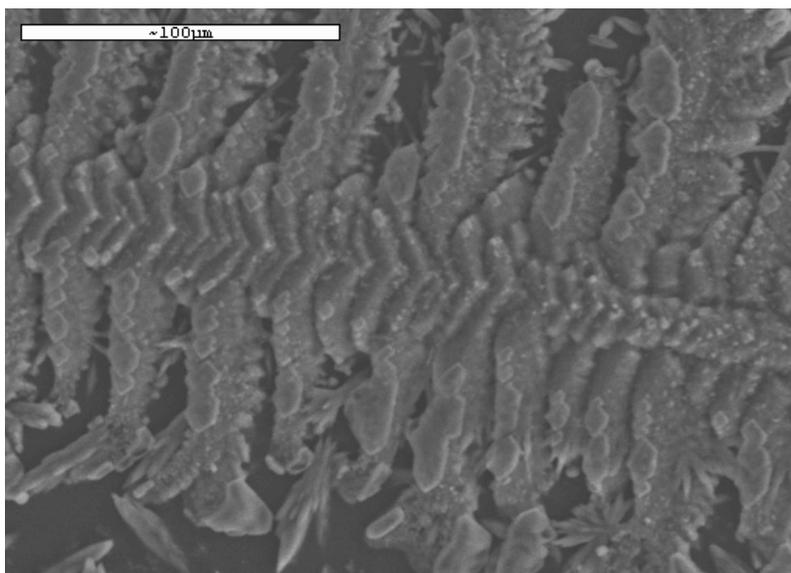


Fig. 4.35 Micrografía de la disolución de polielectrolito (500 k)

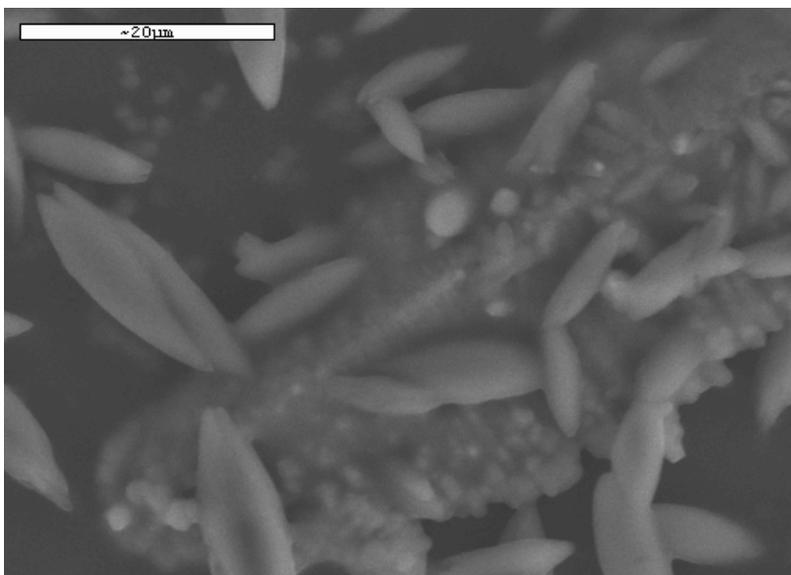


Fig. 4.36 Micrografía de la disolución de polielectrolito (2000 k)

Dado el desconocimiento de la composición del polielectrolito, se realizó un microanálisis para intentar averiguar los elementos de que pueda estar compuesto, resultando el espectro de la Fig. 4.37. Los elementos mayoritarios son el cloro y el sodio, destacando también la presencia de carbono, oxígeno, azufre y calcio.

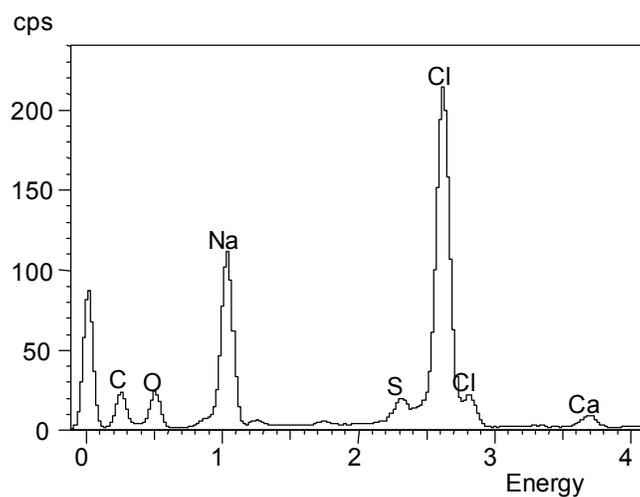


Fig. 4.37 Microanálisis general de la disolución de polielectrolito

4.7.3 Estudio del agua de vertido sin filtrar

El agua de vertido recién recogida de la empresa antes de aplicar ningún tratamiento, fue otra de las muestras que se estudió mediante microscopía. La Fig. 4.38 muestra una vista del agua de vertido, donde se aprecia la presencia de zirconio (puntos más brillantes de la fotografía rodeados con un círculo blanco). También se realizó un microanálisis puntual en una de las partículas de Zr y se obtuvo el espectro de la Fig. 4.39, donde se puede confirmar que los principales elementos presentes en dicha partícula son Si y Zr.

La Fig. 4.40 muestra otra micrografía donde se puede observar a mayores aumentos la misma muestra de agua, donde se aprecian mejor las partículas de zirconio presentes. Un nuevo microanálisis de la partícula señalada proporcionó resultados muy similares (Fig. 4.41).

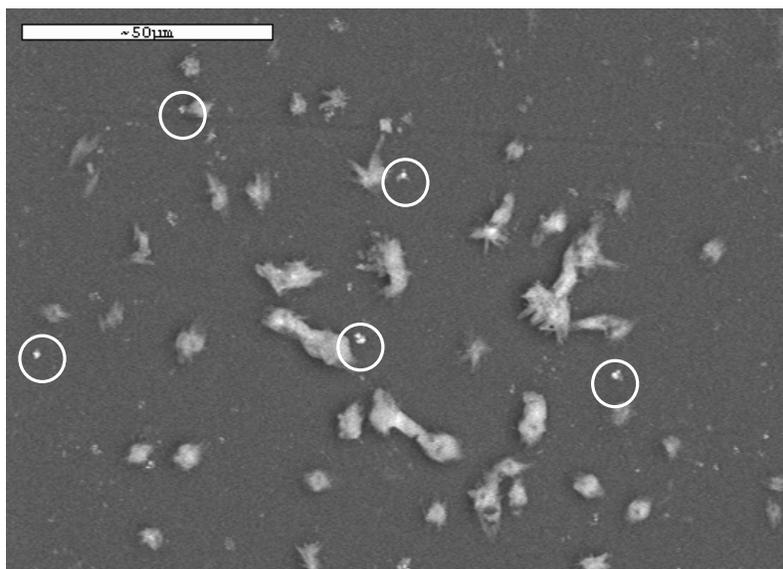


Fig. 4.38 Micrografía del agua de vertido sin filtrar (800 k)

