

repetir sake
 ot
 ste
 Ax
 E
 rP
 rP²
 87
 100g botella
 37g HCl
 xdg
 xds
 CA
 = CA(1-R)
 cationes
 Aniones
 Concentración
 Aterón
 variation
 Paramet
 R = (1 - Cp/Ca)
 Jv
 Cp
 Ajuste
 Rtot
 rP
 Ax
 E
 0.416
 cm²
 Ji = -Dip dCi/dx
 Qp?
 limpiar válvula bomba
 or membrana
 vidocl Si (4(Qy) > E



UNIVERSITAT
 POLITÈCNICA
 DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

Estudio del comportamiento
 de una membrana
 de nanofiltración
 de bajo ensuciamiento frente
 a disoluciones iónicas.
 Desarrollo de metodologías
 de ajuste de los parámetros
 del modelo DSPM
 con efectos dieléctricos

Irene Fernández Fernández

Dirigida por:

Dr. José M. Gozávez Zafrilla

Dra. M. Asunción Santafé Moros

Valencia, septiembre 2017



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL,
RADIOFÍSICA Y MEDIOAMBIENTAL

Estudio del comportamiento de una membrana
de nanofiltración de bajo ensuciamiento
frente a disoluciones iónicas.
Desarrollo de metodologías de ajuste
de los parámetros del modelo
DSPM con efectos dieléctricos.

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Irene Fernández Fernández

Dirigida por:

Dr. José M. Gozávez Zafrilla

Dra. M. Asunción Santafé Moros

Valencia, septiembre 2017

La tesis. Ya está la tesis. No podría decir estas palabras sin las enseñanzas, colaboración, apoyo, ánimos, preocupación e interés de mucha gente. Sin las risas, canciones, cafés y buenos (y malos) momentos compartidos. Así que, tarareando “*agradecida y emocionada*”, aprovecho estas primeras líneas para agradecerse a todos y compartir un cachín de la autoría con todos ellos.

En primer lugar querría dar las gracias a mis directores, **Jose** y **Asun** por, sin conocerme, haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto que me llevó a Valencia y por todo lo que allí he aprendido.

Una vez en el laboratorio, querría agradecer la ayuda de **Rafa** y **Luis**, siempre disponibles cuando te asomabas por su cuartito. Lo mismo **Laura**, que además soportó mis silbidos y mis maldiciones durante la ocupación de su despacho de los últimos meses: gràcies! Y por supuesto, mil gracias a **Sergio**, el técnico supremo, por ayudar en todo, por ponerme al día de las novedades científicas y sociales, por confesarme el escondite del teflón y por suplir maravillosamente a los dos forzudos que (aún) no están en nómina en el Instituto. No hay mejor sheriff para el laboratorio.

Apoyo técnico a parte, esta tesis no hubiese sido posible sin el apoyo moral, científico y gastronómico de **los Promis**, que han hecho que ir al trabajo fuera durante todos estos años, un placer. Que sepáis que la distancia no va a ser una excusa para perder el contacto. Así que, por estricto orden de aparición, **MOLTÍSIMES GRÀCIES** a:

Elena A., compañera de laboratorio, por hacer mucho más amenos los ratos bajo las severas condiciones climáticas del lab y por ser nuestro conejillo de indias con toda la burocracia doctoral.

José Luis, por tomarte siempre tu tiempo para intentar ayudar a cualquiera en cualquier tema y por demostrar infinita paciencia, incluso cuando te apabullamos con demasiada conversación.

A mis modelitos:

Elena, por preocuparte, por la parte que nos toca de Manolete, por demostrar interés y curiosidad por todo y por tu generosidad a la hora de compartir toda tu sabiduría. Y, cómo no, por ser mi (exigente) estilista personal.

María José, la guajina rizosa, por tus ánimos y tus notas, por apuntarte a un bombardeo, por todo el “tema del que quema” y por aguantar mis rollos con atención. Nos quedan muchos días de prao por delante.

Eva, aunque seas molt chungu xD, gracias por aportar sensatez y cachondeo a partes iguales y porque todo se relativiza con tus “*tía, pero això és precís?*”. ¡Qué sería de nosotros sin la mare!

Y a **Carlos**, por obligarnos a salir del despachito y darnos tiempo extra de sobremesa; por tu ayuda con el montaje de la planta, experto probador de la Nano 1.0; y por todas tus hipótesis y ejemplos, alguno acaba funcionando. Un efusivo saludo.

No puedo olvidarme de **Mari Carmen**, que hizo mucho más fácil mi llegada al Poli; de **Silvia**, tú sí que sabías cuál era el laboratorio bueno; de **Adrià**, compi perfecto de congresos; de **Rita y Bianca**, las infiltradas de arriba; de **Mónica**, la chica de arriba, abajo y en medio; ni de todos los que también han formado parte de “l@s chic@s de abajo”: **Yeny, Crithian, Gabriel-la, Anna, Chiara, Mireia, Rubén, Rebeca, Salut, Marcelo, Daniele, Arún...** que han colaborado a que el ambiente de trabajo siempre haya sido inmejorable.

Pasando a los agradecimientos interprovinciales, no me puedo olvidar de **los JT** después de tantos años: llevaros en el bolsillo presta por la vida. Mención especial a **Marta**, por sus teorías (¡seamos cinturón negro del *Fuck it!*) y a **Charly**, por el padecimiento conjunto. Ni de **Javi**, por seguir siendo un paquete. Tampoco de **Bego** y **Tere**, que mantienen vivo el espíritu cazurro de esta “ingeniera tonta”. A ellos, y a todos aquellos que han sufrido durante este tiempo las (variables) respuestas a eso de “¿cómo va la tesis?": muchas gracias por aguantarme y acompañarme (incluso cuando *me pongo imposible* ®).

Y para acabar, MUCHAS GRACIAS a mi familia. A mis abuelos, **Pompeyo** y **Maruja**, porque cucear por la ventana es el principio del método científico. A **Lola**, por hacerme reír. A **Laura**, por abrirme camino en la investigación y en la vida. Y a **mis padres, Pilar y Macrino**, por su apoyo y consejos constantes y por enseñarme a “*res-pi-rar a pleno pul-món*”, ha sido fundamental durante estos años.

RESUMEN

La modelización de los procesos de nanofiltración necesita del conocimiento profundo de los distintos mecanismos de separación involucrados y de la importancia de los mismos en el rendimiento del proceso frente a distintas disoluciones. En este contexto, la primera parte de esta tesis se centra en la caracterización de la membrana comercial ESNA1-LF2 mediante el estudio de resultados experimentales con disoluciones sintéticas iónicas en el rango de concentraciones de las aguas salobres y, más concretamente, en el de las aguas salobres naturales subterráneas de la Comunidad Valenciana. Se estudió el efecto de la composición y concentración de la alimentación y de la presión en los resultados obtenidos con la membrana, a escala de laboratorio trabajando con un módulo plano. También se estudiaron las variaciones en la densidad de flujo de permeado y rechazo debidas a fenómenos de ensuciamiento mediante ensayos con disoluciones sintéticas de compuestos orgánicos, confirmándose la categorización de la membrana ESNA1-LF2 dentro de las membranas de bajo ensuciamiento.

Para poder predecir el rendimiento de las membranas con modelos de nanofiltración, es necesaria la determinación de los parámetros característicos de los mismos para un tipo de alimentaciones y condiciones operativas determinadas. Así, la segunda parte de la tesis se centra en la aplicación del modelo Donnan Steric-Partitioning Pore Model (DSPM) con efectos dieléctricos a los resultados obtenidos con las distintas disoluciones iónicas y a la determinación de los cinco parámetros característicos del mismo: radio de poro de la membrana (r_p), espesor efectivo de la membrana ($\Delta x/A_k$), densidad de carga de la membrana (X_{dq} y X_{dS}) y constante dieléctrica en el poro (ϵ_p).

En primer lugar, se realizó un análisis de sensibilidad de primer orden de las variables de salida del modelo (densidad de flujo de permeado y rechazo) frente a la variación de cada parámetro, mediante resultados obtenidos por simulación. Sólo r_p y $\Delta x/A_k$ influyen en los resultados de densidad de flujo de permeado mientras que r_p y ϵ_p resultaron los parámetros clave a la hora de calcular el rechazo.

La determinación de los parámetros del modelo puede ser directa, o indirecta a partir del ajuste de resultados experimentales. En la presente tesis se utilizaron dos metodologías de obtención indirecta con los resultados de la membrana ESNA1-LF2 para las disoluciones iónicas estudiadas. Así, se realizó la obtención de cada parámetro individualmente y la obtención de todos los parámetros simultáneamente mediante el ajuste de un único grupo de resultados experimentales. Para determinar el mejor conjunto de resultados experimentales para dicha obtención simultánea se propone una metodología que permite evaluar un gran número de combinaciones mediante resultados obtenidos por simulación. El grupo de parámetros obtenidos

mediante una y otra metodología fueron validados mediante la comparación de los resultados experimentales y los predichos por el modelo, obteniendo resultados desiguales dependiendo de la composición de la alimentación.

El estudio de la validez en el tiempo de los parámetros para un uso continuado de la membrana se realizó mediante la determinación de los mismos antes y después de los distintos ensayos de ensuciamiento con compuestos orgánicos realizados, obteniéndose únicamente una variación significativa del parámetro $\Delta x/A_k$ debido a la disminución observada de la permeabilidad de la membrana.

RESUM

La modelització de processos de nanofiltració necessita del coneixement en profunditat dels diferents mecanismes de separació que involucra i de la seua importància en el rendiment amb diferents dissolucions. En aquest context, una part de la tesi es centra en la caracterització de la membrana comercial ESNA1-LF2, mitjançant l'estudi de resultats experimentals per a dissolucions sintètiques iòniques en el rang de les aigües salobres i, més concretament, en el de les aigües salobres naturals subterrànies de la Comunitat Valenciana. Es va estudiar l'efecte de la composició i concentració de l'aliment i de la pressió als resultats obtinguts amb la membrana, a escala de laboratori i treballant amb un mòdul pla. També s'estudiaren les variacions en la densitat del flux de permeat i rebuig degudes a fenòmens d'embrutiment mitjançant assajos amb dissolucions sintètiques de compostos orgànics, confirmant-se la categorització de la membrana ESNA1-LF2 dins de les membranes de baix embrutiment.

Per poder fer la predicció del rendiment de les membranes amb models de nanofiltració, es necessari determinar els paràmetres característics d'estos models per a un aliment i condicions operatives determinades. Així, la segona part de la tesi es centra en l'aplicació del model Donnan Steric-Partitionig Pore Model (DSPM) amb efectes dielèctrics als resultats obtinguts amb les diferents dissolucions iòniques i a la determinació dels cinc paràmetres característics d'este model: radi de porus de la membrana (r_p), espessor efectiu de la membrana ($\Delta x/A_k$), densitat de carrega de la membrana (X_{dq} y X_{dS}) i constant dielèctrica en el porus (ϵ_p).

En primer lloc, es va realitzar un anàlisi de sensibilitat de primer orde de les variables d'eixida del model (densitat de flux de permeat i rebuig) enfront de la variació de cada paràmetre, per mitjà de resultats obtinguts per simulació. Només r_p i $\Delta x/A_k$ influïxen en els resultats de densitat de flux de permeat, mentre que r_p i ϵ_p van resultar els paràmetres clau a l'hora de calcular el rebuig.

La determinació dels paràmetres del model pot ser directa, o indirecta a partir de l'ajust de resultats experimentals. En la present tesi es van utilitzar dos metodologies d'obtenció indirecta amb els resultats de la membrana ESNA1-LF2 per a les dissolucions iòniques estudiades. Així, es va realitzar l'obtenció de cada paràmetre individualment i l'obtenció de tots els paràmetres simultàniament per mitjà de l'ajust d'un únic grup de resultats experimentals. Per a determinar el millor conjunt de resultats experimentals per a la dita obtenció simultània es proposa una metodologia, que permet avaluar un gran nombre de combinacions per mitjà de resultats obtinguts per simulació. El grup de paràmetres obtinguts per mitjà de l'una i l'altra metodologia van ser validats per comparació dels resultats experimentals i dels predits pel model, obtenint resultats desiguals depenent de la composició de l'aliment.

L'estudi de la validesa en el temps dels paràmetres, per a un ús continuat de la membrana, es va realitzar per mitjà de la determinació dels mateixos abans i després dels distints assajos d'embrutiment amb compostos orgànics, obtenint-se únicament una variació significativa del paràmetre $\Delta x/A_k$, causada per la disminució observada en la permeabilitat de la membrana.

ABSTRACT

Nanofiltration modelling requires a deep understanding of the different separation mechanisms involved and their importance in nanofiltration performance for different solutions. In this context, the first part of the thesis approaches the characterization of the commercial membrane ESNA1-LF2 through the study of the experimental results for synthetic ionic solutions in the range of brackish waters and, more specifically, the natural brackish groundwaters of the Valencian Community. The effect of the feed composition and concentration, and pressure on the results obtained with the membrane was studied at a laboratory scale working with a flat module. Variations in permeate flux and rejection due to fouling phenomena were also studied with synthetic solutions of organic compounds, confirming the classification of the ESNA1-LF2 membrane within the low fouling membranes.

In order to predict the membrane performances with nanofiltration models, it is necessary to determine the characteristic parameters of the models for a given feed and operating conditions. Thus, the second part of the thesis is focused on the application of the Donnan Steric-Partitioning Pore Model (DSPM) with dielectric exclusion to the results obtained with the different ionic solutions and on the determination of the five characteristic parameters of this model: pore radius (r_p), effective membrane thickness ($\Delta x/A_k$), membrane charge density (X_{dq} and X_{dS}) and pore dielectric constant (ϵ_p).

Firstly, a first-order sensitivity analysis was performed with results obtained by simulation, evaluating the changes of the output model variables (permeate flux and rejection) with the variation of each parameter. Only r_p and $\Delta x/A_k$ have influence on the permeate flux results while r_p and ϵ_p resulted the key parameters for rejection calculation.

Model parameters can be determined directly or indirect by fitting the model with experimental results. In the present thesis, two indirect methodologies for the model parameters determination were used with the ESNA1-LF2 membrane results for the different ionic solutions studied. Thus, an individually determination of each parameter and a simultaneous determination of all parameters by fitting the model with a single set of experimental results were performed. To determine the best set of experiments for this simultaneous determination, a methodology based on simulation results is proposed which allow to evaluate a large number of combinations of experiments. The two groups of parameters obtained by both methodologies were validated by comparing the experimental results and those predicted by the model, obtaining unequal results for different feed compositions.

The time validity for the values of the parameters for a continuous use of the membrane was verified by its determination before and after the fouling tests with

organic compounds, obtaining only a significant variation of the parameter $\Delta x/Ak$ due to the observed decrease in membrane permeability.

La presente tesis doctoral ha sido desarrollada dentro del *Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial* de la *Universitat Politècnica de València* y dentro del *Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental*.

El presente trabajo ha podido ser desarrollado gracias a la concesión de una beca de *Formación de Personal Investigador* (BES-2011-049230) concedida por el *Ministerio de Economía y Competitividad*. Este trabajo se engloba dentro de un proyecto más amplio denominado "*Simulación y optimización mediante algoritmos genéticos de procesos de membranas para el tratamiento y recuperación de aguas salobres*" financiado, a su vez, por el mismo ministerio (CTM2010-20248).

Los resultados de esta investigación han dado lugar a diversas contribuciones a congresos de ámbito internacional y a una publicación en una revista especializada, que se listan a continuación:

Irene Fernández-Fernández, José M. Gozávez-Zafrilla, Asunción Santafé-Moros, *Efficient fitting of nanofiltration model parameters for a specified groundwater type by selecting suitable characterization data-sets*, *Desalination and Water Treatment*, 2014.

Irene Fernández-Fernández, Asunción Santafé-Moros, José M. Gozávez-Zafrilla, *Influence of pressure and feed composition on the rejection of minority ions in nanofiltration*. Póster en *International Conference on Desalination Using Membrane Technology*, 7-10 de abril de 2013, Sitges (España).