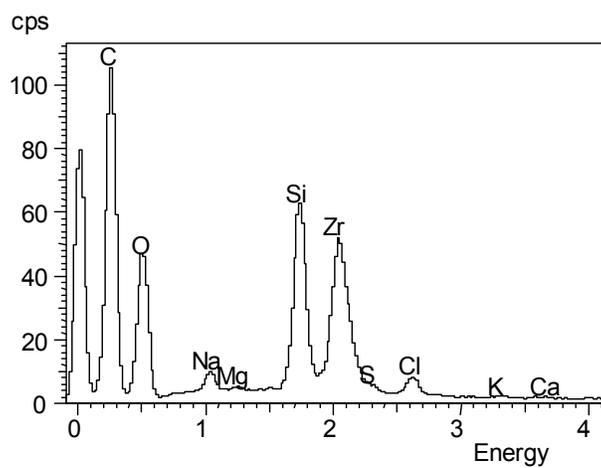


Fig. 4.39 Microanálisis de una partícula de zirconio del agua de vertido sin filtrar (800 k)

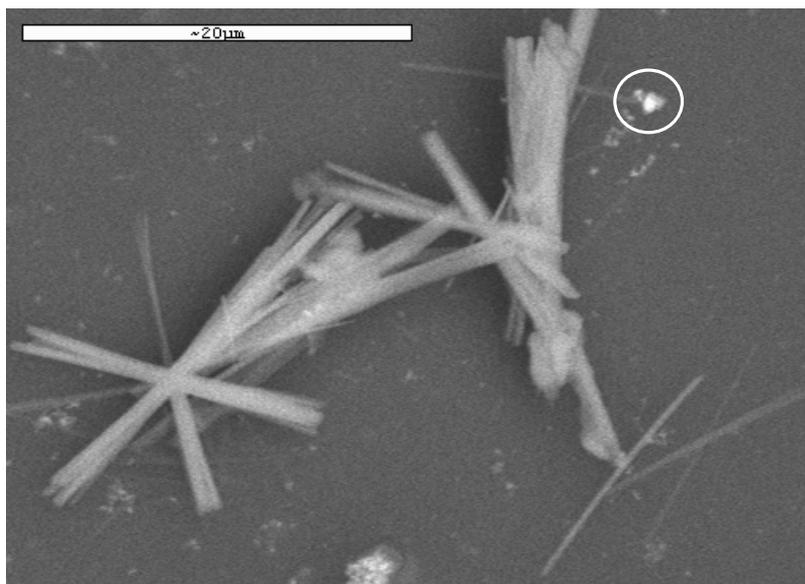


Fig. 4.40 Micrografía del agua de vertido sin filtrar (3000 k)

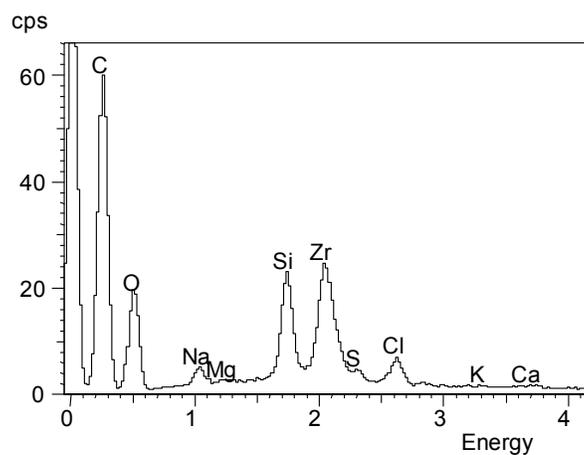


Fig. 4.41 Microanálisis de una partícula de zirconio del agua de vertido sin filtrar (3000k)

4.7.4 Estudio del agua de vertido filtrada

Para el caso del agua de vertido filtrada se estudiaron dos muestras distintas, una filtrada a vacío mediante un filtro de disco de acetato de celulosa de 0.45 μm (Fig. 4.42), y otra filtrada con la bomba neumática y un filtro de cartucho también de 0.45 μm de tamaño de poro (Fig. 4.43). En ambos casos, se comprobó que las partículas de zirconio estaban mucho más dispersas y presentes en mucha menor cantidad que en el caso de la muestra de agua de vertido sin filtrar. Sin embargo, al comparar ambas figuras se puede comprobar, que aunque se filtró con el mismo tamaño de poro, la presencia de zirconio es mucho menor en el caso del filtro de disco, esto es debido probablemente a que con los filtros de cartucho se filtra mayor cantidad y se pierde calidad en el filtrado. Un microanálisis del filtrado obtenido por medio del filtro de cartucho muestra la poca existencia de zirconio en este (Fig. 4.44).

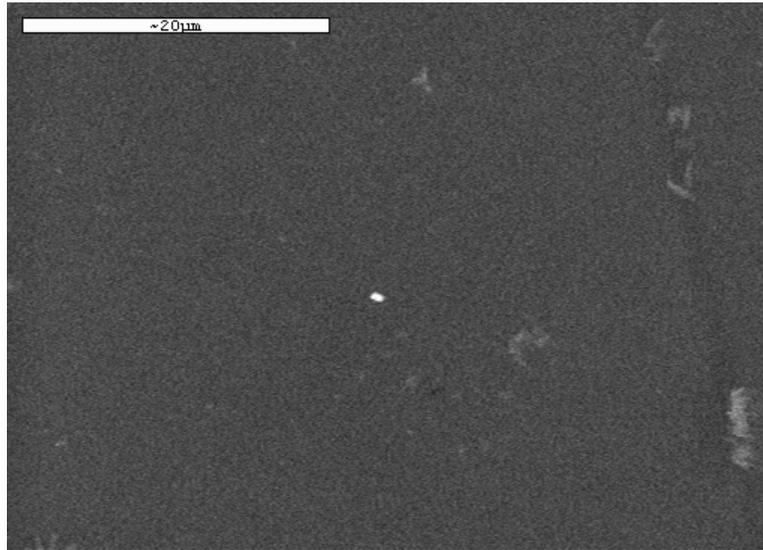


Fig. 4.42 Micrografía del agua de vertido filtrada con un filtro de disco
(2500 k)

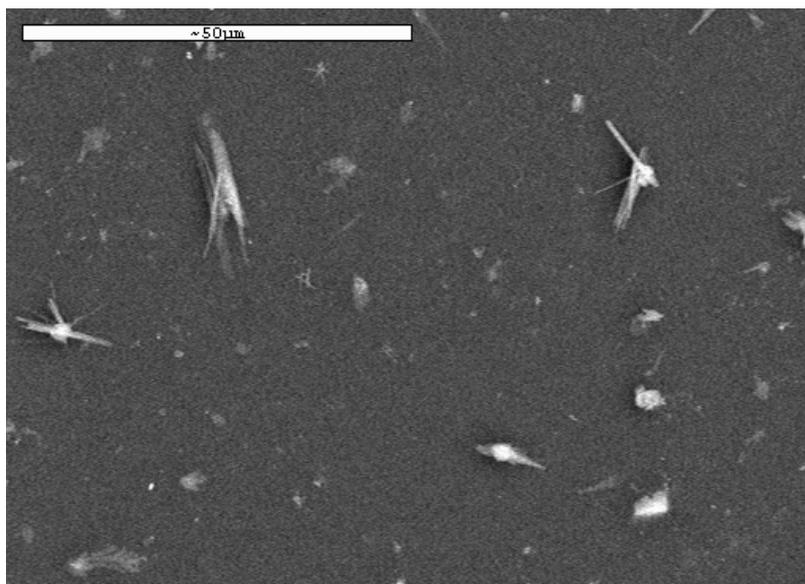


Fig. 4.43 Micrografía del agua de vertido filtrada con un filtro de cartucho (1200 k)