Irene Fernández-Fernández, José M. Gozávez-Zafrilla, Asunción Santafé-Moros, *Efficient fitting of nanofiltration model parameters for a specified groundwater type by selecting suitable characterization data sets*. Presentación oral en *Conference on Desalination for the Environment, Clean Water and Energy*, 11-15 de mayo de 2014, Limassol (Chipre).

Irene Fernández-Fernández, Asunción Santafé-Moros, José M. Gozávez Zafrilla, *Study of the direct fitting of a nanofiltration model using synthetic solutions of different ionic complexity*. Póster en *IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology*, 25-28 de mayo de 2014, Santander (España).

Irene Fernández-Fernández, Asunción Santafé-Moros, José M. Gozávez Zafrilla, *Effect of organic fouling on the ionic permselective properties of a low fouling nanofiltration membrane*. Póster en *7th European Meeting on Chemical Industry and Environment*, 10-12 de junio de 2015, Tarragona (España).

ÍNDICE

I. DESALACIÓN DE AGUAS SALOBRES POR NANOFILTRACIÓN	1
1. Aguas salobres naturales	3
1.1. Contenido iónico.....	5
1.2. Otros constituyentes de las aguas salobres	8
2. Desalación	8
2.1. Importancia de la desalación en la actualidad	9
2.2. Técnicas de desalación	10
3. Fundamentos de las operaciones de separación con membranas	13
3.1. Parámetros que definen el rendimiento de la membrana.....	13
3.2. Fenómeno osmótico	14
3.3. Polarización de la concentración.....	15
3.4. Ensuciamiento.....	16
4. Nanofiltración	19
4.1. Características de las membranas.....	19
4.1.1. Carga superficial de la membrana.....	20
4.2. Mecanismos de separación	21
4.2.1. Efecto de exclusión estérica.....	21
4.2.2. Efecto de exclusión electrostática	21
4.2.3. Efecto de exclusión dieléctrica	23
5. Bibliografía.....	25

II. Modelado de procesos de nanofiltración.....	29
1. Modelización de la polarización de la concentración.....	32
2. Modelos de transporte.....	35
2.1. Modelos fenomenológicos basados en termodinámica irreversible.....	35
2.1.1. Modelo de Spiegler-Kedem.....	35
2.2. Modelos mecanísticos basados en la ecuación de Nernst-Planck.	36
2.2.1. Modelo de carga fija.....	37
2.2.2. Modelo de carga espacial	38
2.2.3. Modelo DSPM (Donnan Steric-Partitioning Pore Model).....	38
2.2.4. Modelos con efectos dieléctricos.....	39
3. Modelado del reparto iónico entre la disolución y la membrana.....	41
4. Parámetros de los modelos de nanofiltración.....	42
4.1. Radio de poro (r_p).....	42
4.2. Espesor efectivo ($\Delta x/A_k$).....	43
4.3. Constante dieléctrica en el poro (ϵ_p).....	43
4.4. Densidad de carga de la membrana (X_d).....	44
5. Aspectos a desarrollar en el modelado de procesos de nanofiltración.....	44
6. Descripción del modelo de nanofiltración utilizado	45
6.1. Modelización de la polarización de la concentración	45
6.2. Transporte del disolvente a través de la membrana	46
6.3. Transporte iónico a través de la membrana	47
6.4. Descripción del equilibrio de reparto	48
7. Bibliografía.....	50

III. Justificación y objetivos	55
IV. Materiales y métodos	59
1. Planta piloto experimental	61
1.1. Módulo de membrana.....	64
2. Membrana utilizada	66
3. Modo normal de operación	66
3.1. Seguimiento del proceso	68
4. Ensayos previos para la determinación de condiciones de operación	69
4.1. Determinación del volumen total de la planta piloto.....	69
4.2. Selección de la velocidad de flujo óptima.....	70
5. Puesta en marcha y mantenimiento de la planta.....	74
6. Métodos analíticos	75
6.1. Conductividad.....	75
6.2. pH	76
6.3. Concentración de iones	76
6.4. Concentración de hidratos de carbono.....	78
6.5. Concentración de ácido húmico	78
7. Reactivos utilizados.....	79
8. Programa de cálculo.....	80
9. Bibliografía	81

V. Estudio experimental de las propiedades permeoselectivas de la membrana.....	83
1. Introducción	85
2. Metodología	86
2.1. Ensayos de permeabilidad al agua	86
2.2. Ensayos con disoluciones monosalinas	86
2.3. Ensayos con mezclas de tres iones	87
2.4. Ensayos con mezclas de cuatro iones	88
2.5. Ensayos con iones en baja concentración	89
3. Discusión de resultados	90
3.1. Ensayos de permeabilidad al agua	90
3.2. Ensayos con disoluciones monosalinas	92
3.2.1. Influencia del tipo de sal en el rechazo iónico.....	92
3.2.2. Influencia de la concentración en el rechazo iónico.....	96
3.2.3. Influencia de la presión en el rechazo iónico	97
3.2.4. Influencia del tipo de sal, la concentración y la presión en la densidad de flujo de permeado	98
3.3. Ensayos con mezclas de tres iones	101
3.3.1. Influencia de la adición de un coion en el rechazo iónico.....	101
3.3.2. Influencia de la composición de la alimentación en el rechazo iónico	107
3.3.3. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo iónico	113
3.3.4. Influencia de la presión en el rechazo iónico	115
3.3.5. Influencia de la composición, concentración y presión en la densidad de flujo de permeado	118

3.4.	Ensayos con mezclas de cuatro iones	119
3.4.1.	Influencia de la adición de un coion en el rechazo iónico.....	119
3.4.2.	Influencia de la composición de la alimentación en el rechazo iónico 122	
3.4.3.	Influencia de la concentración en el rechazo iónico	123
3.4.4.	Influencia de la presión en el rechazo iónico	125
3.4.5.	Influencia de la composición, concentración total y presión en la densidad de flujo de permeado.....	126
3.5.	Ensayos con iones en baja concentración.....	127
3.5.1.	Influencia de la presencia del ion minoritario en la densidad de flujo de permeado 127	
3.5.2.	Influencia de la presencia del ion minoritario en el rechazo iónico	129
4.	Conclusiones.....	131
5.	Bibliografía	133

VI. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo 139

1.	Introducción	141
2.	Metodología	142
2.1.	Estudio de la influencia individual de cada parámetro en los resultados del modelo	142
2.2.	Determinación del orden de importancia de los parámetros en los resultados del modelo	143
3.	Discusión de resultados.....	144
3.1.	Influencia individual de cada parámetro en la densidad de flujo de permeado.....	144
3.1.1.	Radio de poro	144
3.1.2.	Espesor efectivo	145

3.1.3. Parámetros de carga y constante dieléctrica	146
3.2. Influencia individual de cada parámetro en el rechazo	147
3.2.1. Radio de poro	147
3.2.2. Espesor efectivo	149
3.2.3. Parámetros de carga	149
3.2.4. Constante dieléctrica	152
3.3. Importancia de los distintos parámetros en las variables de salida del modelo.....	153
4. Conclusiones	156
5. Bibliografía.....	157
VII. Obtención de los parámetros del modelo de forma individual.....	159
1. Introducción	161
2. Metodología	164
2.1. Determinación del radio de poro	164
2.2. Determinación del espesor efectivo de la membrana	165
2.3. Determinación de la constante dieléctrica de poro	165
2.3.1. Determinación del punto isoeléctrico de la membrana.....	165
2.3.2. Selección de los resultados experimentales y ajuste	166
2.4. Determinación de los parámetros de carga de la membrana	166
2.5. Validación de los parámetros del modelo.....	166
3. Discusión de resultados	167
3.1. Obtención del radio de poro.....	167
3.2. Obtención del espesor efectivo.....	169

3.3.	Obtención de la constante dieléctrica.....	170
3.4.	Obtención de los parámetros de carga.....	172
3.5.	Validación de los parámetros obtenidos.....	173
4.	Conclusiones.....	175
5.	Bibliografía.....	176

VIII. .. Obtención simultánea de los parámetros del modelo. Búsqueda de la mejor combinación de experimentos mediante resultados obtenidos por simulación. 179

1.	Introducción	181
2.	Metodología	183
2.1.	Definición del grupo de control.....	185
2.2.	Definición de los grupos de caracterización.....	186
2.3.	Definición del rango de parámetros.....	188
2.4.	Obtención del mejor grupo de caracterización.....	189
2.5.	Obtención de los parámetros del modelo	190
2.6.	Validación de los parámetros obtenidos.....	190
3.	Discusión de resultados.....	190
3.1.	Evaluación de los grupos de caracterización.....	190
3.2.	Selección de las mejores combinaciones de experimentos para la determinación de parámetros	193
3.3.	Determinación de los parámetros del modelo.....	196
3.4.	Validación de los parámetros del modelo	197

4.	Conclusiones	202
5.	Bibliografía.....	204

IX. Validación de los parámetros del modelo. Comparación entre las dos estrategias de obtención de los parámetros..... 207

1.	Introducción	209
2.	Metodología.....	209
2.1.	Simulación de ensayos con alimentaciones de distinta complejidad....	209
3.	Discusión de resultados	210
3.1.	Cálculo de los ensayos con sales simples	210
3.2.	Cálculo de los ensayos con mezclas de tres iones.....	215
3.3.	Cálculo de los ensayos con mezclas de cuatro iones.....	219
4.	Conclusiones	220

X. ESTUDIO DEL EFECTO DEL ENSUCIAMIENTO ORGÁNICO EN LAS PROPIEDADES DE LA MEMBRANA..... 223

1.	Introducción	225
2.	Metodología experimental	226
2.1.	Caracterización de la membrana	227
2.2.	Ensayos de ensuciamiento.....	227
2.3.	Aclarado.....	228
3.	Discusión de resultados	229
3.1.	Evolución del rendimiento de la membrana durante los ensayos de ensuciamiento.....	229

4.2.1. Densidad de flujo de permeado.....	229
4.2.2. Rechazo iónico	231
3.2. Variación de la composición de la alimentación.....	235
3.3. Caracterización de los recortes de membrana antes y después de cada ensayo de ensuciamiento	238
4.2.3. Permeabilidad al agua	240
4.2.4. Ensayos con mezcla multiiónica.....	241
3.4. Influencia del ensuciamiento orgánico en los valores de los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos	242
4. Conclusiones.....	244
5. Bibliografía.....	245
XI. CONCLUSIONES	249
XII. ANEXO: RESULTADOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO V..	255

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Técnicas utilizadas en desalación de aguas.	11
Figura I-2. Esquema de un proceso de separación por membranas.....	13
Figura I-3. Esquema del perfil de concentraciones en la capa límite de la membrana.	15
Figura I-4. Esquema de los distintos mecanismos de ensuciamiento. a) Bloqueo completo del poro. b) Bloqueo intermedio del poro. c) Bloqueo interno del poro. d) Formación de torta. (Imagen modificada de [26])......	18
Figura I-5. Esquema de la formación del potencial de Donnan ($\Delta\psi_D$) para una membrana con carga negativa.	22
Figura I-6. Orientación de la molécula de agua en el poro para una membrana cargada negativamente.....	24
Figura II-1. Perfil de concentraciones iónico a ambos lados de la membrana y en su interior.	32
Figura IV-1. Planta piloto utilizada para realizar los ensayos experimentales.	61
Figura IV-2. Esquema de la planta piloto utilizada para realizar los ensayos experimentales.....	62
Figura IV-3. Interior del módulo de membrana utilizado.	65
Figura IV-4. Ajuste de los resultados experimentales con distintas concentraciones de NaCl sin promotor de turbulencia para obtener datos de rechazo intrínseco.	72
Figura IV-5. Ajuste de los resultados experimentales con promotor de turbulencia. ..	74
Figura IV-6. Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo iónico.	77
Figura V-1. Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la presión para ensayos con agua desionizada.	90
Figura V-2. Rechazo de las distintas sales para los dos niveles de presión efectiva ensayados y 40 mEq/L de concentración total.....	93
Figura V-3. Orden de rechazo aniónico para sales con un mismo catión (a) y rechazo catiónico para sales con un mismo anión (b). (Condiciones de operación: 40 mEq/L y 5 bar)	94
Figura V-4. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo para distintas sales. a) Sales con Cl^- b) Sales con NO_3^- c) Sales con SO_4^{2-} . (Presión efectiva 5 bar)	97

Figura V-5. Variación del rechazo de cada sal con la presión. (Concentración total en la alimentación de 10 mEq/L)	98
Figura V-6. Relación entre la presión efectiva y la densidad de flujo de permeado para las sales ensayadas con el recorte 4 para una concentración de 10 y 70 mEq/L.....	99
Figura V-7. Influencia de la concentración en la densidad de flujo de permeado para diferentes sales, según el recorte de membrana utilizado.	100
Figura V-8. Densidad de flujo de permeado medio para cada sal. a) Recorte 4 y 5 bar b) Recorte 4 y 10 bar c) Recorte 5 y 5 bar d) Recorte 5 y 10 bar.....	101
Figura V-9. Rechazo del ión SO_4^{2-} para la sal simple MgSO_4 y la mezcla $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$ para una concentración total de 40 mEq/L.....	102
Figura V-10. Rechazo del ión Cl^- para la sal simple MgCl_2 y la mezcla $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$ para una concentración total de 40 mEq/L.....	103
Figura V-11. Rechazo del ión Mg^{2+} para la mezcla $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$ comparado con el de las sales simples que la forman para una concentración total de 40 mEq/L.....	103
Figura V-12. Rechazo para cada ion del sistema $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ y las disoluciones monosalinas que lo forman en función de la presión aplicada. Concentración total: 40 mEq/L. a) SO_4^{2-} b) NO_3^- c) Mg^{2+}	105
Figura V-13. Rechazo para cada ion del sistema $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ y las disoluciones monosalinas que lo forman en función de la presión aplicada. Concentración total: 40 mEq/L. a) Cl^- b) NO_3^- c) Mg^{2+}	106
Figura V-14. Rechazo del ion cloruro para las distintas mezclas de sales ensayadas. a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.	107
Figura V-15. Rechazo del ion nitrato para las distintas mezclas de sales ensayadas. a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.	109
Figura V-16. Rechazo del ion sulfato para las distintas mezclas de sales ensayadas. a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.	110
Figura V-17. Rechazo de los cationes en función de la composición para las mezclas de tres iones a una presión de 5 bar y una concentración total de 70 mEq/L	111
Figura V-18. Diferencia entre el rechazo del catión Mg^{2+} y el catión Na^+ para los distintos niveles de concentración probados. Presión efectiva= 5 bar.	112
Figura V-19. Influencia de la concentración en el rechazo de los iones presentes en las mezclas con un coion común. a) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 5 bar b) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 10 bar c) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 5 bar d) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 10 bar e) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 5 bar f) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 10 bar.....	114

Figura V-20. Influencia de la presión en el rechazo de los cationes presentes en mezclas de tres iones. a) 40 mEq/L b) 70 mEq/L c) 40 mEq/L d) Mg^{2+} 70 mEq/L.....	116
Figura V-21. Influencia de la presión en el rechazo de los aniones presentes en las mezclas de tres iones. a) Cl^- 40 mEq/L b) Cl^- 70 mEq/L c) NO_3^- 40 mEq/L d) NO_3^- 70 mEq/L e) SO_4^{2-} 40 mEq/L f) SO_4^{2-} 70 mEq/L.....	117
Figura V-22. Relación entre la presión y la densidad de flujo de permeado para las distintas mezclas de tres iones ensayadas y con una concentración total de 40 mEq/l (recorte 5).....	118
Figura V-23. Relación entre la presión y la densidad de flujo de permeado para las distintas mezclas de tres iones y los distintos niveles de concentración ensayados (recorte 6).....	119
Figura V-24. Rechazo de los distintos iones para las mezclas de tres y cuatro iones con Na^+ como catión común para una concentración total de 70 mEq/L.	120
Figura V-25. Rechazo de los distintos iones para las mezclas de tres y cuatro iones con Mg^{2+} como catión común para una concentración total de 70 mEq/L.....	121
Figura V-26. Rechazo de los distintos aniones (a) Cl^- b) NO_3^- c) SO_4^{2-}) en función del catión común en las mezclas de cuatro iones para los dos niveles de concentración total y presión ensayados.....	123
Figura V-27. Variación del rechazo iónico con la concentración de la alimentación para las mezclas de cuatro iones. a) Mezcla con Na^+ y 5 bar b) Mezcla con Na^+ y 10 bar c) Mezcla con Mg^{2+} y 5 bar d) Mezcla con Mg^{2+} y 10 bar.....	124
Figura V-28. Variación del rechazo iónico con la presión aplicada para las mezclas de cuatro iones. a) Mezclas con Na^+ y 40 mEq/L b) Mezclas con Na^+ y 70 mEq/L c) Mezclas con Mg^{2+} y 40 mEq/L d) Mezclas con Mg^{2+} y 70 mEq/L.....	125
Figura V-29. Relación entre la densidad de flujo de permeado y la presión aplicada para las distintas mezclas de cuatro iones ensayadas.	126
Figura V-30. Densidad de flujo de permeado en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L.	127
Figura V-31. Densidad de flujo de permeado para el ion mayoritario (Cl^-) en función de la fracción de ion minoritario (NO_3^-) presente en la alimentación. Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L.	128
Figura V-32. Densidad de flujo de permeado del ion minoritario (NO_3^-) en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación. Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L.	128

Figura V-33. Rechazo total en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración total de ion mayoritario de 20 mEq/L.....	129
Figura V-34. Rechazo total en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación. (Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L).....	130
Figura V-35. Rechazo del ion mayoritario (a) y del ion minoritario (b)) en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L.	130
Figura VI-1. Influencia del radio de poro en la densidad de flujo de permeado.	145
Figura VI-2. Influencia del espesor efectivo en la densidad de flujo de permeado. ..	146
Figura VI-3. Influencia de distintos parámetros del modelo en la permeabilidad de la membrana. a) X_{dq} b) X_{dS} c) ϵ_p	147
Figura VI-4. Influencia del radio de poro en el rechazo de sales simples para distintos valores de densidad de flujo de permeado con las distintas alimentaciones estudiadas. a) NaCl b) Na_2SO_4 c) $MgCl_2$ d) $MgSO_4$	148
Figura VI-5. Influencia del espesor efectivo en el rechazo.....	149
Figura VI-6. Influencia del parámetro de carga X_{dq} en el rechazo de las distintas sales.	150
Figura VI-7. Influencia del parámetro X_{dS} en el rechazo.....	151
Figura VI-8. Influencia de la constante dieléctrica en el rechazo.	152
Figura VI-9. Variación del rechazo de NaCl para distintas densidades de flujo de permeado al aumentar (a) y disminuir (b) en un 20 % el valor de los parámetros de referencia.....	154
Figura VI-10. Variación del rechazo de Cl^- (a), Na^+ (b) y Mg^{2+} (c) para distintas densidades de flujo de permeado al aumentar en un 20 % el valor de los parámetros de referencia.	155
Figura VII-1. Esquema de la estrategia seguida para obtener los parámetros del modelo.....	164
Figura VII-2. Resultados experimentales para las alimentaciones de glucosa y maltosa.	168
Figura VII-3. Comparación entre los resultados obtenidos con simulación y los resultados experimentales para los ensayos con glucosa (a) y con maltosa (b)).	168
Figura VII-4. Influencia del pH en el rechazo (a) y la densidad de flujo molar de cada ion (b) para los ensayos realizados con KCl.	171

Figura VII-5. Comparación entre los resultados obtenidos por simulación con el modelo DSPM con efectos dieléctricos y los obtenidos experimentalmente para una alimentación de 50 mEq/L de Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . a) Densidad de flujo de permeado b) Rechazo total. Parámetros utilizados: $r_p= 0.512 \text{ nm}$ $\Delta x/A_k= 0.0721 \text{ }\mu\text{m}$ $\epsilon_p= 62.66$ $X_{dq}= -75.67$ $X_{dS}= 0.62$	174
Figura VIII-1. Esquema de la metodología utilizada para la determinación de la mejor combinación de ensayos que permita caracterizar la membrana mediante ajuste del modelo DSPM-DE.....	184
Figura VIII-2. Valor de R^2 alcanzado por el 95% de las combinaciones en función del número de casos en el grupo de caracterización.....	192
Figura VIII-3. Valor de R^2 máximo alcanzado en función del número de casos en el grupo de caracterización.	192
Figura VIII-4. Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante cálculo con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los parámetros obtenidos con distintos grupos de caracterización para una mezcla multiiónica formada por $Na^+/Mg^{2+}/Cl^-/NO_3^-/SO_4^{2-}$. a) Densidad de flujo de permeado b) Rechazo total.....	198
Figura VIII-5. Comparación entre la densidad de flujo de permeado experimental y la obtenida con el modelo DSPM con efectos dieléctricos una vez recalculado el parámetro $\Delta x/A_k$ a partir del valor experimental de permeabilidad al agua.....	200
Figura IX-1. Valores de densidad de flujo de permeado experimentales y calculados con ambos grupos de parámetros. (Ind, para los parámetros obtenidos mediante ajuste individual, Sim. ara los parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo) a) $NaNO_3$ 10 mEq/L b) $MgCl_2$ 10 mEq/L.	211
Figura IX-2. Comparación entre los valores de rechazo experimental (Exp. 5 y Exp. 10 spara los datos a 5 y 10 bar) y los calculados con los dos grupos de parámetros para las distintas sales simples estudiadas.	212
Figura IX-3. Comparación entre los valores de rechazo experimental y los calculados con los dos grupos de parámetros para las distintas sales simples estudiadas (continuación).	213
Figura IX-4. Comparación entre los valores de rechazo experimental de cada ion y los calculados con los dos grupos de parámetros para mezclas de 3 iones.....	218
Figura IX-5. Comparación entre los valores de rechazo total experimental y los calculados con los dos grupos de parámetros para mezclas de 4 iones. a) Mezcla $Na^+ Cl^- NO_3^- SO_4^{2-}$ b) Mezcla $Mg^{2+} Cl^- NO_3^- SO_4^{2-}$	220

Figura X-1. Variación relativa de la densidad de flujo de permeado con respecto a su valor inicial durante cada ensayo de ensuciamiento. Ensayos con 30, 60 y 120 mg/L de compuestos orgánicos realizados con los recortes de membrana 9, 7 y 8, respectivamente.....	229
Figura X-2. Variación relativa del rechazo total con respecto al valor inicial durante cada ensayo de ensuciamiento.	232
Figura X-3. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 30 mg/L de compuestos orgánicos.....	233
Figura X-4. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 60 mg/L de compuestos orgánicos.....	233
Figura X-5. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 120 mg/L de compuestos orgánicos.....	234
Figura X-6. Variación de coloración en las muestras iniciales (izda.) y finales (dcha.) del tanque de alimentación para los ensayos con a) 30 mg/L b) 60 mg/L y c) 120 mg/L de compuestos orgánicos.....	236
Figura X-7. Variación relativa de la concentración de ácido húmico en la alimentación para cada ensayo de ensuciamiento.	237
Figura X-8. Relación entre la caída de la densidad de flujo y la caída de la concentración de ácido húmico para cada ensayo de ensuciamiento.....	238
Figura X-9. Imágenes de los recortes de membrana utilizados tras la finalización de los ensayos de ensuciamiento. a) Ensayo 30 mg/L b) Ensayo 60 mg/L c) Ensayo 120 mg/L	239
Figura X-10. Variación de la permeabilidad de los distintos recortes de membrana utilizados en los ensayos de ensuciamiento.	240
Figura X-11. Variación del rechazo total para los ensayos de caracterización realizados antes y después de los ensayos de ensuciamiento.....	241
Figura XII-1. Rechazo de las distintas disoluciones monosalinas para ambos niveles de presión a los distintos niveles de concentración ensayados: a) 10 mEq/L b) 25 mEq/L c) 55 mEq/L d) 70 mEq/L.....	258
Figura XII-2. Rechazo aniónico para las disoluciones monosalinas y los distintos niveles de concentración y presión.	259
Figura XII-3. Rechazo catiónico para las disoluciones monosalinas y los distintos niveles de concentración y presión.	260

Figura XII-4. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo para distintas sales. a) Sales con Cl^- b) Sales con NO_3^- c) Sales con SO_4^{2-} . (Presión efectiva 10 bar)	261
Figura XII-5. Variación del rechazo de cada sal con la presión para los distintos niveles de concentración ensayados.	262
Figura XII-6. Rechazo de los cationes Mg^{2+} y Na^+ en función de la composición para las mezclas de tres iones: a) Concentración total 40 mEq/L, 5 bares de presión b) 40 mEq/L 10 bar c) 70 mEq/L 10 bar.....	263

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-I. Clasificación de las aguas naturales según su contenido en sales.	3
Tabla I-II. Concentración de ciertos iones en algunos ríos y pozos españoles.....	4
Tabla II-I. Resumen de datos necesarios para la aplicación del modelo utilizado.	49
Tabla IV-I. Características de los principales componentes de la planta piloto.	64
Tabla IV-II. Valores obtenidos en el cálculo del volumen total de la planta piloto.	70
Tabla IV-III. Resultados experimentales y parámetros de ajuste obtenidos al trabajar sin promotor de turbulencia.	72
Tabla IV-IV. Resultados experimentales y parámetros de ajuste obtenidos con promotor de turbulencia.....	73
Tabla V-I. Concentración de los iones en las alimentaciones con disoluciones monosalinas.....	87
Tabla V-II. Concentraciones de los iones en las mezclas de tres iones.	88
Tabla V-III. Resumen de los ensayos realizados con mezclas de cuatro iones.....	89
Tabla V-IV. Valores de permeabilidad al agua para cada recorte utilizado durante los ensayos experimentales.....	90
Tabla V-V. Valores de permeabilidad para la membrana ESNA1-LF2 obtenidos de la bibliografía.	91
Tabla V-VI. Valores de permeabilidad al agua recopilados de la bibliografía para distintas membranas comerciales.....	92
Tabla V-VII. Rango de rechazo obtenido para cada sal simple en los ensayos realizados.	92
Tabla V-VIII. Propiedades de los iones utilizados.....	95
Tabla VI-I. Rango de valores de cada parámetro analizado para evaluar su influencia en las variables de salida del modelo.	142
Tabla VII-I. Valores de radio de Stokes, difusividad y volumen molar para la glucosa y la maltosa.	165
Tabla VII-II. Valores de radio de poro obtenidos según el soluto y el método utilizados.	169

Tabla VII-III. Valores de permeabilidad al agua y espesor efectivo de la membrana para distintos recortes utilizados en ensayos experimentales.	170
Tabla VIII-I. Rango de concentraciones para los iones mayoritarios del grupo de control.....	185
Tabla VIII-II. Composición y condiciones operativas de los casos individuales que forman parte de los distintos grupos de caracterización.....	187
Tabla VIII-III. Rango de valores y valor de referencia utilizados para cada parámetro.	188
Tabla VIII-IV. Evaluación de los diferentes grupos de caracterización según su tamaño a partir de datos de coeficiente de determinación.	191
Tabla VIII-V. Frecuencia de los casos individuales en las 10 mejores combinaciones de cada tamaño.	194
Tabla VIII-VI. Frecuencia de los casos individuales en las 10 peores combinaciones de cada tamaño.	195
Tabla VIII-VII. Características de los grupos de composición óptimos.....	196
Tabla VIII-VIII. Parámetros obtenidos con cada uno de los grupos óptimos de caracterización.....	197
Tabla VIII-IX. Diferencias porcentuales entre los valores de densidad de flujo de permeado y rechazo total obtenidos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos y los experimentales para distintos grupos de caracterización.....	199
Tabla VIII-X. Valores del parámetro $\Delta x/Ak$ para cada recorte de membrana y grupo de caracterización, calculados a partir del dato experimental de permeabilidad al agua.	200
Tabla IX-I. Error relativo medio entre los resultados de densidad de flujo de permeado experimentales y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para las sales simples.	210
Tabla IX-II. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para sales simples.....	214
Tabla IX-III. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para mezclas de tres iones.	216
Tabla IX-IV. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para cada ion en las mezclas de tres iones.....	217

Tabla IX-V. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para las mezclas de cuatro iones estudiadas.	219
Tabla X-I . Resumen de los valores de densidad de flujo iniciales y finales para cada experimento.	230
Tabla X-II . Resumen de los valores de rechazo total iniciales y finales para cada experimento.	232
Tabla X-III. Variación del rechazo de cada ión durante los distintos ensayos de ensuciamiento.	235
Tabla X-IV. Parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos para los distintos recortes de membrana antes y después de los ensayos de ensuciamiento con distintas concentraciones de compuestos orgánicos.	242

NOTACIÓN

- a_i : actividad del componente i (mol/m^3)
 A_k : porosidad superficial de la membrana
 C_0 : concentración inicial (mg/L)
 $C_{A,T}$: concentración total en la alimentación (Eq/m^3)
 C_f : concentración final (mg/L)
 $C_{i,A}$: concentración del soluto i en la alimentación (mol/m^3)
 $C_{i,m}$: concentración del soluto i en la superficie en contacto con la alimentación de la membrana (mol/m^3)
 $C_{i,p}$: concentración del soluto i en el permeado (mol/m^3)
 $C_{i,\Delta x}$: concentración del soluto i en la superficie en contacto con el permeado de la membrana (mol/m^3)
 d : espesor de una molécula de agua (0.28 nm)
 d_h : diámetro hidráulico del paso de la membrana (m)
 $D_{i,\infty}$: difusividad de la especie i en el seno del fluido a dilución infinita (m^2/s)
 $D_{i,p}$: difusividad del componente i en el poro (m^2/s)
 e : carga del electrón ($-1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
 F : constante de Faraday (96847 C/mol)
 H : concentración de ácido húmico (mg/L)
 H_0 : concentración inicial de ácido húmico (mg/L)
 J_C : flujo convectivo hacia la membrana ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 J_D : flujo difusivo desde la membrana ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 J_i : densidad de flujo másico de permeado del componente i ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 J_p : densidad de flujo de permeado ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 J_{p_exp} : densidad de flujo de permeado experimental ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 J_{p0} : densidad de flujo inicial ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 $J_p^{corr25^\circ \text{ C}}$: densidad de flujo de permeado corregido a 25° C ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 J_{pf} : densidad de flujo final ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 J_w : densidad de flujo de agua ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
 k : coeficiente de transferencia de materia (m/s)
 k_B : constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
 $K_{i,c}$: factor de impedimento al transporte convectivo
 $K_{i,d}$: factor de impedimento al transporte difusivo
 L : longitud del canal de flujo (m)
 $L_{p,w}$: permeabilidad al agua de la membrana ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
 L_p : permeabilidad del disolvente, parámetro del modelo de Spiegler-Kedem ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
 n : total de ensayos realizados