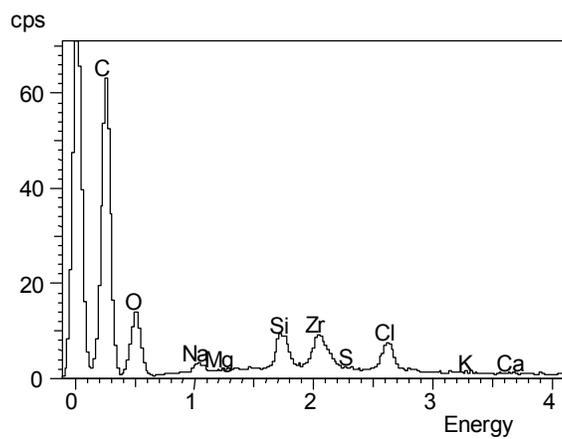


Fig. 4.44 Microanálisis del agua de vertido filtrada con filtro de cartucho (5000k)

4.7.5 Estudio del filtro de disco

Una muestra de un filtro de 0.45 μm después de ser utilizado en la filtración a vacío del agua de vertido, se observa en micrografía de la Fig. 4.45, donde se puede ver la forma de los sólidos de zirconio retenidos por el mismo. El microanálisis realizado de este filtro confirma que los sólidos retenidos en este filtro son sólidos de zirconio (Fig. 4.46).

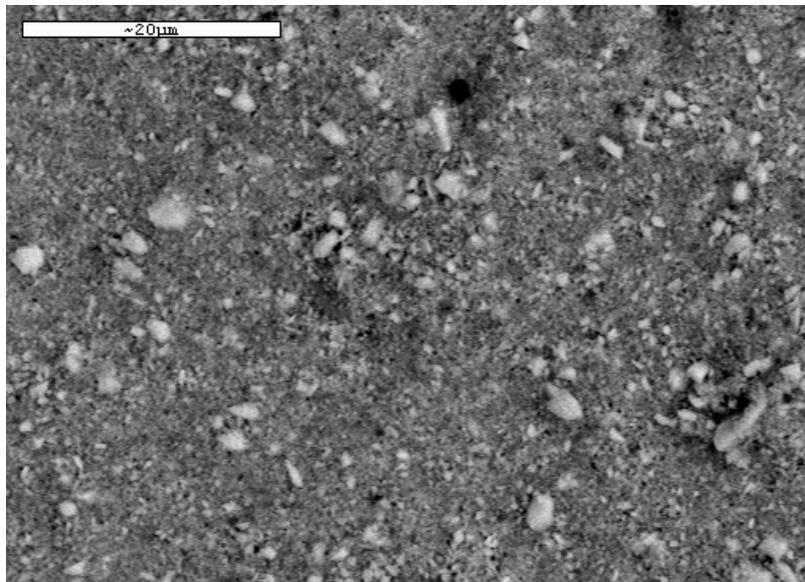


Fig. 4.45 Micrografía del filtro de disco (2000 k)

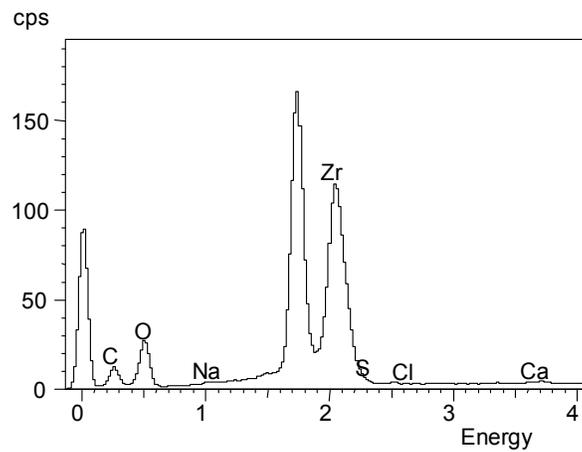


Fig. 4.46 Microanálisis del filtro de disco (2000k)

4.7.6 Estudio de la membrana de 30 kDa

La membrana observada a través del microscopio electrónico fue la membrana de 30 kDa empleada en uno de los ensayos, como se puede observar en la Fig. 4.47, existe la presencia de una mínima cantidad casi despreciable de partículas de zirconio, en el agua de vertido existen partículas de tamaño menor a 0.45 μm , estas partículas son las retenidas por la membrana. La micrografía de la Fig. 4.48 muestra que no existe presencia de zirconio, sin embargo existe una gran presencia de sílice y de azufre.

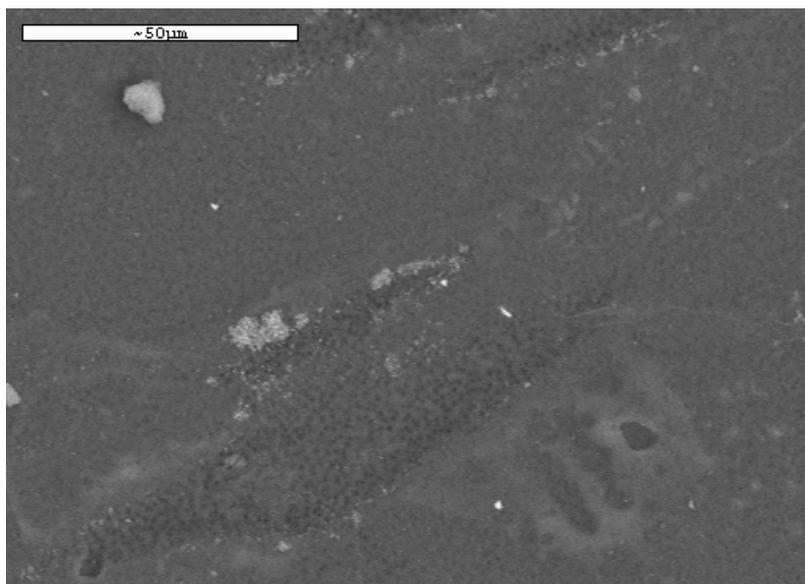


Fig. 4.47 Micrografía de la membrana de 30 kDa (850 k)

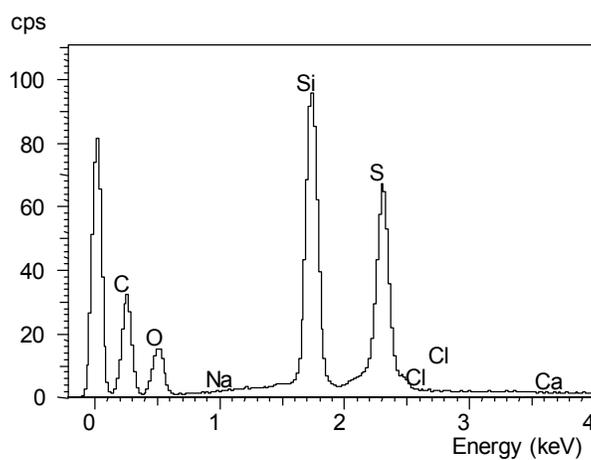


Fig. 4.48 Microanálisis de la membrana de 30 kDa (850k)

5 CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se llegó a las siguientes conclusiones finales:

Estudio de caracterización de parámetros y su variabilidad

- En las medidas del agua de vertido se observó una variación apreciable de los principales parámetros especialmente en los casos de la conductividad, pH y los sólidos en suspensión.

- En el estudio de variabilidad de los parámetros medidos, se puede ver que la variación diaria es estable dependiendo de la jornada laboral, mientras que la variación semanal es significativa, esto se debe al proceso productivo y a las diferentes condiciones de trabajo que se tengan durante la semana. Se observó que todos los parámetros varían en función de las condiciones del proceso industrial y de las características del producto a obtener, y que las variaciones de algunos parámetros son bastante significativas, pudiendo afectar al rendimiento del tratamiento a aplicar, especialmente en el caso de los sólidos en suspensión.

- Antes de proceder al tratamiento del agua de vertido se debería llevar a cabo un acondicionamiento de la misma para conseguir su homogeneización y el control de sus parámetros característicos, para así obtener un agua de características estables para el tratamiento posterior.

Técnica analítica para la medición de polielectrolito

- En el estudio bibliográfico se encontraron distintas metodologías, donde la más adecuada para medir la concentración del polielectrolito es el potencial zeta, sin embargo, se optó por realizar metodologías que fueran factibles y a la vez eficientes para dicha determinación, como la viscosimetría, la medida de sedimentación y la DQO; sin descartar la posibilidad de medir el potencial zeta.

- Para concentraciones altas, el método viscosimétrico ha resultado muy adecuado ya que se trata de un método analítico factible y conveniente para altas concentraciones, específicamente para concentraciones de polielectrolito entre 10 y 100 ppm. Debido a que la diferencia de valores de la viscosidad en este rango es significativa el método se puede aplicar a la hora de caracterizar el alimento de ultrafiltración (agua obtenida de microfiltración).

- Los valores de viscosidad son poco significativos para el rango existente para valores menores de 10 ppm, ya que son valores muy pequeños y difíciles de cuantificar.

- En la curva patrón realizada para la medida de sedimentación se puede observar que la velocidad de sedimentación crece a medida que aumenta la concentración de polielectrolito. Por lo tanto, la medida de sedimentación es una metodología eficaz para la determinación de la concentración de polielectrolito en el agua.

- La medida de DQO esta relacionada con el polielectrolito a través de la materia orgánica presente debido a que éste es un polímero aniónico, por lo que la DQO también indica la presencia de polielectrolito en el agua, dado que es el único componente mayoritario orgánico en el agua.

Estudio del pretratamiento y su optimización

- Todos los valores obtenidos en los ensayos muestran que la microfiltración es el pretratamiento adecuado para la retención de sólidos suspendidos en el agua de vertido de la industria transformadora de silicatos de zirconio.
- En los ensayos realizados para la selección de tamaño de poro se observó que un diámetro equivalente de 0.45 μm es el más adecuado para la retención de arenas de silicato de zirconio.
- Con los ensayos realizados para seleccionar el tipo de configuración más adecuada, se obtuvo que la filtración tangencial es la más apta en la realización del pretratamiento, ya que con estos filtros se obtuvieron resultados favorables, como una disminución de la turbidez del alimento de 788.2 NTU a una turbidez de 5.432 NTU en el filtrado y un caudal de filtrado entre 50 y 140 l/m²h.

- En el pretratamiento existe una disminución progresiva de la permeabilidad, debido a la acumulación de silicatos de zirconio, esta pérdida de caudal se puede controlar haciendo limpiezas periódicas de las membranas.
- La realización de ensayos con limpieza confirmo que la calidad obtenida del agua es adecuada para su aplicación en el proceso de tratamiento por ultrafiltración. En todos los ensayos se observó una disminución de la turbidez de 246 NTU del agua de vertido inicial a 3.416 NTU del agua de vertido microfiltrada, por otro lado, los sólidos suspendidos disminuyeron de 0.154 g/l a 0.003 g/l, siendo estos los parámetros más representativos en cuanto a calidad del agua.
- De todas las limpiezas realizadas en la membranas de microfiltración, la limpieza de retrolavado, es la mas eficiente de todas, como se pudo observar existe una recuperación del 57% de la membrana tras la limpieza, que a diferencia de las limpiezas de arrastre, en contracorriente y química no se consiguió.
- Al ser la limpieza de retrolavado la más eficiente es necesario optimizar el protocolo de dicha limpieza. Debido a que la configuración del módulo a emplear dentro de la industria es de arrollamiento en espiral o tubular, por lo que se recomienda realizar las limpiezas por medio de pulsos de aire, y no por medio de inyección de agua como en este caso.

Estudio del tratamiento y su optimización

- Dentro de la selección de tamaño de poro de la membrana de ultrafiltración, se observó que la membrana de 30 kDa daba una permeabilidad mayor a las demás en el estado estacionario teniendo una densidad de flujo de 95 l/m²h.
- Cabe mencionar que, en todos los ensayos con las diferentes membranas, no se presentó un aumento significativo en la concentración de polielectrolito en el alimento razón por la que no existe un aumento en la viscosidad de este, y en consecuencia no aumentan los valores obtenidos a partir de la medida de dicho parámetro.
- La membrana más adecuada para la obtención de un agua con características suficientes para su reutilización en el proceso industrial cerámico, es la de 30 kDa, debido a que su la estabilización de la densidad de flujo es mayor y a que este tamaño de poro se encuentra comercialmente con mayor facilidad en arrollamiento en espiral
- Para los ensayos de larga duración con la membrana seleccionada (30 kDa) se puede observar que tanto para el agua modelo como para el agua de vertido el *flux* de permeado es muy similar teniendo para ambos casos una densidad de flujo alrededor de 100 l/m²h.
- Por otro lado, la evolución de la velocidad de sedimentación con respecto al tiempo de las distintas muestras analizadas del ensayo de

ultrafiltración con agua de vertido, muestra que el polielectrolito esta presentando una degradación o desactivación, debido a que las velocidades de sedimentación son menores a las obtenida con 0 ppm de la curva patrón.

- En el ensayo de ultrafiltración con agua de vertido obtenida de la microfiltración, en las primeras horas existe un comportamiento similar que con el agua modelo por lo que se cree que también existe una degradación del polielectrolito. Por otro lado, en las ultimas horas presenta un aumento en la velocidad de sedimentación en el tanque de alimentación, lo que indica un posible aumento de la concentración, sin embargo, esto se descarta debido a que el aumento es mínimo a lo que se esperaba tras llevar a cabo el ensayo de concentración durante 20 horas.
- Los resultados obtenidos con la DQO muestran un aumento de este parámetro con respecto al tiempo de ensayo tanto en el ensayo con agua modelo como en el ensayo con agua de vertido previamente filtrada, este aumento en la DQO en el lado del alimento, esta relacionado con el polielectrolito, indicándonos que dicho polielectrolito se esta concentrando ligeramente a pesar de su desactivación.
- En ninguno de los ensayos realizados el polielectrolito logro concentrarse significativamente motivo por el que realizaron ensayos de degradación del polielectrolito.