NC: número de compuestos
 NP: número de grupos de parámetros
 P: presión del sistema (bar)
 Pe: número de Peclet
 P_S: permeabilidad del soluto, parámetro del modelo de Spiegler-Kedem (L·m⁻²·h⁻¹)
 R: rechazo total (%)
 R₀: rechazo inicial (%)
 R²: coeficiente de determinación de ajuste lineal
 R²_{95%}: coeficiente de determinación de ajuste por encima del cual se encuentran el 95% de los datos.
 R²_{max}: coeficiente de determinación de ajuste máximo
 R²_{min}: coeficiente de determinación de ajuste mínimo
 Re: número de Reynolds
 R_f: rechazo final (%)
 R_G: constante de los gases ideales (8.31 J·mol⁻¹·K⁻¹)
 R_{i,0}: rechazo inicial del componente i (%)
 R_i: rechazo para el componente i (%)
 R_{int}: rechazo intrínseco (%)
 R_{lim}: rechazo límite (%)
 R_{máx}: rechazo máximo (%)
 R_{mín}: rechazo mínimo (%)
 R_{obs}: rechazo observado (%)
 r_p: radio de poro de la membrana (nm)
 r_{s,i}: radio de Stokes del ion i (nm)
 Sc: número de Schmidt
 S_{f/p}: sensibilidad de una función f frente a los cambios de un parámetro p
 Sh: número de Sherwood
 T: temperatura (° C)
 v: velocidad de flujo transversal (m/s)
 V_i: volumen molar parcial del ion i (cm³/mol)
 V_m: volumen muerto de la instalación piloto (L)
 V_t: volumen del tanque de alimentación (L)
 X_d: densidad de carga de la membrana (mEq/L)
 X_{dq}: parámetro de carga para calcular la densidad de carga de la membrana según una isoterma de Freundlich
 X_{dS}: parámetro de carga para calcular la densidad de carga de la membrana según una isoterma de Freundlich
 y_{exp}: valor obtenido experimental
 y_{mod}: valor calculado con el modelo

z_i : valencia del ion i

μ : longitud efectiva de apantallamiento para la interacción entre los iones y las cargas de polarización inducidas

μ_i : potencial químico del componente i (J/mol)

δ : grosor de la capa límite (m)

ΔP : gradiente de presión a ambos lados de la membrana (bar)

ΔP_{ef} : gradiente de presión efectiva en la membrana (bar)

$\Delta_{w,i}$: energía de solvatación del componente i (J)

Δx : espesor de la membrana (μm)

$\Delta\Pi$: diferencia de presión osmótica (bar)

$\Delta\psi_D$: potencial eléctrico de Donnan (V)

ϵ_0 : constante dieléctrica del vacío (8.85419×10^{-12} F/m)

ϵ_b : constante dieléctrica en el seno de la disolución

ϵ_m : constante dieléctrica en la membrana

ϵ_p : constante dieléctrica en el poro

η : viscosidad dinámica de la alimentación (Pa/s)

η_0 : viscosidad dinámica del agua (Pa/s)

Λ_0 : conductividad inicial en el tanque de alimentación ($\mu\text{S/cm}$)

Λ_a : conductividad de la corriente de alimentación ($\mu\text{S/cm}$)

Λ_f : conductividad final en el tanque de alimentación ($\mu\text{S/cm}$)

Λ_p : conductividad de la corriente de permeado ($\mu\text{S/cm}$)

λ_i : relación entre el radio de Stokes del ion i y el radio de poro de la membrana

ρ : densidad de la alimentación (g/m^3)

$\sigma(x)$: desviación estándar de la variable x

$\sigma(x,y)$: covarianza entre las variables x e y

σ : coeficiente de reflexión, parámetro del modelo de Spiegler-Kedem

Y_i : coeficiente de actividad del compuesto i en el poro

Y_{i0} : coeficiente de actividad del compuesto i en el seno de la disolución

ϕ_i : coeficiente de reparto estérico para el componente i

ψ : potencial eléctrico en el poro (V)

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica

DSPM: Donnan Steric-Partitioning Pore Model

ECM: error cuadrático medio

ERM: error relativo medio

ISIRYM: Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

LLDP: porosimetría de desplazamiento líquido

PTM: Pore Transport Model

SEDE: Steric Electric and Dielectric Model

SEM: Microscopía de barrido electrónico

I. Desalación de aguas salobres por nanofiltración

Según su grado de salinidad, definida como la concentración de sales disueltas en ellas, las aguas naturales se pueden clasificar en cuatro grandes categorías: agua dulce, agua salobre, agua de mar y salmuera [1].

Sólo el 3 % del agua en el planeta es agua dulce [2] y, por lo tanto, a lo largo de la historia, se han desarrollado distintas técnicas para el aprovechamiento del agua salada para uso y consumo humano. Dependiendo de las características del agua de partida y del uso final de la misma, se utilizan distintas técnicas de tratamiento de agua.

La presente tesis se centrará en la desalación de aguas salobres naturales mediante nanofiltración, por lo que en los siguientes apartados se desarrollarán los aspectos teóricos básicos utilizados durante la discusión de resultados de la misma.

1. Aguas salobres naturales

Según la clasificación anterior, las aguas salobres pueden definirse como aguas con un mayor contenido en sales que el agua dulce, pero menor que el agua de mar. De manera general, se definen unos valores límite para cada categoría (Tabla I-I) [1,3,4] pero, como puede verse, se trata de rangos muy amplios por lo que será la composición iónica concreta de cada tipo de agua la que marque las características de la misma.

Tabla I-I. Clasificación de las aguas naturales según su contenido en sales.

Contenido en sales (mg/L)	
Agua dulce	< 500
Agua salobre	500-30000
Agua de mar	30000-50000
Salmuera	>50000

La composición y características de las aguas salobres son muy diferentes según el origen de la misma. En la naturaleza, podemos encontrar varias fuentes de aguas salobres:

- ❖ Aguas superficiales de ríos: generalmente la salinidad del agua de los ríos es baja, pero en determinados tramos o épocas del año pueden producirse

aumentos importantes. Las desembocaduras de los ríos suelen ser las zonas con una mayor salinidad, debido a los terrenos que atraviesa a lo largo de su recorrido [2]. En los últimos años, la preocupación por el incremento de salinidad de los ríos ha ido en aumento [3]. Además de causas naturales, este aumento tiene también un origen antropogénico, generado por vertidos domésticos e industriales, por la actividad minera o por residuos agrícolas y ganaderos entre otros.

- ❖ Aguas superficiales de lagos, presas o depósitos: si bien, en general, no son una fuente muy importante de agua salobre, existen pequeños depósitos con salinidades más elevadas, debido a fuertes evaporaciones, características del terreno o a filtraciones de otras zonas.
- ❖ Aguas subterráneas: la composición de estas aguas viene determinada por el terreno en el que se encuentran y por la disolución de los minerales característicos del mismo en las aguas subterráneas. Así, la variabilidad de su composición y características es mayor que la de las aguas superficiales.

En cuanto a la composición de las aguas salobres, el principal aspecto a tener en cuenta es su contenido iónico, es decir, el tipo y cantidad de iones que se encuentran presentes en la misma. Por otro lado, en toda agua natural existirá cierta materia orgánica y sólidos disueltos que deberán identificarse por si pudieran dificultar el proceso de desalación.

A modo de ejemplo de la gran diversidad de composiciones encontrada en las aguas salobres, en la Tabla I-II se puede observar el contenido de ciertos iones en distintos ríos y pozos subterráneos del territorio español.

Tabla I-II. Concentración de ciertos iones en algunos ríos y pozos españoles.

	Ebro (estación Zgz) [2]	Guadalquivir (estación Tarfía) [2]	Tajo (estación Bolarque) [2]	Pozo ref. 17005 [5]	Pozo ref. 38161 [5]
Cl ⁻ (mg/L)	69-372	870-6291	28-21	16	228
Na ⁺ (mg/L)	42-224	598-1000	13-24	10	99
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	78-421	353-2401	199-392	180	110

1.1. Contenido iónico

Aún teniendo en cuenta la variabilidad en la composición comentada anteriormente, se puede realizar una clasificación entre los iones mayoritariamente presentes en las aguas salobres y aquellos iones secundarios que, aun encontrándose en pequeñas concentraciones, son importantes debido a las características que le proporcionan al agua o por existir una normativa legal que restringe su presencia en las aguas para uso humano.

Dentro del primer grupo, tendremos:

- ❖ Ion calcio (Ca^{2+}): suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas [1].

Se encuentra en forma de carbonatos o sulfatos, caracterizados por una baja solubilidad, por lo que pueden precipitar y generar incrustaciones en las instalaciones de desalación.

Es un elemento necesario para el organismo y no existe un límite para su presencia en el agua de consumo humano en la legislación española (RD 140/2003 de 7 de febrero [6]) ni comunitaria (Dir. 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998 [7]) relativa al agua destinada al consumo humano.

- ❖ Ion magnesio (Mg^{2+}): procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como de agua marina [1].

Se encuentra, generalmente, en forma de carbonatos (MgCO_3) cuya solubilidad es algo mayor que la de los carbonatos de calcio, por lo que, en condiciones normales, no precipita directamente.

No se conocen efectos adversos del ion magnesio sobre la salud humana por lo que en el RD 140/2003 no se establece un límite sobre su concentración en el agua para consumo.

El principal motivo para limitar la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el agua para uso y consumo humano es que estos dos iones son los responsables de la dureza del agua y que, cuanto mayor sea esta, menor es su calidad para ciertos usos y peores sus propiedades organolépticas.

- ❖ Ion sodio (Na^+): es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita y por la disolución de rocas sedimentarias de origen marino. Una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras [1].

Se encuentra en forma de cloruro, carbonato o bicarbonato sódico, todas ellas sales altamente solubles.

Además de influir en las propiedades organolépticas del agua, un alto contenido en sodio en el agua para consumo humano puede acarrear problemas cardiovasculares. Por ello, en el RD 140/2003, se establece una concentración de Na^+ como parámetro indicador de 200 mg/L.

- ❖ Iones carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-): provienen de la disociación parcial del ácido carbónico (H_2CO_3) generado por el dióxido de carbono disuelto en el agua y de la disolución de rocas calizas y dolomías y la hidrólisis de silicatos [1].

Forman sales de magnesio y calcio, generalmente. La forma carbonatada que se encuentre en las aguas salobres, carbonato o bicarbonato, dependerá, fundamentalmente, del pH del agua.

Son los responsables, al unirse a los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} , de la dureza del agua por lo que se le aplican las mismas advertencias comentadas anteriormente en cuanto al peligro de depósitos e incrustaciones. No existen límites en su presencia en el agua de consumo humano [6].

- ❖ Ion cloruro (Cl^-): es el elemento más abundante en el agua de mar, por lo que su presencia en aguas salobres se debe a infiltraciones de agua marina o a la disolución de rocas de dicho origen. El agua de lluvia también puede ser una fuente importante de iones Cl^- , especialmente en zonas próximas a la costa [1].

Se encuentra formando sales muy solubles, generalmente cloruro sódico.

En el RD 140/2003 se establece una concentración de Cl^- de 250 mg/L como parámetro indicador de la calidad del agua.

- ❖ Ion sulfato (SO_4^{2-}): procede, fundamentalmente, de la disolución del yeso y la anhidrita y otros sulfatos presentes en el terreno [2].

Se encuentra en forma de sales de magnesio y sodio, mayoritariamente, o de calcio, cuya solubilidad es mucho más baja.

Su concentración máxima para consumo humano viene fijada por el RD 140/2003 en 250 mg/L debido a que concentraciones elevadas de este ion pueden provocar problemas intestinales [2].

- ❖ Ion nitrato (NO_3^-): de forma natural, su origen se encuentra en la disolución de rocas que los contengan, lo cual no es muy habitual, y en la oxidación bacteriana de materia orgánica (residuos de plantas o animales) [1]. Otro origen de los nitratos en las aguas salobres viene dado por la contaminación debida a las actividades agrícolas y su uso de fertilizantes solubles; a la acumulación de residuos de la industria ganadera; y a las actividades industriales y urbanas (vertidos de aguas sin depurar). Aunque menor, también se debe contemplar el aporte de formas nitrogenadas en el agua de lluvia, producidas por la oxidación del nitrógeno durante el funcionamiento de motores, refinerías, centrales térmicas y otras actividades industriales [8].

Este ion puede tener un efecto tóxico en el organismo, al transformarse en nitritos, que pueden llegar a causar metahemoglobinemia; o nitrosaminas, sustancias relacionadas con cánceres en el aparato digestivo [8]. Es por ello que tanto en la legislación española como comunitaria [6,7], se marca un límite de presencia de nitratos en el agua para consumo humano de 50 mg/L.

Si bien la concentración máxima de muchos de estos iones no viene limitada por la legislación, ésta sí que fija una conductividad máxima de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [6], y unas características de calidad que hacen que sea necesario disminuir la presencia de todos ellos en el agua que va a ser utilizada para consumo humano.

Dentro del grupo de iones considerados como minoritarios o traza debido a su baja concentración en las aguas salobres, se pueden encontrar elementos como K^+ , NH_4^+ , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , BO_3^- ... La presencia de algunos de ellos es importante puesto que su concentración máxima en las aguas para consumo humano viene limitada por la legislación. Es el caso del boro (1 mg/L), del fluoruro (1.5 mg/L), y del nitrito (0.1 mg/L).

1.2. Otros constituyentes de las aguas salobres

Si bien el objetivo de la desalación es disminuir el contenido iónico de las aguas a tratar, es importante identificar el resto de componentes que se encuentran en las aguas naturales y cómo pueden afectar tanto al proceso de desalación, como a la calidad del agua final.

Las aguas naturales contienen materia orgánica disuelta proveniente de la descomposición de la flora y fauna presentes tanto en la propia agua como en el entorno en donde se encuentren. Los principales compuestos que forman esta materia orgánica son proteínas, carbohidratos y ácidos fúlvicos y húmicos. Aunque con características muy variadas, todos se caracterizan por tener altos pesos moleculares (entre 500 y 3000 Da) [9].

Aunque la concentración de materia orgánica en las aguas salobres no es, por lo general, demasiado elevada, puede llegar a causar complicaciones en las instalaciones de desalación. En cuanto al agua ya tratada, en la legislación no existen limitaciones específicas para cada compuesto orgánico pero su concentración deberá estar dentro de los límites que permitan cumplir ciertos parámetros recogidos en el RD 140/2003 como carbón orgánico total, oxidabilidad, turbulencia, color...

Además de materia orgánica y sales disueltas, en el agua a tratar pueden encontrarse sólidos disueltos y microorganismos cuya presencia deberá ser controlada para asegurar la calidad del agua obtenida y el correcto funcionamiento de las plantas de tratamiento.

2. Desalación

Hablar de desalación es hablar de los procesos de separación, tanto físicos como químicos, que buscan la eliminación de las sales contenidas en el agua y que plantean dificultades para su utilización con fines concretos. Entre estas operaciones de separación se pueden distinguir aquellas que separan el agua de las sales y los que efectúan la separación de sales de una disolución.

Aunque la principal aplicación de la desalación es la de adecuar tanto aguas salobres como de mar al consumo humano o a usos agrícolas, no es la única. En el sector industrial existen numerosas industrias, como la alimentaria o la electrónica, que requieren de un agua de una elevada calidad, o de aguas con un bajo contenido en sales que eviten las deposiciones de las mismas en las conducciones y equipos del proceso.

2.1. Importancia de la desalación en la actualidad

La escasez de agua y su irregular distribución es un problema que cada vez preocupa más tanto a nivel mundial como nacional. Según el informe de la UNESCO sobre el desarrollo mundial del agua [10], se prevé que la demanda mundial aumente un 55% en 2050, debido principalmente a las crecientes necesidades de la industria, la producción térmica de electricidad y el uso doméstico, propiciadas por un aumento del crecimiento demográfico y el desarrollo industrial y agrícola que éste conlleva.

El agua potable que se encuentra disponible como tal directamente en la naturaleza sólo representa el 2.5 % del total del agua del planeta, en forma de hielo en los polos, agua subterránea, lagos, depósitos naturales y ríos [11]. Según la UNESCO [10], los suministros de aguas subterráneas están disminuyendo, y se calcula que en la actualidad se están explotando en exceso el 20 % de los acuíferos mundiales. Si bien el ciclo del agua proporciona una fuente renovable de agua y ésta pudiera ser suficiente para la totalidad de la población mundial, su irregular distribución en el planeta hace que se creen desabastecimientos estacionales y regionales [11].

El aumento de la demanda y la escasez de recursos hace que una gran mayoría de países vean aumentado su estrés hídrico y se estima que, si la tendencia actual continua, en 2025 dos tercios de la población mundial sufrirá escasez de agua [11]. Esta perspectiva ha hecho que se deban plantear nuevas tecnologías con bajo consumo de agua, que se plantee una mejor gestión de los recursos hídricos y que se busquen nuevas fuentes para la obtención de los mismos. En este escenario, la desalación tanto de agua de mar como de aguas salobres, surge como una de las principales fuentes adicionales de recursos hídricos.

Según la International Desalination Association, en 2013 existían más de 17000 plantas desaladoras en 150 países de todo el mundo, con una capacidad productiva de más de 80 millones de metros cúbicos por día de agua desalada [12]. La mayoría de estas plantas se encuentran distribuidas en Arabia Saudí, Estados Unidos, Emiratos Árabes y España [13].

Si bien España, en su conjunto, no puede considerarse como un país seco en el contexto mundial, existen grandes diferencias en la distribución de los recursos hídricos disponibles, debido a la diversidad climática del territorio y a la disparidad del consumo entre unas regiones y otras [14]. Pueden establecerse como regiones con un mayor estrés hídrico las regiones del litoral mediterráneo, las Islas Canarias y Baleares, todas ellas con escasos recursos hídricos y un gran desarrollo agrícola,

turístico y urbanístico. Es en estas regiones donde existe una mayor implantación de la desalación como fuente adicional de agua para uso humano: del total de más de 700 plantas desaladoras construidas en España [15], el 95 % de la capacidad de desalación instalada se encuentra en Canarias, Andalucía, Murcia, Cataluña, Comunidad Valenciana y Baleares (según datos de 2007) [14]. Se producen alrededor de 800000 metros cúbicos por día de agua desalada [15], que representan el 2.80 % del agua de consumo a nivel nacional [16].

Aunque, tradicionalmente, se ha elegido el agua de mar como fuente para la desalación por su mayor disponibilidad y accesibilidad, existen una serie de características que hacen del agua salobre una buena alternativa. Por ello, el porcentaje de capacidad de producción de agua desalada a partir de agua salobre ya representa el 52.9 % del total [15].

De entre las ventajas del tratamiento de agua salobre frente al agua de mar, la principal y más obvia es su menor concentración salina inicial, lo que hace que la cantidad de sales a retirar sea menor, resultando en un proceso menos costoso. A nivel de gasto energético, los requerimientos del proceso son menores, lo que hace que la desalación de agua salobre sea rentable en coyunturas económicas en las que la desalación de agua de mar no sería factible [4]. En cuanto al impacto medioambiental del proceso, Muñoz y colaboradores demostraron, mediante un análisis de ciclo de vida del proceso, que la desalación de aguas salobres tiene un menor impacto en el medioambiente que la de agua de mar, debido al menor consumo energético y a la menor concentración salina de las salmueras generadas durante el proceso [17]. Por otro lado, la distribución geográfica de las fuentes de agua salobre, hace posible alimentar con agua desalada a regiones de interior.

2.2. Técnicas de desalación

Dentro de las técnicas empleadas en la actualidad para llevar a cabo la desalación de aguas, se pueden diferenciar dos grandes grupos: procesos basados en un cambio de fase y procesos de separación por membranas. Un resumen de las diferentes técnicas empleadas se encuentra recogido en la Figura I-1.

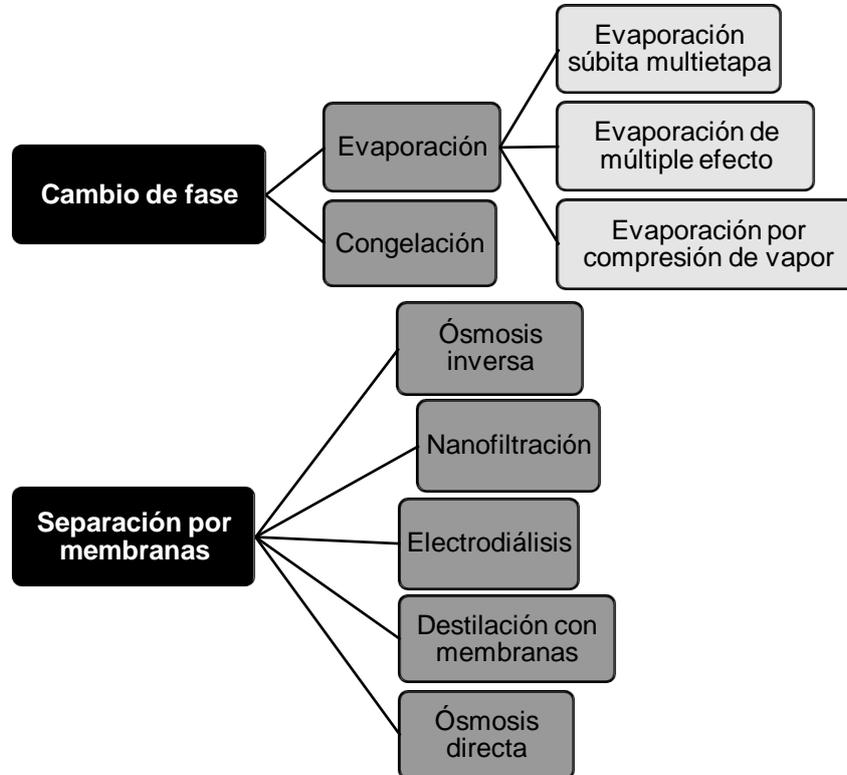


Figura I-1. Técnicas utilizadas en desalación de aguas.

En los procesos de evaporación, la separación se lleva a cabo mediante el calentamiento del agua hasta su punto de ebullición, generándose un vapor libre de sales que, posteriormente, se condensa, obteniéndose el agua desalada. Existen distintas técnicas dependiendo del tipo de evaporador utilizado: evaporación súbita multietapa, evaporación de múltiple efecto y evaporación por compresión de vapor.

La desalación por congelación se lleva a cabo utilizando el fenómeno inverso: se enfría el agua salada por debajo de su punto de congelación y se funden los cristales de hielo obtenidos para obtener el agua dulce mientras que las sales quedan disueltas.

En cuanto a los procesos de separación por membranas utilizados en desalación, tanto ósmosis inversa como nanofiltración tienen su principio en la aplicación de una diferencia de presión a ambos lados de la membrana, como se desarrollará con mayor detalle en los apartados siguientes. En la electrodiálisis, el

principio de separación se basa en la diferencia de potencial eléctrico aplicado a ambos lados de una membrana. La destilación por membranas y la ósmosis directa son dos técnicas más recientes y menos implantadas. La primera se basa en la transferencia de agua vapor a través de los poros de una membrana hidrófoba entre una fase caliente y una fase fría. La segunda se basa en el fenómeno de ósmosis por el cual se establece un flujo de una disolución más diluida hacia la disolución más concentrada que se quiera desalar a través de una membrana semipermeable.

En la actualidad, las dos tecnologías más populares son la evaporación súbita multietapa y la ósmosis inversa, si bien es cierto que, debido a los altos costes tanto de inversión como de consumo energético, los procesos de evaporación están cayendo en desuso [18]. Si su utilización continua siendo significativa en el total mundial (un 34.8 % de la capacidad desaladora mundial instalada en 2010, según [13]) es debido a su uso en países con abundantes recursos energéticos (Arabia Saudí, Emiratos Árabes Unidos, Kuwait, Qatar...).

En cuanto a las ventajas de los procesos de membrana, además de los menores consumos energéticos ya comentados, está el menor impacto ambiental debido a un menor consumo de recursos y a la no necesidad de trabajar a temperaturas extremas, que complican la disposición final de la salmuera producida. Así pues, la ósmosis inversa se postula como la mejor opción para la desalación de aguas.

En el caso de las aguas salobres, sin embargo, la nanofiltración surge como una alternativa a la ósmosis inversa. La diferencia entre ambos procesos de membrana, radica en su capacidad selectiva. Mientras que la ósmosis inversa es capaz de retener la práctica totalidad de los iones presentes en una disolución, las membranas de nanofiltración se comportan como una barrera selectiva de iones, reteniendo los de mayor valencia y dejando pasar a la corriente de permeado una cierta cantidad de iones monovalentes. Si bien esta selectividad no podría ser suficiente en el tratamiento de agua de mar, con un alto contenido salino, puede ser suficiente para el tratamiento de aguas salobres. Así, se puede aprovechar el ahorro energético que conlleva el uso de membranas de nanofiltración frente al de ósmosis inversa, puesto que la presión necesaria para llevar a cabo la separación es menor con la primera tecnología.

Al ser la tecnología utilizada, en los siguientes apartados se pasarán a desarrollar aquellos aspectos teóricos de los procesos de nanofiltración necesarios para comprender la desalación de aguas salobres y poder discutir los resultados de la presente tesis.

3. Fundamentos de las operaciones de separación con membranas

Los procesos de separación de membranas cuya fuerza impulsora es la presión responden al esquema indicado en la Figura I-2. Se parte de una corriente de alimentación para obtener dos corrientes, siendo la del rechazo la que se ve retenida por la membrana y la del permeado la que fluye a través de la misma. Para que se produzca esta separación se necesita una fuerza impulsora que, en el caso de la nanofiltración, es un gradiente de presión. La membrana actúa, por lo tanto, como una barrera selectiva, semipermeable, que permite únicamente el paso de ciertas sustancias. Será su selectividad la que determine la diferencia de composiciones de las dos corrientes de salida y ésta vendrá dada por las características de la membrana y las condiciones de operación utilizadas.

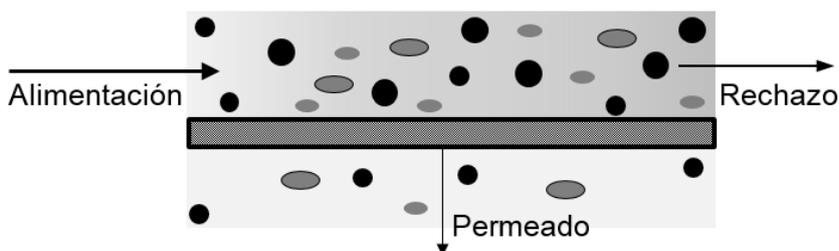


Figura I-2. Esquema de un proceso de separación por membranas.

Como puede verse en la Figura I-2, la corriente de alimentación fluye paralela a la membrana. A diferencia de los procesos de filtración convencionales, el flujo tangencial es una de las características de los procesos de membranas y con él se pretende evitar la deposición de sustancias en forma de torta en la superficie de la misma.

3.1. Parámetros que definen el rendimiento de la membrana

La eficacia de la separación por membranas vendrá dada por la cantidad de permeado obtenido y por el reparto conseguido de cada componente entre las corrientes de permeado y rechazo. Así, se definen unas variables características para evaluar el rendimiento de la separación por membranas.

- ❖ La densidad de flujo de permeado (J_p) es el caudal de permeado que atraviesa un área determinada de membrana. Para cada componente, se define J_i , expresado en base molar o másica. En cuanto al disolvente, se utiliza J_w en los casos en que sea el agua.
- ❖ El índice de rechazo (R) define la capacidad de retención de la membrana y se define según la ecuación (I-1), donde C_p y C_A corresponden a la concentración de solutos en el permeado y la alimentación, respectivamente. Valores de rechazo del 0 % corresponden a situaciones donde la totalidad del soluto pasa a través de la membrana y, en el caso de valores del 100 %, todo el soluto permanece en la corriente del rechazo. Se define un rechazo R_i , para cada componente individual.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \cdot 100 \quad (I-1)$$

- ❖ La permeabilidad de la membrana al disolvente: esta variable relaciona la densidad de flujo del mismo con el gradiente de presión necesario para obtenerlo (ΔP). En el caso de que el disolvente sea el agua, se representa como $L_{p,w}$. La relación que se establece entre ambas variables (J_w y ΔP) es lineal, obteniéndose una mayor densidad de flujo de permeado al trabajar a presiones más altas. Como puede verse en la ecuación (I-2), el valor de la permeabilidad al agua de la membrana corresponderá con el de la constante de proporcionalidad entre ambas variables, cuando se trabaje con el disolvente puro.

$$J_w = L_{p,w} \cdot \Delta P \quad (I-2)$$

3.2. Fenómeno osmótico

Cuando una membrana semipermeable separa dos disoluciones con distinta concentración, se establece un flujo espontáneo desde la disolución más concentrada a la más diluida hasta que los potenciales químicos de ambas disoluciones se igualen. Es lo que se conoce como fenómeno osmótico y la diferencia de presiones que se establece a ambos lados de la membrana se define como diferencia de presión osmótica ($\Delta \Pi$).

En las operaciones de separación con membranas, sin embargo, se pretende que exista un flujo desde la disolución más concentrada (alimentación) a la menos concentrada (permeado) por lo que se deberá vencer la presión osmótica del sistema para lograrlo. Para que se produzca flujo de permeado a través de la membrana, la presión aplicada deberá de ser superior a la presión osmótica establecida. Según la propia definición del fenómeno osmótico, $\Delta\Pi$ aumentará al hacerlo la concentración de la alimentación.

3.3. Polarización de la concentración

La retención de ciertos componentes por parte de la membrana implica un aumento de la concentración de estos sobre la superficie de la misma. Este fenómeno, denominado polarización de la concentración, es inherente a todos los procesos de membranas y disminuye el rendimiento de la separación debido al establecimiento de un flujo difusivo en sentido contrario a la membrana. En la Figura I-3 puede observarse un esquema del proceso que tiene lugar.

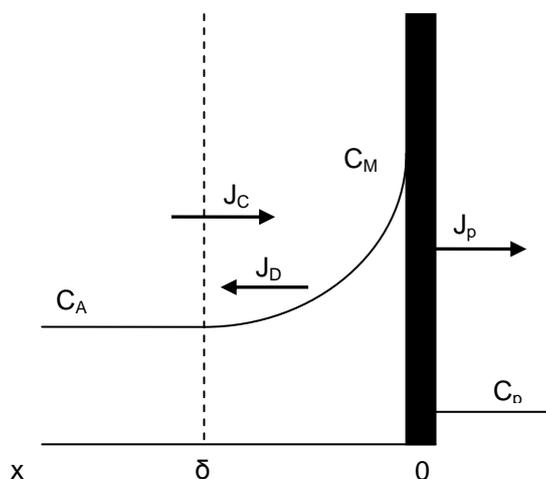


Figura I-3. Esquema del perfil de concentraciones en la capa límite de la membrana.

La concentración de solutos en el seno de la disolución (C_A) es menor que la existente en las cercanías de la membrana (C_M) por lo que se establece un flujo difusivo (J_D) en sentido contrario al flujo convectivo (J_C) existente. De esta manera, se

establece una capa límite (con un grosor δ) donde existe un gradiente de concentración, haciendo disminuir el flujo global a través de la membrana (J). El equilibrio que se establece entre las distintas fuerzas de transporte en condiciones estacionarias, está determinado, por lo tanto, por el grado de polarización de la concentración existente.

Este fenómeno afecta a la separación por membranas en distintos aspectos:

- ❖ Aumenta la presión osmótica debido al aumento de la concentración iónica en la interfase, con lo que se necesita una mayor presión en la planta para obtener un flujo de permeado similar.
- ❖ Debido al aumento de concentración de soluto en las cercanías de la membrana, el gradiente de concentración a través de ésta será más elevado, produciéndose un mayor paso de soluto a través de la misma y disminuyendo el rechazo de la operación.
- ❖ Por otro lado, la acumulación de iones en la capa límite puede llevar a problemas de incrustación de sales en la superficie de la membrana, o la precipitación de las mismas, generando problemas de ensuciamiento de la membrana que reducen su área efectiva y la eficiencia de la separación [20].

La polarización de la concentración es un proceso inevitable, pero debe ser controlado para poder minimizar todos estos efectos. Para ello, se deben encontrar y establecer las condiciones operativas adecuadas para disminuir la diferencia de concentraciones en la capa límite.