Estudio de degradación

- Con los ensayos de degradación realizados se confirma que el polielectrolito esta sufriendo una desactivación de sus propiedades floculantes. Esto es debido al estado en que se encuentran las cadenas de macromoléculas en el agua de vertido. Dicha configuración espacial al azar se encuentra posiblemente en un estado que provoca menor viscosidad y menor velocidad de sedimentación. Por lo tanto, en el agua de vertido el polielectrolito se desactiva durante el proceso de ultrafiltración.
- Debido a los resultados obtenidos en los ensayos de degradación se descarta la posibilidad de medir potencial zeta, debido a la no existencia de polielectrolito activo.

Estudio de microscopia electrónica de barrido (SEM)

- Los resultados obtenidos con la microscopia electrónica de barrido confirman que los silicatos de zirconio son retenidos en los filtros, así mismo, reafirma la no existencia de trazas de polielectrolito y silicatos de zirconio en la membrana de ultrafiltración de 30 kDa.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Singer F., Singer S.S., *Ceramica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo I. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España (1979).
2. Barba Antonio, Beltrán Vicente, et. al., *Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, Instituto de Tecnología Cerámica, ISBN 84-923176-6-3, España, (2002).
3. Bertelle A. H., Velázquez J. G., Díaz O. A., Ordóñez M. E.. *La calidad del color en pigmentos cerámicos*. Tercer Congreso Argentino del Color. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina (1996).
4. Tabla Periódica de los Elementos
5. Singer F., Singer S.S., *Ceramica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo III. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España (1979).
6. Cribado E., Sánchez E., Regueido M. *La Industria Cerámica Española ¿Ante un cambio de ciclo?* Boletín de la Sociedad Española, Cerámica y Vidrio. Vol. 43 [1] (2004) 85-101
7. Mc Cabe W., Smith J. , Harriott P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Sexta Edición. Ed. Mc Graw Hill, ISBN. 970-10-3648-4, México (2002).
8. Singer F., Singer S.S., *Ceramica Industrial. Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo II. Ed. Urmo, ISBN 8431401648, España (1979).
9. Schey J. A., *Procesos de manufactura*, Ed. Mc Graw Hill, Tercera edición, ISBN 0-07-031136-6, México, (2002).

10. Etienne L., René F. *Coagulación - floculación y electroforesis. Resumen de las investigaciones actuales*. Centro de Estudios Hidrográficos, España.(1965).
11. Atkins P., Jones L., *Química, moléculas, materia, cambio*, Omega, Barcelona, España. (1998).
12. Aguilar M.I., Sáez J., et.al. *Tratamiento físico -químico de aguas residuales. Coagulación- Floculación*. Ed. Universidad de Murcia, ISBN 84-8371-308-X, España, (2002).
13. Billmeyer F. W., *Ciencia de los polímeros* Ed. Reverté S.A, ISBN 8429170480, España, (1978).
14. American Water Works Association, Research Foundation. *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana*, Mc.Graw Hill, Primera traducción en español, España, (1998).
15. Ochoa J. R., *Electrosíntesis y Electrodialisis. Fundamentos, Aplicaciones Tecnológicas y Tendencias*, Mc. Graw Hill/ Iberdrola/Ente Vasco de la Energía, España, (1996).
16. Gonzalez J.M., Lora J.,et.al., *Apuntes de Operaciones Básicas. Operaciones con fluidos y Operaciones sólido-fluido*. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España (1998).
17. Mendoza J A., *Aplicación de la Ultrafiltración al Tratamiento de las Aguas Residuales de Apilambrado en una Industria de Curtidos. Análisis y Selección del Protocolo de Limpieza de las Membranas*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Valencia, España, (2000).
18. Lora J., Sancho M., Soriano E., *Desalación de Aguas*, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Ref. 2002.162, España, (2002).

19. Alcaína I, Sancho M., et.al., *Prácticas de Laboratorio Experimentación en Plantas Piloto*, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Ref. 2001.142, España. (2002).
20. Nuñez L, A.. *Caracterización de membranas Sintéticas de Ultrafiltración Fabricadas en el Laboratorio para aplicaciones alimentarias*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Valencia, España (1992).
21. Vicent C. *Modelado dinámico de procesos de ultrafiltración*. Universidad Politécnica de Valencia, (2005).
22. Hernández A, Tejerán F., et.al. *Microfiltración, Ultrafiltración y Ósmosis inversa*. Serie Procesos de Transporte y Separación en Membranas Universidad de Murcia.. España. (1990)
23. Garrido L. B., Aglietti E.F. *Zircon Based Ceramics by colloidal processing*. *Ceramics International* 27 (2001) 491-499
24. Mohammed N.A, Daher A.M.. *Preparation of high-purity zirconia from Egyptian zircon: an anion-exchange purification process*. *Hydrometallurgy* 65 (2002) 103–107
25. Garrido L. B., Aglietti E.F. *Pressure filtration and slip casting of mixed alumina-zircon suspensions*. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2259-2266
26. Garrido L. B., Aglietti E.F. *Reaction-sintered mullite-zirconia composites by colloidal processing of alumina-zircon-CeO₂ mixtures*. *Materials Science and Engineering A* 369 (2004) 250–257
27. Gaudon A., Dager A., Lecomte A., Soulestin B., Guinebretiére R. *Phase separation in sol-gel derived ZrO₂-SiO₂ nanostructured materials*. *Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface*, *Journal of the European Ceramic Society*, France (2004)

28. Costa A.L., Galassi C., et.al. *α - Alumina – H₂O interface analysis by electroacoustic measurements*. Journal of colloid and interface science 212 (1999) 350-356.
29. Özacar M., Sengil I.A. *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 229 (2003) 85–96.
30. Sancho M., Arnal J.M., Pineda A., Catalá R., Lora J.. *Application of Membrane Technology for the Treatment of the Effluent of a Zirconium Silicate Production Process*. Desalination (pendiente de publicación)
31. Meireles M., Molle C., Clifton M.J., Aimar P. *The origin of high hydraulic resistance for filter cakes of deformable particles: cell-bed deformation or surface-layer effect?*. Chemical Engineering Science 59 (2004) 5819-5829.
32. Brinker, H A.. Schröder G., Rösch R. *A high-resolution technique to size suspended solids in flow-through fish farms*. Aquacultural Engineering 32 (2004) 325-341.
33. Mihoubi D., Vaxelaireb J., Zagrouba F., Bellagi A. *Mechanical dewatering of suspension*. Desalination 158 (2003) 259-265.
34. Fillaudeau L., Carrère H. *Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes*. Journal of Membrane Science 196 (2002) 39–57.
35. Siobhan F.E. Boerlage, M. D. Kennedy, M. R. et.al. *The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane*. Journal of Membrane Science 197 (2002) 1–21
36. Youn K., Hong J., Baec D. *Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter -aid pretreatment*. Journal of Membrane Science 228 (2004) 179–186