Parece claro que la solución pasa por aumentar el grado de mezcla entre el seno de la disolución y la capa límite, de tal manera que la diferencia de concentraciones sea mínima. Esto puede conseguirse mediante un aumento de la velocidad de flujo transversal a la membrana, bien mediante la optimización de los módulos de membrana con promotores de turbulencia, mediante modificaciones de la superficie de la membrana... [21].

3.4. Ensuciamiento

La eficacia de los procesos de membranas se ve disminuida en el tiempo debido a diversos fenómenos conocidos globalmente como ensuciamiento. Están originados por la acumulación de materia en la membrana, lo que provoca una disminución del flujo de permeado y, ocasionalmente, la variación de la selectividad de la membrana.

La intensidad de este fenómeno dependerá del tipo de alimentación a tratar y de las características de la membrana.

Según las características de la alimentación a tratar, existen distintos tipos de ensuciamiento dependiendo de las sustancias que los provocan que, particularizando en el ámbito de las aguas naturales, pasan a describirse a continuación. Cabe remarcar que estas categorías no se dan de manera aislada si no que están íntimamente relacionadas entre sí.

- ❖ **Ensuciamiento de origen inorgánico:** está causado por la precipitación de sales en la superficie de la membrana. Puede deberse a sales insolubles o poco solubles que alcanzan su punto de saturación al aumentar su concentración en la capa límite. Las principales causantes son sales de calcio (CaCO_3 y CaSO_4 , fundamentalmente), aunque también pueden tener importancia las sales de bario o estroncio (BaSO_4 , SrSO_4), los silicatos y los óxidos metálicos [14]. Este ensuciamiento puede ser controlado mediante el uso de compuestos antiincrustantes, que evitan la precipitación de dichas sales.
- ❖ **Ensuciamiento de origen orgánico:** está causado por compuestos provenientes de la descomposición de la materia orgánica presente en las aguas salobres. Se trata de una mezcla de sustancias de composición y características muy variadas, entre las que se encuentran sustancias húmicas, polisacáridos, aminoácidos, proteínas, ácidos grasos, compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos... [22]. El ensuciamiento se genera porque estas sustancias se depositan en la superficie de la membrana o son adsorbidas por la misma.
- ❖ **Ensuciamiento por materia coloidal:** los coloides se define como partículas en suspensión con un tamaño comprendido entre 1 nm y 1 μm [23]. Tienen un origen y características diversas. Ejemplos muy comunes en aguas naturales son las arcillas, los coloides de sílice y los óxidos de hierro, aluminio y manganeso [14].
- ❖ **Ensuciamiento de origen biológico:** se produce por el crecimiento y acumulación de microorganismos en la membrana. Puede tratarse de bacterias, hongos, algas... que forman una biocapa en la superficie de la membrana, reduciendo su superficie activa y, por lo tanto, el rendimiento del proceso. El principal problema de este tipo de ensuciamiento es que, si se dan las condiciones adecuadas que permitan el crecimiento biológico, su presencia irá en aumento. Para evitar este ensuciamiento, se recurre al uso de biocidas.

Por otro lado, existen distintos mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas, dependiendo de la penetración de los compuestos en ella. Las sustancias pueden ser adsorbidas por la membrana o pueden acumularse en forma de torta en la superficie de la misma. Dependiendo de la relación de tamaños de las sustancias y el poro de la membrana, la adsorción de las mismas puede darse en forma de bloqueo completo de poro, bloqueo intermedio de poro o bloqueo interno del mismo. En la Figura I-4 se esquematizan los distintos mecanismos de ensuciamiento que pueden tener lugar en membranas porosas.

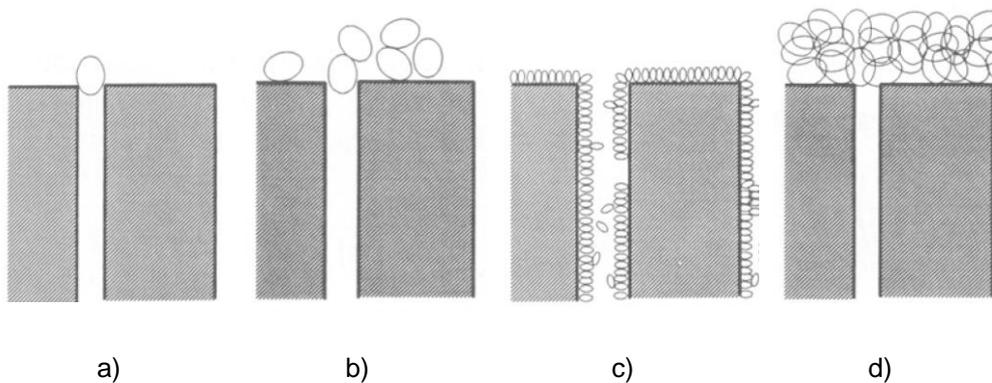


Figura I-4. Esquema de los distintos mecanismos de ensuciamiento.

- a) Bloqueo completo del poro. b) Bloqueo intermedio del poro. c) Bloqueo interno del poro.
d) Formación de torta. (Imagen modificada de [26]).

Los factores que determinan el tipo y grado de ensuciamiento son: las características de la membrana, la configuración del módulo de membrana, las condiciones de operación y la composición de la alimentación, por lo que será sobre estas variables sobre las que habrá que actuar para prevenir la aparición de los fenómenos de ensuciamiento.

En cuanto a la membrana, cada vez es más común la utilización de las conocidas como membranas de bajo ensuciamiento, que han sido fabricadas con características especiales para limitar dicho fenómeno. Para ello, se modifican aspectos tales como la rugosidad, el carácter hidrófobo y la carga superficial. Las membranas más lisas, más hidrofílicas y con carga cercana a cero son las adecuadas para este fin [23–25].

Los módulos de membrana más adecuados para controlar los fenómenos de ensuciamiento son los módulos tubulares y, en menor medida, los de arrollamiento en espiral [27].

En cuanto a las condiciones de operación, trabajar con una velocidad de flujo elevada favorece la agitación de la alimentación y, por lo tanto, retrasa la aparición del ensuciamiento.

Por último, en cuanto a las características de la propia alimentación, se pueden realizar pretratamientos para minimizar el riesgo de ensuciamiento. Los más utilizados son el ajuste de pH y la adición de agentes antiincrustantes y biocidas, así como la utilización de etapas previas de filtración y coagulación para evitar la presencia de coloides y partículas en el sistema de nanofiltración.

Si bien todas estas acciones previenen y limitan los efectos de los fenómenos de ensuciamiento, éstos pueden seguir teniendo lugar, por lo que se deben llevar a cabo prácticas para eliminar el ensuciamiento y recuperar el rendimiento de la separación. Para ello, se utilizan protocolos de limpieza periódicos que utilizan, generalmente, compuestos químicos y condiciones agresivas como niveles de pH muy ácidos y muy básicos.

4. Nanofiltración

Las principales características que distinguen a la nanofiltración del resto de técnicas de separación por membranas cuya fuerza impulsora es la presión, son el alto rechazo de iones divalentes, el bajo rechazo de iones monovalentes y un peso molecular de corte en el rango de 150 - 300 Dalton [27].

Estas características generales convierten a la nanofiltración en una técnica ideal para aquellas operaciones de separación que requieran selectividad frente a iones de diferentes valencias o que pretendan separar componentes de alto y bajo peso molecular [28].

4.1. Características de las membranas

Las membranas de nanofiltración están dentro de las catalogadas como porosas. A diferencia de las membranas densas, se considera que existen poros en su estructura cuyo tamaño se encuentra por debajo de los 2 nm [20].

En general, las membranas de nanofiltración son compuestas, al tener una capa de soporte sobre la que se deposita una capa activa, que será la que les confiera las

propiedades claves para su selectividad. Mientras la primera tiene un espesor de hasta 150 μm , la segunda mide alrededor de 1 μm [19].

La capa activa de las membranas puede estar fabricada en materiales cerámicos, menos utilizados, o poliméricos, generalmente poliamidas o acetato de celulosa [27].

4.1.1. Carga superficial de la membrana

Debido a los materiales con que están fabricadas, las membranas de nanofiltración presentan cierta carga superficial, que cobra una gran importancia en la separación de disoluciones iónicas. Esta carga se origina por la presencia de grupos ionizables en la superficie de la membrana, tales como $-\text{NH}_4^+$ o $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ y, en general, suele ser de signo negativo.

No obstante, la densidad de carga superficial no depende únicamente de los materiales de fabricación de la misma sino también de la alimentación a tratar, ya que se establecen distintas interacciones entre los iones disueltos en la misma y los grupos funcionales de la membrana. Así, en contacto con disoluciones acuosas, las membranas pueden adquirir carga mediante disociación de los grupos funcionales ionizables, adsorción de iones o adsorción de polielectrolitos, surfactantes iónicos o macromoléculas [29].

Uno de los fenómenos que se observa en disoluciones iónicas muy concentradas es el del apantallamiento: al aumentar la concentración de sales en disolución, el número de iones de signo contrario adsorbidos en la membrana aumenta, pudiendo llegar a anular la carga efectiva de la membrana [30].

Por otro lado, el pH de las disoluciones a tratar tiene un gran efecto en la carga de la membrana ya que añade o elimina protones a los grupos funcionales de su superficie y a las moléculas en disolución. Esto hace que la carga de la membrana varíe, teniendo un gran impacto en la selectividad del proceso [29]. En relación con la variación de la carga respecto al pH, muchas membranas poliméricas presentan un comportamiento anfótero, es decir, presentan cargas positivas o negativas dependiendo del valor de pH de la alimentación. Así, por encima de un cierto valor, suelen presentar valores de carga negativos, y por debajo del mismo, positivos. El valor de pH para el que la carga es igual a cero, se denomina punto isoeléctrico de la membrana.

4.2. Mecanismos de separación

El fenómeno por el cual se establece un transporte selectivo de iones a través de una membrana de nanofiltración es complejo y en él influyen tanto las características de la disolución a tratar como de la membrana, fundamentalmente su tamaño de poro y carga superficial. De hecho, la principal diferencia de la nanofiltración con respecto a otros procesos de membrana cuya fuerza impulsora es la presión, es la importancia del efecto de la carga en la separación de disoluciones iónicas.

Se identifican distintos mecanismos de separación de sustancias cargadas con las membranas de nanofiltración, que pasarán a describirse a continuación. Ninguno de ellos puede explicar la separación de iones por sí solo, sino que es una combinación de todos los que hacen posible la separación selectiva de iones y, en cada caso concreto, se deberá evaluar la importancia de cada uno de ellos.

4.2.1. Efecto de exclusión estérica

El efecto de exclusión estérica (o efecto tamiz) es aquel por el cual las sustancias con un tamaño mayor que el tamaño de poro de la membrana quedan retenidas y las que tienen un tamaño menor, atraviesan la membrana.

Si bien en el caso de la nanofiltración el tamaño de los iones (de un orden de magnitud de 10^{-10} m) es inferior al del tamaño de poro de la membrana (de un orden de magnitud de 10^{-9} m), este efecto puede llegar a ser importante debido al efecto de solvatación de los iones en disoluciones acuosas, que hace que se deba considerar el tamaño del ion hidratado, de mayor magnitud.

Por lo tanto, como dato del tamaño del ion se suele utilizar el radio hidratado de Stokes (r_s) que está relacionado con la difusividad del ion en la alimentación y con la viscosidad de la misma [31]. Así, los iones con mayor radio de Stokes (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , por ejemplo) serían más retenidos por la membrana que aquellos con radios de Stokes más pequeños (Cl^- , K^+ , NO_3^- , entre otros).

4.2.2. Efecto de exclusión electrostática

La repulsión de iones debido a interacciones eléctricas entre su carga y la de la membrana se explica mediante la teoría de Donnan [32]. Debido a la carga de la

membrana, los iones de signo contrario a la misma (contraiones) tienen una mayor afinidad hacia ella lo que provoca un aumento de su concentración en la superficie de la misma. Por otro lado, los coiones (iones del mismo signo que la carga de la membrana), se verán repelidos por la misma y su concentración en la superficie será menor, aumentando su presencia en el seno de la disolución. De esta manera, se crea una diferencia de concentración iónica en la interfase, que genera un potencial eléctrico denominado potencial de Donnan ($\Delta\psi_D$), como puede verse en la Figura I-5.

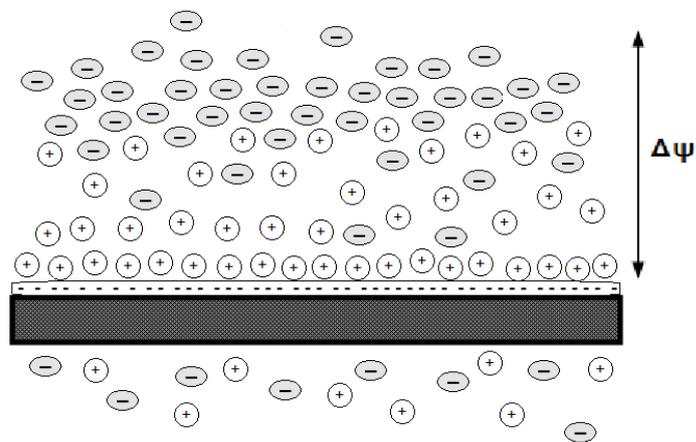


Figura I-5. Esquema de la formación del potencial de Donnan ($\Delta\psi_D$) para una membrana con carga negativa.

El efecto de este potencial es la repulsión de la aproximación de los coiones a la membrana, por lo que son retenidos. Como la condición de electroneutralidad debe cumplirse a ambos lados de la membrana, coiones y contraiones deben de pasar en proporción estequiométrica a través de la misma, lo que provoca que los contraiones también sean retenidos. Esto es lo que se conoce como exclusión de Donnan [33].

Esta explicación es válida en el caso de disoluciones con presencia de un anión y un catión, únicamente. En el caso de disoluciones multiiónicas, se deben de tener también en cuenta las interacciones que tienen lugar entre los distintos iones, que pueden modificar la permeabilidad del resto a través de la membrana [8].

Mediante esta teoría, los iones multivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...) se verían más rechazados por la membrana que los iones monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ...).

4.2.3. Efecto de exclusión dieléctrica

La exclusión dieléctrica fue el último efecto en tenerse en cuenta en la teoría de nanofiltración, al no poder explicarse totalmente los resultados experimentales únicamente con las dos contribuciones anteriores. Está gobernado por las constantes dieléctricas de la alimentación (tanto en el seno del fluido como en el poro) y de la membrana. La constante dieléctrica de un medio continuo, también denominada permitividad relativa, describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio, con respecto al vacío.

En el caso de una membrana cargada en contacto con disoluciones iónicas de baja concentración, el fenómeno de exclusión dieléctrica se debe a la suma de distintos efectos [34] que han llevado al desarrollo de distintas teorías para su explicación y modelización.

Por un lado, la diferencia existente entre la constante dieléctrica de la disolución acuosa y la de la membrana, hace que surjan interacciones electrostáticas entre los iones en disolución y las cargas de polarización, inducidas por los propios iones en la superficie entre dos medios dieléctricos distintos. Como la constante dieléctrica de una disolución es considerablemente mayor que la de un material polimérico, las cargas de polarización tienen el mismo signo que los iones en disolución. Como consecuencia de esto, cuando el ion entra en el poro, se enfrenta con una carga imagen, creada por el propio ion, que impide la entrada del mismo en el poro, causando una retención adicional del mismo, independientemente de su carga [34].

El otro efecto que hace variar la constante dieléctrica está relacionado con la polarización de la molécula de agua en el poro al interactuar con la carga superficial de la membrana, como puede verse en la Figura I-6. Esta orientación de las moléculas de agua hace disminuir la constante dieléctrica en el poro, dificultando la entrada de los iones en él [35].