37. Hong A., Fane A.G., Burford R. *Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions*. Journal of Membrane Science 222 (2003) 19–39
38. Hong A. C., Fanea A. G., Burford R. P. *The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions*. Desalination 144 (2002) 185-191
39. Wang Gen-Shuh, Hsieh Shu-Ting . *Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer*. Environment International 26 (2001) 205±212
40. Chen Y., Chen Y.S, Gu G. *Influence of pretreating activated sludge with acid and surfactant prior to conventional conditioning on filtration dewatering*. Chemical Engineering Journal 99 (2004) 137–143.
41. Zamboulis D., Pataroudi S.I, Zouboulis A.I., Matis K.A. *The application of sorptive flotation for the removal of metal ions*. Desalination 162 (2004) 159-168
42. Shand C. A., Smith S., Edwards A. C., Fraser A. R. *Distribution of phosphorus in particulate, colloidal and molecular-sized fractions of soil solution*. Water. Resources. Vol. 34, No. 4, (2000). 1278-1284.
43. Kosvintsev S., Cumming I., Holdich R., D. Lloyd D., Starov V. *Sieve mechanism of microfiltration separation*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 167–182
44. Kosvintsev S., Holdich R.G., Cumming I.W., Starov V.M. *Modelling of dead-end microfiltration with pore blocking and cake formation*. Journal of Membrane Science 208 (2002) 181–192
45. Taylor M., Clarke W.P., Greenfield P.F. *The treatment of domestic wastewater using small-scale vermicompost filter beds*. Ecological Engineering 21 (2003) 197–203

46. Zhong J., Sun X., Wang C. *Treatment of oily wastewater produced from refinery proceses using flocculation and ceramic membrane filtration*. Separation and Purification Technology 32 (2003) 93-98
47. Mills H., Blackburn S. *Zirconia toughened aluminas by hydro-thermal processing*. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1085±1090.
48. Kang S., Choo K. *Use of MF and UF membranes for reclamation of glass industry wastewater containing colloidal clay and glass particles*. Journal of Membrane Science 223 (2003) 89–103
49. Hong A. C., Fanea A. G., Burford R. P. *The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil in water emulsions*. Desalination 144 (2002) 185-191
50. Thomassen J.K., Faraday D.B.F., Underwood B.O., Cleaver J.A.S. *The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer*. Separation and Purification Technology 41 (2005) 91–100
51. Brou A., Ding L., Boulnois P., Jaffrin M. *Dynamic microfiltration of yeast suspensions using rotating disks equipped with vanes*. Journal of Membrane Science 197 (2002) 269–282
52. Doucet F. J., Maguire L., Lead J. R. *Size fractionation of aquatic colloids and particles by cross-flow filtration: analysis by scanning electron and atomic force microscopy*. Analytica Chemical Acta, Volumen 522, Issue 1, (2004) 59-71.
53. Faibish R. S., Cohen Y. *Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions*. Journal of Membrane Science 185 (2001) 129–143
54. Chang I., Kim S. *Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistanse*. Process Biochemistry, Volumen 40, Issues 3-4 (2004) 1307-1314.

55. Adachi Y., Aoki K. *Early-stage flocculation kinetics of polystyrene latex particles with polyelectrolytes studied in the standardized mixing Contrast of excess and moderate polyelectrolyte dosage* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 37–44
56. Vinklarek, Zdenek; Vondruska, Milan; Mladek, Milan. *Analytical study of syntans. I. Syntan as a polyelectrolyte.* CODEN: KOZAAT ISSN: 0023-4338, Kozarstvi 35(1), (1985) 20-23
57. Varga I., Nagy M. *Investigation of polyelectrolytes by total reflection X-ray fluorescence spectrometry.* Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 2229-2234.
58. Bremmell K.E., Scales P.J. *Adhesive forces between adsorbed anionic polyelectrolyte layers in high ionic strength solutions.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 247 (2004) 19–25
59. Chang L., Bruch M., et.al. *NMR spectroscopy for determination of cationic polymer concentrations.* Water Research 36 (2002)2255-2264.
60. Sotiropoulou M., Cincub C, Bokiase G., Staikos G. *Water-soluble polyelectrolyte complexes formed by poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly(sodium acrylate-cosodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonate)-graft-poly(N,Ndimethylacrylamide)copolymers.* Polymer 45 (2004) 1563–1568
61. Xu Y., Deng Y. *Characterization of charge neutralization reaction in aqueous solution using the membrane separation method.* Journal of Colloid and Interface Science 264 (2003) 271–276
62. Holappa S., Andersson T., et. al. *Soluble polyelectrolyte complexes composed of poly(ethylene oxide)- block-poly(sodium methacrylate) and poly(methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride).* Polymer 44 (2003) 7907–7916

63. Nagy M. *Viscometric and conductometric study of polyelectrolytes of low charge density in salt free aqueous solutions* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 250 (2004) 467–471
64. Bueno S., Moreno R., et.al. *Reaction sintered Al_2O_3/Al_2TiO_5 microcrack-free composites obtained by colloidal filtration.* Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2785–2791
65. Voisin D., Vincent B. *Flocculation in mixtures of cationic polyelectrolytes and anionic surfactants* Advances in Colloid and Interface Science 106 (2003) 1–22
66. Rushing T.S., Hester R.D.. *Semi-empirical model for polyelectrolyte intrinsic viscosity as a function of solution ionic strength and polymer molecular weight.* Polymer 45 (2004) 6587–6594
67. Pettersson A., Marino G., et.al. *Electrosteric Stabilization of Al_2O_3 , ZrO_2 , and $3Y-ZrO_2$ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte* Journal of Colloid and Interface Science 228, (2000) 73–81.
68. Chu C. P., Lee D. J., Chang C. Y. *Thermogravimetric Analysis of Activated Sludge Flocculated With Polyelectrolyte.* Journal Of Environmental Engineering, Vol. 126, No.12 (2000) 1082-1087.
69. Balastre M., Persello J., et.al. *Binding and Ion-Exchange Analysis in the Process of Adsorption of Anionic Polyelectrolytes on Barium Sulfate.* Journal of Colloid and Interface Science 219, (1999) 155–162.
70. Zeng Y., Zimmermann, et. al. *Tape casting of PLZST tapes via aqueous slurries.* Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 253–258
71. Shojai F., Pettersson A.B.A., et.al. *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of $3Y\pm ZrO_2$ powder.* Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 277±283

-
72. Ghimici L., Dranca I. *Hydrophobically modified cationic polyelectrolytes*. European Polymer Journal 37 (2001) 227±231
73. Schmitt-Kopplin P, Freitag D., Kettrup A. *Capillary zone electrophoretic studies on norwegian surface water natural organic matter* Environment International, Vol. 25, No. 213, (1999) 259-274.
74. Macdonald P. M., Crowell K., *H NMR and polyelectrolyte-induced domains in lipid bilayers*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 16 (2000) 21–36
75. Asrof Ali Sk., Al-Muallem H. A., Mazumder M. A.J. *Synthesis and solution properties of a new sulfobetaine/ sulfur dioxide copolymer and its use in aqueous two-phase polymer systems*. Polymer 44 (2003) 1671–1679
76. Baranya S, et.al. *Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes*. Advances in Colloid and Interface Science 111 (2004) 117–129
77. Sakol D., Konieczny K. *Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes*. Desalination 162 (2004) 61-73

NOTACIÓN

Notación

A	Área
a_p	Radio de la molécula de polietilenglicol.
C_a	Concentración en la alimentación del soluto a separar
C_{dp}	Concentración de la disolución de polielectrolito
C_g	Concentración del soluto en la capa gel
C_{gp}	Concentración del soluto en la capa gel
C_m	Concentración máxima del soluto en la superficie de la membrana
C_0	Concentración del soluto en el alimento
C_p	Concentración en el permeado del soluto a separar
C_{pe}	Concentración de polielectrolito
C_r	Concentración del soluto (v/v)
D	Coefficiente de difusión del soluto en el disolvente
D_b	Diámetro hidráulico de paso de la alimentación por la membrana
D_p	Diámetro equivalente o diámetro nominal de la partícula
J_v	Permeabilidad
K	Coefficiente de transferencia de masa
K'	Relación de presión normal y la presión aplicada
N_{Fc}	Número crítico de filtración (adimensional)
ΔP_c	Presión crítica para la aparición de fenómenos de ensuciamiento
Q_A	Caudal de alimento
Q_p	Caudal de permeado

Q_R	Caudal de rechazo
R	Índice de retención o rechazo
R_a	Resistencia debida a fenómenos de adsorción
R_{bm}	Resistencia de la membrana bloqueada
r_c	Resistencia específica de la capa gel
R_c	Resistencia específica de la capa gel
R'_c	Resistencia específica de la capa gel
R_m	Resistencia de la membrana
R_{osm}	Resistencia debida a fenómenos de presión osmótica
s_p	Área de la superficie de una partícula
t	Tiempo
T	Temperatura
V	Volumen
V_0	Volumen inicial
V_A	Volumen de alimento
V_{dpi}	Volumen acumulado de la disolución de polielectrolito
V_{pi}	Volumen adicionado de la disolución de polielectrolito
V_s	Volumen acumulado en el sistema
V_{sed}	Volumen sedimentado
v_p	Volumen de una partícula
V_R	Volumen de rechazo
Y	Índice de recuperación o conversión
y_A, y_B	Concentraciones o fracciones (molares o básicas) en el permeado
x_A, x_B	Concentraciones o fracciones (molares o básicas) en el alimento

Símbolos griegos

α_r	Ángulo de reposo del material
β	Relación entre la resistencia de la capa gel y la resistencia de la membrana definida por la (adimensional)
Φ	Diámetro
Φ_s	Esfericidad
δ	Espesor

Abreviaturas

°C	Grados Centígrados
°F	Grados Fahrenheit
(TiO ₂),	Rutilo
A	Volumen de sal de Mohr utilizado para valorar el blanco
AC	Acetato de celulosa
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
atm	Atmósferas
Al ₂ O ₃	Alúmina
B	Volumen de sal de Mohr utilizado para valorar la muestra
C	Volumen de muestra colocado en los tubos de DQO
CaCO ₃	Carbonato cálcico
CZE	Electroforesis capilar de zona
DIA	Diálisis

cP	Centipoises
DM	Destilación de membrana
DQO	Demanda química de oxígeno
ED	Electrodialisis
EDTA	Ácido etilen-diamin-tetracético
ESMST	European Society for Membrane Science and Technology (Sociedad Europea de la Ciencia y Tecnología de Membranas)
FAS	Sulfato amónico de hierro $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
FRV	Factor de reducción de volumen
FeTiO_3	Ilmenita
HF	Ácido fluorhídrico
Hg	Mercurio
IDS	Índice de densidad de sal
IEM	Índice de ensuciamiento modificado
K	Kelvin
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato potásico (sal de cromo)
MF	Microfiltración
MIFC	Mini-índice del factor de cegado
NaOH	Hidróxido de sodio (sosa)
N	Normalidad de la sal de Morh.
NF	Nanofiltración
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
OI	Ósmosis inversa
p	Poises
PA	Poliamidas aromáticas
PAN	Poliacrilonitrilo
PES	Polietersulfona

PMC	Peso molecular de corte (cut-off)
PRFV	Poliéster reforzado con fibra de vidrio
PTM	Presión transmembranal
PS	Polisulfonas
PV	Pervaporación
rpm	Revoluciones por minuto
SiO	Monóxido de silicio
SiO ₂	Dióxido de silicio (Sílice) [cuarzo]
STPP	Tripolifosfato sódico
THM	Trihalometanos
TSD	Sólidos disueltos
TSP	Fosfato trisódico
UF	Ultrafiltración
UPV	Universidad Politécnica de Valencia
Zr	Zirconio
ZrO ₂	Badeleyita
ZrSiO ₄	Silicato de zirconio
W	watts

RESÚMENES

Título: Estudio del tratamiento de un agua con alto contenido en silicatos de zirconio mediante Microfiltración y Ultrafiltración

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la viabilidad del tratamiento de un agua residual con alto contenido de silicatos de zirconio, procedente de una industria de procesamiento de sólidos, mediante la combinación de los procesos de Microfiltración y Ultrafiltración, con la finalidad de generar un agua con las características adecuadas para ser reutilizada dentro del proceso industrial cerámico.

Dentro del proceso industrial se genera un agua residual con un aspecto opaco debido a la presencia de silicato de zirconio, además de contener residuos de polielectrolito que es empleado en la separación del producto final, entre otras sustancias. El tratamiento general de esta agua residual, consiste en un pretratamiento el cual se lleva a cabo por medio de Microfiltración, con el cual se retiene la mayor cantidad de silicatos de zirconio y, un tratamiento aplicando Ultrafiltración para la separación del resto de sustancias presentes en el agua, principalmente el polielectrolito.

Para la etapa de Microfiltración se realizaron ensayos de larga duración, en estos ensayos se observó que la calidad del agua obtenida es adecuada para su utilización en el tratamiento, ya que la caracterización del filtrado obtenido

muestra que no existe presencia de silicatos de zirconio en el agua; sin embargo, para optimizar este pretratamiento se realizaron ensayos con distintos protocolos de limpieza, llevando a cabo limpiezas periódicas en cada ensayo, y de esta manera prolongar el tiempo de vida media de la membrana de Microfiltración.

Posteriormente, para los ensayos de Ultrafiltración, se realizó un estudio exhaustivo para la determinación de la técnica analítica más adecuada para medir la concentración de polielectrolito en el agua. Los ensayos que se realizaron de Ultrafiltración fueron ensayos de larga duración, con el objetivo de concentrar al máximo el polielectrolito, en dichos ensayos se observó que no existe una acumulación de sustancias (específicamente polielectrolito) en la superficie de la membrana debido a que la concentración del polielectrolito es constante en el tanque de alimento de la planta piloto, lo que derivó la realización de ensayos de degradación de éste. Sin embargo, tras la realización de estos ensayos se observó que el agua obtenida en los ensayos de Ultrafiltración cuenta con una calidad aceptable para su reutilización dentro del proceso industrial cerámico.

La obtención de una agua con las características físicas y químicas adecuadas para su reuso, trae beneficios económicos y medioambientales, tales como: un aumento en la efectividad del proceso, y una disminución en el consumo de agua en el proceso industrial cerámico.

Title : Study of the treatment of a water with high zirconium silicate content by means of Microfiltration and Ultrafiltration

Abstract

In the present Doctoral Thesis the viability of the treatment of a residual water with high zirconium silicate content has studied, coming from an industry of solid processing, by means of the combination of the processes of Microfiltration and Ultrafiltration, with the purpose of generating a water with the adapted characteristics to be reused within the ceramic industrial process.