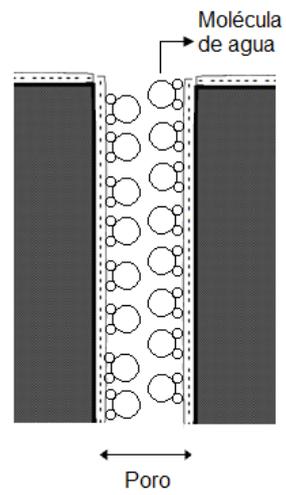


Figura I-6. Orientación de la molécula de agua en el poro para una membrana cargada negativamente.

5. Bibliografía

- [1] J. Porras Martín, P. Nieto López-Guerrero, C. Álvarez Fernandez, A. Fernandez Uría, M.V. Gimeno, Composición química de las aguas subterráneas naturales, in: *Calid. Y Contam. Las Aguas Subterráneas En España*, Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid, 1985: pp. 16–33.
- [2] J.A. Medina San Juan, *Desalacion de aguas salobres y de mar. Ósmosis inversa*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 2000.
- [3] M. Cañedo-Argüelles, B.J. Kefford, C. Piscart, N. Prat, R.B. Schäfer, C.J. Schulz, Salinisation of rivers: An urgent ecological issue, *Environ. Pollut.* 173 (2013) 157–167.
- [4] J.A. López Geta, M. Mejías Moreno, Las aguas salobres. Una alternativa al abastecimiento en regiones semiáridas, in: *Conf. Int. "El Plan Hidrológico Nac. Y La Gestión Sosten. Del Agua,"* Zaragoza, 2001: pp. 1–18.
- [5] Instituto Geológico y Minero de España, Sistema de información del agua subterránea, (n.d.). www.igme.es.
- [6] España, Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, n.d.
- [7] U. Europea, Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, n.d.
- [8] A. Santafé Moros, Estudio de la influencia del contenido iónico y el pH sobre el comportamiento de la nanofiltración en la potabilización de aguas con exceso de nitratos, *Universitat Politècnica de València*, 2005.
- [9] N. Voutchkov, *Desalination engineering: planning and design*, McGraw-Hill, 2013.
- [10] Organización de las Naciones Unidas, *Water for a sustainable world. The United Nations World Water Development Report*, 2015.
- [11] F. Macedonio, E. Drioli, Membrane systems for seawater and brackish water desalination, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Compr. Membr. Sci. Eng.*, Elsevier, Oxford, 2010: pp. 241–255.
- [12] International Desalination Association, (n.d.). <http://idadesal.org/>.
- [13] Desalination, (n.d.). <http://www.desalination.com>.
- [14] S. Gutierrez Ruiz, *Desalación de aguas de mar mediante ósmosis inversa. Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y limpieza de las membranas*, Universidad de Cadiz, 2011.
- [15] Hispagua (Sistema Español de Información sobre el Agua), CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas), Ministerio de Agricultura

- Alimentación y Medio Ambiente, Fechas y cifras de desalación en España, (n.d.). <http://hispagua.cedex.es/>.
- [16] Instituto Nacional de Estadística, Encuesta sobre el suministro y saneamiento del agua, (2012).
- [17] I. Muñoz, A.R. Fernández-Alba, Reducing the environmental impacts of reverse osmosis desalination by using brackish groundwater resources., *Water Res.* 42 (2008) 801–811.
- [18] Ministerio de Sanidad y Política Social, Guía de desalación: aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano, Madrid, 2009.
- [19] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, 2^a ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [20] S. Judd, B. Jefferson, eds., Membranes for industrial wastewater recovery and re-use, Elsevier, Oxford, 2003.
- [21] L.K. Wang, J.P. Chen, Y.-T. Hung, N.K. Shamma, eds., Membrane and desalination technologies, Humana Press, New York, 2011.
- [22] A.W. Zularisam, A.F. Ismail, R. Salim, Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review, *Desalination.* 194 (2006) 211–231.
- [23] C.Y. Tang, T.H. Chong, A.G. Fane, Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 164 (2011) 126–143.
- [24] G. Kang, Y. Cao, Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review, *Water Res.* 46 (2012) 584–600.
- [25] C. Bartels, M. Wilf, W. Casey, J. Campbell, New generation of low fouling nanofiltration membranes, *Desalination.* 221 (2008) 158–167.
- [26] W.R. Bowen, J.I. Calvo, A. Hernández, Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *J. Memb. Sci.* 101 (1995) 153–165.
- [27] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, eds., Nanofiltration: principles and applications, Elsevier, Oxford, 2005.
- [28] J.M.K. Timmer, Properties of nanofiltration membranes; model development and industrial application, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [29] M. Teixeira, M. Rosa, M. Nystrom, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Memb. Sci.* 265 (2005) 160–166.
- [30] J. Garcia-Aleman, J. Dickson, A. Mika, Experimental analysis, modeling, and theoretical design of McMaster pore-filled nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 240 (2004) 237–255.
- [31] A. Afkhami, F. Khajavi, A diffusion-kinetic model for optical sensors to predict heterogeneous rate constants, diffusion coefficients and Stokes radii of ions with the aid of chemometric methods, *Sensors Actuators, B Chem.* 173 (2012)

620–629.

- [32] F.G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 45–55.
- [33] G. Jonsson, F. Macedonio, Fundamentals in reverse osmosis, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Compr. Membr. Sci. Eng.*, Elsevier, Oxford, 2010: pp. 1–22.
- [34] S. Bandini, L. Bruni, Transport phenomena in nanofiltration membranes, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Compr. Membr. Sci. Eng.*, Elsevier, Oxford, 2010: pp. 67–89.
- [35] B.E. Cuartas Uribe, Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce, Universidad Politécnica de Valencia, 2005.

A parte de la bibliografía referenciada en el texto, se han consultado las siguientes fuentes para la redacción de este capítulo:

E. Alventosa de Lara, Ultrafiltración de efluentes de la industria textil. Estudio de los parámetros de operación y mecanismos de ensuciamiento, Universitat Politècnica de València, 2015.

N.P. Cheremisinoff, Membrane separation technologies, en: *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002, 335–371.

Greenpeace España, La calidad de las aguas en España. Un estudio por cuencas, 2005.

H. March, D. Saurí, A.M. Rico-Amorós, The end of scarcity? Water desalination as the new cornucopia for Mediterranean Spain, *Journal of Hydrology*, 519 (2014) 2642–2651.

Ministerio de Medio Ambiente, Libro blanco del agua en España, Madrid, 2000.

L. Suarez Díez, Reutilización de detergentes industriales: aplicación de la tecnología con membranas en disoluciones modelo de detergentes, Universidad de Oviedo, 2014.

II. Modelado de procesos de nanofiltración

La modelización de un proceso es una descripción matemática del mismo, que proporciona una serie de variables de salida a partir de unas variables de entrada y de ciertos parámetros característicos del modelo. La similitud del comportamiento entre las variables de salida del modelo y las del proceso, frente a una misma entrada, permitirá evaluar la bondad del modelo y la adecuación de dichos parámetros.

La determinación de los parámetros característicos del modelo es una fase clave a la hora de que un modelo matemático pueda representar fielmente la realidad. Éstos pueden corresponder a variables relacionadas con el proceso y, por lo tanto, medibles experimentalmente, o tratarse de parámetros puramente matemáticos que carecen de sentido físico.

En el caso de los procesos de nanofiltración, las variables de salida que se pretenden modelizar son el flujo de permeado y la composición del mismo, utilizando, para ello, datos de condiciones operativas como presión, composición de la alimentación, velocidad de flujo y temperatura.

Debido a las características de las membranas de nanofiltración, los mecanismos de transporte implicados son complejos, lo que ha hecho que el desarrollo de los modelos de nanofiltración sea más lento que el de otros procesos de membrana, necesitándose modelos más sofisticados y el desarrollo de herramientas de cálculo matemático que permitieran la resolución de los mismos.

Para lograr buenos resultados a la hora de predecir el rendimiento del proceso, el modelo deberá ser lo suficientemente general como para no estar restringido a unas condiciones operativas particulares, siendo capaz de extrapolar los resultados para un amplio rango de escenarios. Esto es más fácil de lograr cuando los parámetros del modelo se corresponden con propiedades físicas medibles de la membrana. Sin embargo, la caracterización experimental de las membranas de nanofiltración resulta complicada, al trabajar con dimensiones del orden del tamaño molecular. Es por esto que los modelos han ido desarrollándose paralelamente con las técnicas de caracterización experimental de la membrana.

De acuerdo con el perfil de concentraciones que se establece en la dirección transversal a la membrana y que está representado en la Figura II-1, un modelo de nanofiltración debe de incluir la descripción de los distintos fenómenos que dan lugar a dicho perfil de concentraciones:

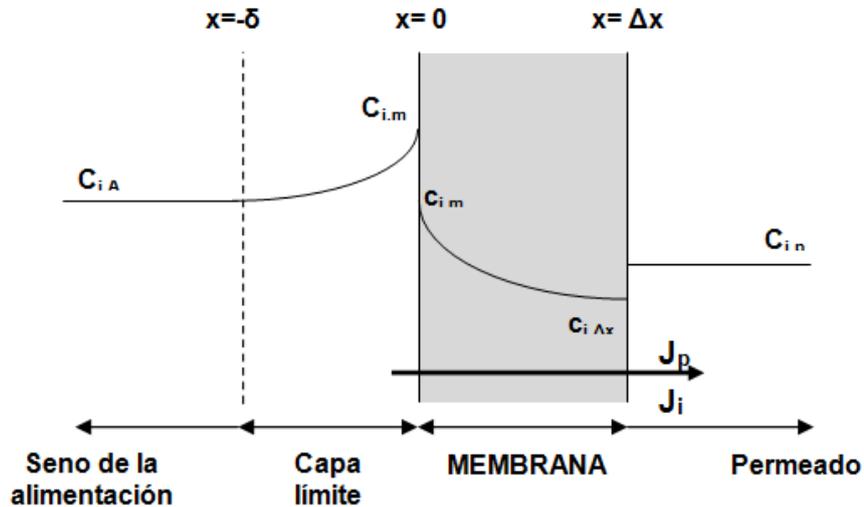


Figura II-1. Perfil de concentraciones iónico a ambos lados de la membrana y en su interior.

- ❖ Fenómeno de polarización de la concentración, por el cual se establece una capa límite y se produce un aumento de la concentración en la superficie de la membrana.
- ❖ Reparto iónico que se establece en las dos caras de la membrana, haciendo que existan concentraciones en el exterior de la misma ($C_{i,m}$ y $C_{i,p}$) diferentes de las del interior de la misma ($c_{i,m}$ y $c_{i,\Delta x}$).
- ❖ Transporte iónico a través de la membrana, responsable del flujo de permeado.

En este capítulo, por lo tanto, se introducirán los modelos más ampliamente utilizados en la descripción de dichos fenómenos y se detallará el modelo utilizado en la presente tesis para la modelización del tratamiento de aguas salobres con membranas de nanofiltración.

1. Modelización de la polarización de la concentración

Como se ha introducido en el capítulo anterior (apartado 3.3) la concentración iónica en la membrana no es igual que en el seno de la disolución existiendo un perfil de concentraciones en las cercanías de la misma.

Se han realizado diferentes estudios para poder modelizar este fenómeno inherente a todo proceso de separación por membranas [1–4]. La solución pasa, en la mayoría de estos trabajos por:

- ❖ definir un espesor de la capa límite, aquella en la que se produce el gradiente de concentraciones.
- ❖ establecer una relación entre el rechazo intrínseco (aquel calculado con la concentración real en la membrana) y el rechazo experimental (determinado a partir de la concentración en el seno de la disolución).
- ❖ el uso de correlaciones para calcular el coeficiente de transferencia de materia en dicha capa límite.

El flujo en la capa límite de la membrana está gobernado por el transporte convectivo hacia la misma y por el transporte difusivo de componentes disueltos en sentido contrario al anterior generado por el fenómeno de polarización de la concentración, como ya se ha visto en el capítulo anterior (Figura I-3). En estado estacionario, este transporte puede definirse según la ecuación (II.1), donde $D_{i,\infty}$ representa la difusividad de la especie en el seno del fluido a dilución infinita. Integrando la ecuación (II.1) a lo largo de la capa límite, se llega a la ecuación (II.2).

$$J_p C_{i,p} = J_p C_i - D_{i,\infty} \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (II.1)$$

$$J_p = \frac{D_{i,\infty}}{\delta} \cdot \ln \frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,A} - C_{i,p}} \quad (II.2)$$

Para definir la eficacia de separación de la membrana se definen dos tipos de rechazo: el rechazo intrínseco, R_{int} (ecuación (II.3)), que cuantifica la separación que efectúa la membrana respecto del fluido en contacto con la misma; y el rechazo observado, R_{obs} (ecuación (II.4)), que es fácilmente cuantificable experimentalmente mediante el análisis de la composición de la corriente de alimentación y la del permeado. La diferencia entre ambas variables se deberá a los perfiles de concentración creados en la capa límite de la membrana.

$$R_{int} = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{m,i}} \quad (II.3)$$

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{A,i}} \quad (II.4)$$

Combinando las ecuaciones (II.2), (II.3) y (II.4), se llega a la ecuación (II.5), donde k es el coeficiente de transferencia de materia definido por la ecuación (II.6).

$$\ln\left(\frac{1}{R_{obs}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{R_{int}} - 1\right) + \frac{J_p}{k} \quad (II.5)$$

$$k = \frac{D_{i,\infty}}{\delta} \quad (II.6)$$

De esta manera, se pueden relacionar los datos de rechazo intrínseco de la membrana con los del rechazo medible y, así, cuantificar el fenómeno de polarización de la concentración que está teniendo lugar. Para ello, se debe conocer el valor del coeficiente de transferencia de materia k , que generalmente se calcula mediante correlaciones que siguen la forma de la ecuación (II.7). En ella, Sh , Re y Sc son los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt, respectivamente, que vienen definidos por las ecuaciones (II.8) y (II.9).

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = A \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad (II.7)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \quad (II.8)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (II.9)$$

El coeficiente de transferencia de materia, k , será, por lo tanto, una función de las propiedades físicas de la alimentación tratada: densidad (ρ), viscosidad dinámica (η) y difusividad (D) y de las condiciones hidrodinámicas del sistema: velocidad de flujo transversal (v), longitud del canal de flujo (L) y diámetro hidráulico del paso de la membrana (d_h).

Pueden utilizarse correlaciones específicas desarrolladas para membranas de nanofiltración o ajustar los coeficientes A , n y m de la ecuación (II.7) mediante resultados experimentales para un módulo en concreto.

2. Modelos de transporte

Existen dos categorías fundamentales de modelos de transporte: los fenomenológicos, de carácter empírico, que no ahondan en los mecanismos de separación que tienen lugar en la membrana y los modelos mecanísticos para membranas porosas cargadas. A continuación, se pasan a describir los principales modelos de cada tipo y cómo han ido evolucionando para mejorar la descripción de los procesos de nanofiltración.

2.1. Modelos fenomenológicos basados en termodinámica irreversible

Los primeros modelos utilizados en nanofiltración son modelos de tipo caja negra inicialmente desarrollados para ósmosis inversa. Relacionan las variables de salida del proceso con la fuerza impulsora del transporte (gradientes de presión y concentración) a través de parámetros empíricos. Son modelos que se ajustan bien a resultados experimentales para todo tipo de membranas pero que están limitados a casos particulares y no son extrapolables a otras condiciones experimentales. Estos modelos no ofrecen información sobre el mecanismo de separación y, por lo tanto, no ayudan a comprender los resultados obtenidos y, a poder predecir resultados de un mayor número de sistemas de nanofiltración, extrapolando a diferentes membranas.

2.1.1. Modelo de Spiegler-Kedem

El modelo fenomenológico más ampliamente utilizado para la descripción de procesos de nanofiltración es el desarrollado por Spiegler y Kedem en 1966 [5]. Define el flujo a través de la membrana J_p , como una función de la fuerza impulsora, en la forma de variación de presión a ambos lados de la membrana (ecuación (II.10)). El flujo de soluto, J_i , viene dado por un gradiente de concentración a lo largo de la membrana (ecuación (II.11)). La membrana es considerada como una sucesión de elementos ideales de espesor infinitesimal.

$$J_p = L_p \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\Pi}{dx} \right) \quad (\text{II.10})$$

$$J_i = P_s \frac{dC_i(x)}{dx} + (1 - \sigma)C_i(x)J_v \quad (\text{II.11})$$

donde P es la presión del sistema y C_i , la concentración de soluto.