Within the industrial process a residual water with an opaque aspect due to the zirconium silicate presence is generated, besides to contain remainders of polyelectrolyte that is used in the separation of the end product, among other substances. The general treatment of this residual water, consists of a pretreatment which is carried out by means of Microfiltration, with which the greater amount of zirconium silicates is retained and, a treatment applying Ultrafiltration for the separation of the rest of present substances in the water, mainly the polyelectrolyte.

For the stage of Microfiltration long tests were made, in these tests was observed that the quality of the obtained water is adapted for its use in the treatment, since the characterization of the obtained filtrate sample that does not exist zirconium silicate presence in the water; nevertheless, the optimize

this pretreatment tests with different protocols from cleaning were made, carrying out periodic cleaning in each test, and this way to prolong the time of average life of the membrane of Microfiltration.

Later, for the tests of Ultrafiltration, an exhaustive study for the determination of the analytical technique adapted was made more to measure the concentration of polyelectrolyte in the water. The tests that were made of Ultrafiltration were tests long, with the objective to concentrate the polielectrolito to the maximum, in these tests was observed that an accumulation of substances (specifically polielectrolito) in the surface of the membrane does not exist because the concentration of the polielectrolito is constant in the feed tank of the plant pilot, which origin the accomplishment of tests of degradation of this one. Nevertheless, after the accomplishment of these tests it was observed that the water obtained in the tests of Ultrafiltration counts on an acceptable quality for its reusability within the ceramic industrial process.

The obtaining of a water with suitable the physical and chemical characteristics for its reuse, brings economic and environmental benefits, as: increase of the process efficiency and decrease of water consumption in humid milling.

Títol: Estudi del tractament d'un aigua amb alt contingut en silicats de zirconio per mitjà de Microfiltració i Ultrafiltració

Resum

En la present Tesi Doctoral s'ha estudiat la viabilitat del tractament d'un aigua residual amb alt contingut de silicats de zirconio, procedent d'una indústria de processat de sòlids, per mitjà de la combinació dels processos de Microfiltració i Ultrafiltració, amb la finalitat de generar un aigua amb les característiques adequades per a ser reutilitzada dins del procés industrial ceràmic.

Dins del procés industrial es genera un aigua residual amb un aspecte opac a causa de la presència de silicat de zirconio, a més de contindre residus de polielectrolito que és emprat en la separació del producte final, entre altres substàncies. El tractament general d'este aigua residual, consistix en un pretractament el qual es du a terme per mitjà de Microfiltració, amb el qual es reté la major quantitat de silicats de zirconio i, un tractament aplicant Ultrafiltració per a la separació de la resta de substàncies presents en l'aigua, principalment el polielectrolito.

Per a l'etapa de Microfiltració es van realitzar assajos de llarga duració, en estos assajos es va observar que la qualitat de l'aigua obtinguda és adequada per a la seua utilització en el tractament, ja que la caracterització del filtrat obtingut mostra que no hi ha presència de silicats de zirconio en l'aigua; no obstant, per a

optimitzar este pretractament es van realitzar assajos amb distints protocols de neteja, duent a terme neteges periòdiques en cada assaig, i d'esta manera prolongar el temps de vida mitjana de la membrana de Microfiltració.

Posteriorment, per als assajos d'Ultrafiltració, es va realitzar un estudi exhaustiu per a la determinació de la tècnica analítica més adequada per a mesurar la concentració de polielectrolito en l'aigua. Els assajos que es van realitzar d'Ultrafiltració van ser assajos de llarga duració, amb l'objectiu de concentrar al màxim el polielectrolito, en tals assajos es va observar que no hi ha una acumulació de substàncies (específicament polielectrolito) en la superfície de la membrana pel fet que la concentració del polielectrolito és constant en el tanc d'aliment de la planta pilot, la qual cosa derivate la realització d'assajos de degradació d'este. No obstant, després de la realització d'estos assajos es va observar que l'aigua obtinguda en els assajos d'Ultrafiltració compta amb una qualitat acceptable per al seu reutilització dins del procés industrial ceràmic.

L'obtenció d'un aigua amb les característiques físiques i químiques adequades per al seu reús, porta beneficis econòmics i mediambientals, com ara: un augment en l'efectivitat del procés, i una disminució en el consum d'aigua en el procés industrial ceràmic.

Laa'ni: Rundaa yubi ni ga'caa nee nisa yuxhu, ni napa' stale silicato de zirconio neza l'u Microfiltración nee Ultrafiltración.

Biuaa'nii

Lú guichi' Tesis Doctoral di' binda nee yubee, xhi sanda gaca nee nisa yuxhu ni napa stale silicato de zirconio ni seda de ndani industria ni runi yudee güie chonga, bichelasa chupa ni rudxie Microfiltración nee Ultrafiltración, ti ganda gaca chahui' nisa caa, nee ibiguétani nee iquiñee cabeeni ndani dxiña sti industrial cerámico.

Ndani dxiña industrial ríree nisa yuxhu de nananaa rihuini ni, ngala purti napani silicato de zirconio, nee polielectrolito ni riquiñee ra rindasacabe ni caquiñe cabe. Lade ira' ni napani. Ra ria nisa yuxhu di la, racani nee ti pretratamiento, lani' Microfiltración, ni rucanaa stale silicato de zirconio nee racanee Microfiltración di laa stobi ni laa' Ultrafiltración, paara ricana guira ni biadxa lu nisa yuxhu, polielectrolito pee.

Lu' Microfiltración, guca stale dxiña nayu'la, rarilaa' biya nisa yuxhu que laa', maa' sicaru' bianani nee rihuinini para iquiñee ni lu' sti nda ríaa' nisa, purti maa' qui gapani silicato de zirconio, dxingalaa', gupa dxidee' bisiaya' nii ti ganda guidi stini Microfiltración caa' guiana jma' dxi'.

Ra maa bisulua' dxiiña' sti Ultrafiltración, binee' rundaayubi nee stale stipa ti guixhela técnica analítica ni guiquiñe para güiubia' bandaa' polielectrolito napa nisa. Caa' dxiiña' nii gucaa' stii' Ultrafiltración guacani dxiiña' ziuula' nee xadxi tii' ganda guzanaduu guiraa' polielectrolito, luu' guiraa' dxiiña' di laa biduyaaduu' guuri ndanii ira xixhe' polielectrolito luu' guidii sti tanque ra rinda nisa ndanii' tanque piloto, nii' bicaa' gunee dxiiñanii gusiuxhunii'. Dxingalla' binee' zia ca dxiiña' calaa', viyaa' caa' nisa ni biree' sti Ultrafiltración napaa' nii' ni nisa nayaa' nii' zaquiñee' ndani raa' cayuchaa' industrial cerámico.

Ra biree' ti nisa ni napa luu' sicarilaa' características físicas y químicas zaquiñee' nii', nee' zandisacabe luu' xpidxidxi cabee' nee' quisuni yuxhu cabe ndani guidxi' layuu', sica ñacaaa' nudxibabe luu' nii' runibe nee' maa' zaa' ndedete luu' nisa, maa' qui suu' xhibenii' rra' uguchabe industrial cerámico.

“Porque de tal manera amó DIOS al mundo, que ha dado a su Hijo unigénito, para que todo aquel que en Él cree, no se pierda, más tenga vida eterna.”

“Jesús le dijo: Yo soy el camino, y la verdad, y la vida; nadie viene al Padre sino por mí.”

San Juan 3:16 y 14:6.