Los parámetros característicos del modelo son la permeabilidad del disolvente, L_p ; la permeabilidad del soluto, P_s ; y el coeficiente de reflexión (σ) que está relacionado con la distinta capacidad de la membrana para dejar pasar el disolvente o el soluto, variando su valor entre 0 y 1. Una de las premisas en las que se basa el modelo es que estos parámetros son constantes a lo largo de la membrana y no dependen de la concentración.

Integrando las ecuaciones (II.10) y (II.11) a lo largo de la membrana, se puede expresar el rechazo del soluto según la ecuación (II.12).

$$R = \frac{C_m - C_p}{C_m} = \frac{\sigma \left(1 - e^{\left(-\frac{1-\sigma}{P_s} J_v \right)} \right)}{1 - \sigma \cdot e^{\left(-\frac{1-\sigma}{P_s} J_v \right)}} \quad (\text{II.12})$$

Así, a partir de datos experimentales de densidad de flujo de permeado y rechazo, se pueden obtener los parámetros del modelo.

Este modelo ha sido ampliamente utilizado con datos experimentales con disoluciones de sales simples [6–8]; pero falla a la hora de modelizar la nanofiltración de mezclas multiiónicas, al no tener en cuenta los mecanismos de separación derivados de los efectos de carga de la membrana y las interacciones de los iones en el transporte de acuerdo con su carga. Esta limitación es una de las principales desventajas a la hora de utilizar este método y, es por ello, que los modelos posteriores desarrollados a partir del modelo de Spiegler y Kedem han añadido modificaciones para superar estas limitaciones [9–11].

2.2. Modelos mecanísticos basados en la ecuación de Nernst-Planck.

Dentro de los modelos mecanísticos, existen dos corrientes: los basados en el modelo de solución-difusión (originariamente desarrollado para procesos de ósmosis inversa) y los derivados de la ecuación de Nernst-Planck. Aunque, en la actualidad, se utilizan con éxito actualizaciones del modelo de solución-difusión para la predicción de la nanofiltración de soluciones multiiónicas [12]; los modelos más ampliamente utilizados son los segundos.

La ecuación de Nernst-Planck es una simplificación de la ecuación de Maxwell-Stefan y su uso para describir el transporte de iones a través de membranas de ósmosis inversa fue propuesto en primer lugar por Schlogl en 1966 [13].

La ecuación de Maxwell-Stefan describe el transporte por difusión en sistemas multicomponente mediante la definición de parámetros de fricción entre las especies, siendo estos difíciles de obtener. Es por ello que se ha generalizado el uso de la ecuación de Nernst-Planck, con un desarrollo más sencillo.

En los modelos basados en la ecuación de Nernst-Planck se parte de la expresión general para el transporte iónico del componente i (ecuación (II.13)) y teniendo en cuenta la definición de potencial químico de la ecuación (II.14) y la aproximación $a_i = \gamma_i \cdot c_i$, se llega a la expresión de la ecuación generalizada (ecuación (II.15)), donde $D_{i,p}$, es la difusividad del componente i a través del poro; γ_i , su coeficiente de actividad, V_i el volumen molar parcial del ion y z_i la valencia del mismo; R_G es la constante de los gases ideales; F , la constante de Faraday; T , la temperatura de la disolución y ψ , el potencial electrostático que se establece en el sistema.

$$J_i = -\frac{c_i D_{i,p}}{R_G T} \frac{d\mu_i}{dx} + c_i J_p \quad (II.13)$$

$$\mu_i = R_G T \ln a_i + V_i P + z_i F \psi + cte. \quad (II.14)$$

$$J_i = -c_i D_{i,p} \frac{d \ln \gamma_i}{dx} - D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{c_i D_{i,p} V_i}{R_G T} \frac{dP}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p} F}{R_G T} \frac{d\psi}{dx} + c_i J_p \quad (II.15)$$

Así, en su versión extendida (ecuación (II.15)), la ecuación de Nernst-Planck consta de cinco términos relacionados con los tres mecanismos de transporte observados en el transporte a través de membranas de nanofiltración para compuestos cargados: difusión, convección y electromigración.

Dependiendo de los mecanismos de separación tenidos en cuenta y del número de simplificaciones aplicadas, se tienen diferentes modelos mecanísticos de transporte con resoluciones más o menos complejas. A continuación se recogen los más representativos.

2.2.1. Modelo de carga fija

Desarrollado por Teorell, Meyer y Sievers a principios del siglo XX, utiliza la teoría de exclusión electrostática de Donnan para explicar la distribución iónica en la membrana. Asumen que la concentración iónica y el potencial eléctrico son homogéneos de forma radial y que la carga de la membrana está distribuida

uniformemente en todo el volumen de la misma. Esta suposición es válida cuando la carga superficial de la membrana y el tamaño de los poros no son demasiado grandes [14].

2.2.2. Modelo de carga espacial

Originalmente desarrollado por Gross y Osterle [15] y Jacazio y colaboradores [16], es una extensión del modelo anterior, considerando una distribución radial de la carga y de la concentración iónica en el poro, calculada a partir de la ecuación de Poisson-Boltzman. Los iones son tratados como cargas puntuales cuyo flujo en el poro es calculado mediante la ecuación de Navier-Stokes.

Se trata de un modelo riguroso que se aproxima bastante a la realidad pero que precisa de cálculos numéricos muy complejos para su resolución, por lo que se prefieren modelos algo más simples.

2.2.3. Modelo DSPM (Donnan Steric-Partitioning Pore Model)

Se trata de modelos que explican la distribución de iones a través de la membrana mediante la exclusión electrostática de Donnan y que añaden factores de impedimento estérico a la ecuación de Nernst-Planck. Muchos son los autores que han desarrollado modelos de este tipo [17–19]; pero Bowen y colaboradores fueron los primeros en utilizar este nombre [20].

La principal novedad es que incorpora a la ecuación de Nernst-Planck factores de impedimento estérico para describir el flujo iónico dentro del poro; definiendo así los factores de impedimento al transporte convectivo ($K_{i,c}$) y al transporte difusivo ($K_{i,d}$). Este modelo considera despreciable la variación de presión y la de los coeficientes de actividad a lo largo de la membrana por lo que la forma de la ecuación de Nernst-Planck queda reducida a la mostrada en la ecuación (II.16).

$$J_i = -D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p} F}{R_G T} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i J_p \quad (\text{II.16})$$

Este modelo utiliza tres parámetros a la hora de caracterizar la membrana: su radio de poro (r_p); el ratio entre el espesor de la membrana y su porosidad superficial,

denominado espesor efectivo de la membrana ($\Delta x/A_k$) y la densidad de carga efectiva de la membrana (X_d).

Aunque estos modelos han sido aplicados con éxito en la predicción de la separación de sales simples [21,22] y en la caracterización de membranas mediante la nanofiltración de compuestos orgánicos [23]; presentan una serie de limitaciones a la hora de predecir el comportamiento de otro tipo de sistemas. Sus resultados no concuerdan con los experimentales en el caso de cationes divalentes o mezclas multiiónicas [24].

Szymczyk y colaboradores [25], concluyen que, si se han obtenido buenos resultados con el modelo es debido a la determinación de los parámetros del modelo mediante ajuste, con valores que carecen de sentido físico. De esta manera, las debilidades del modelo se compensan con que los parámetros ajustables (r_p , $\Delta x/A_k$ y X_d) funcionan, en estos casos, como parámetros semiempíricos. Esto se ratifica en la imposibilidad de ajustar los rechazos de una misma membrana para distintos electrolitos con un único valor de $\Delta x/A_k$ o en los improbables elevados valores de carga obtenidos en estos ajustes.

2.2.4. Modelos con efectos dieléctricos

Los modelos hasta ahora presentados solo tenían en cuenta los efectos estéricos y electrostáticos para explicar la separación de iones en membranas cargadas. No es hasta principios de los años 2000 cuando se sumaron los efectos dieléctricos a las ecuaciones de transporte. Con esta introducción se pretenden explicar las discrepancias entre los datos experimentales y los obtenidos con los modelos anteriores para, por ejemplo, disoluciones iónicas en el punto isoeléctrico de la membrana (carga cero), en donde los efectos estéricos no pueden explicar por sí solos los rechazos observados.

Como ya se ha explicado en el apartado 4.2.3 del capítulo anterior, existen dos teorías para explicar el mecanismo de separación por efectos dieléctricos. Así, existen diferentes aproximaciones para calcular la barrera energética de solvatación (ΔW_i) que permite describir el fenómeno de exclusión dieléctrica. Por un lado, el modelo de Born (ecuación (II.17)) y por el otro la teoría de las fuerzas imagen (en la ecuación (II.18), para poros en forma de hendidura).

$$\Delta W_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{s,i}} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (\text{II.17})$$

$$\Delta W_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_p k_B T r_p} \ln \left[1 - \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right) \exp(-2\mu) \right] \quad (\text{II.18})$$

donde e es la carga del electrón; ϵ_0 , la constante dieléctrica del vacío; ϵ_p , ϵ_b y ϵ_m , las constantes dieléctrica en el poro, en el seno de la disolución y en la membrana, respectivamente; k_B , la constante de Boltzmann y μ es la longitud efectiva de apantallamiento para la interacción entre los iones y las cargas de polarización inducidas.

El fenómeno no está del todo bien comprendido, aunque las dos teorías funcionan bien para describir la separación en membranas de nanofiltración. Sin embargo, la aplicación de una combinación de las dos teorías no ha podido aplicarse con éxito a la predicción de resultados para disoluciones multiiónicas [26].

La introducción de la exclusión dieléctrica en el modelo DSPM ha convertido al modelo denominado DSPM-DE (Donnan Steric-Partitioning Pore Model with Dielectric Exclusion) desarrollado por Bowen y Welfoot [24] en uno de los modelos más utilizados en la actualidad. Considera despreciable la variación del coeficiente de actividad, con lo que solo es válido para disoluciones poco concentradas pero, como novedad con respecto a modelos anteriores, introduce el término de variación de presión en la ecuación de Nernst-Planck, que toma la forma de la ecuación (II.19). A su vez, considera un aumento en la viscosidad del disolvente dentro del poro, que se calcula mediante la aplicación de un factor de corrección. Para explicar los efectos dieléctricos utiliza el modelo de Born (ecuación (II.17)).

$$J_i = -D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{c_i D_{i,p} V_i}{R_G T} \frac{dP}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p} F}{R_G T} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i J_p \quad (\text{II.19})$$

Este modelo consigue una mayor precisión de los resultados al añadir todas estas correcciones, sin añadir complejidad al cálculo. Aún así, se introduce un parámetro más en el modelo a la hora de caracterizar la membrana, la constante dieléctrica en el poro (ϵ_p).

Los mismos autores, ampliaron dicho modelo teniendo en cuenta una distribución de tamaño de poro [27] y lo linealizaron para poder simplificar su uso [28].

Este modelo ha sido aplicado con éxito para la descripción de la nanofiltración de mezclas iónicas ternarias [29–31].

Aunque el más utilizado, no es el único modelo de este tipo. Utilizando la teoría de las fuerzas imagen desarrollada por Yaroshchuk [32] para explicar los efectos dieléctricos, Vezzani y Bandini desarrollan un modelo basado en el DSPM original al que denominaron modelo DSPM&DE [33]. Este modelo fue ampliado por Szymczyk y Fievet en el llamado modelo SEDE (Steric Electric and Dielectric Model) [25].

Los efectos dieléctricos no se han utilizado únicamente con el modelo DSPM. Mediante el modelo de Born y considerando una variación de la carga a través del poro de la membrana, Deon y col. [34], propusieron un modelo denominado modelo de transporte en el poro (PTM según sus siglas en inglés) que está basado en el modelo de carga espacial.

3. Modelado del reparto iónico entre la disolución y la membrana

El reparto de los iones en ambas caras de la membrana se modeliza mediante distintos coeficientes de reparto, según los mecanismos de separación que tenga en cuenta el modelo de entre los descritos anteriormente (apartado 4.2 del Capítulo I), asumiendo el equilibrio en todo momento.

Las primeras descripciones matemáticas sólo tenían en cuenta el coeficiente de reparto por exclusión de Donnan; introduciéndose en desarrollos posteriores el coeficiente de reparto estérico (Φ_i) definido según la ecuación (II.20), donde λ_i es la relación entre el radio de Stokes del ion y el radio de poro de la membrana (ecuación (II.21)). Por otro lado, los modelos que tienen en cuenta efectos dieléctricos, añaden un tercer coeficiente de reparto basado en la energía de solvatación del ion (ΔW_i).

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (\text{II.20})$$

$$\lambda_i = \frac{r_{s,i}}{r_p} \quad (\text{II.21})$$

Con la definición de los distintos coeficientes de reparto, se establece una expresión matemática general para modelizar el equilibrio de reparto en la membrana (ecuación (II.22)), donde γ_i y γ_i^0 son los coeficientes de actividad del ion en el poro y en el seno de la disolución, respectivamente. En esta expresión, cada uno de los

términos corresponde a uno de los mecanismos de exclusión incluidos en el modelo: estérico, electrostático y dieléctrico, respectivamente. Según la complejidad del modelo utilizado, se incluirán o no todos los términos en la ecuación del reparto iónico.

$$\frac{\gamma_i c_i}{\gamma_i^0 c_i} = \phi_i \cdot \exp\left(\frac{-z_i F}{R_G T} \Delta\psi_D\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta W_i}{k_B T}\right) \quad (II.22)$$

4. Parámetros de los modelos de nanofiltración

Los parámetros incluidos en los principales modelos de nanofiltración son el radio de poro, el espesor efectivo, la densidad de carga efectiva de la membrana y la constante dieléctrica en el poro. Conociendo todos ellos, cualquier membrana de nanofiltración quedará perfectamente caracterizada y se podrán predecir los resultados para unas condiciones operativas determinadas. Estos parámetros pueden ser obtenidos ajustando el modelo a datos experimentales conocidos o mediante técnicas analíticas, que pueden no estar globalmente disponibles.

4.1. Radio de poro (r_p)

Existen distintos métodos para calcular el tamaño de poro de una membrana, de manera directa o indirecta. De manera directa, se pueden utilizar técnicas de microscopía avanzada como la microscopía de fuerza atómica (AFM) y calcular el tamaño de poro mediante tratamiento de imágenes o utilizar técnicas de porosimetría (LLDP). Existen numerosos ejemplos del uso de estas técnicas, fundamentalmente AFM, en la determinación del radio de poro de la membrana [20,35–37].

De manera indirecta, el radio de poro puede ser obtenido mediante el ajuste del modelo con resultados experimentales de compuestos sin carga. Se emplean, generalmente, disoluciones de polisacáridos y, al no considerar los mecanismos de separación electrostáticos, se simplifican las ecuaciones del modelo quedando sólo un parámetro ajustable: r_p . Son muchos los estudios que se han basado en esta técnica para caracterizar membranas de nanofiltración utilizando disoluciones de diferentes compuestos como glicerol y glucosa [38,39]; etanol, ciclohexanona, maltosa, lactosa... [36] o compuestos aromáticos y colorantes [40].

4.2. Espesor efectivo ($\Delta x/A_k$)

El parámetro $\Delta x/A_k$ relaciona el espesor de la membrana con la porosidad de la misma. Cabe remarcar que este parámetro no es tenido en cuenta en el cálculo del transporte iónico a través de la membrana con los modelos basados en la ecuación de Nernst-Planck, pero es un parámetro necesario para determinar el flujo de disolvente.

Igual que en el caso del radio de poro, este parámetro puede ser determinado de manera indirecta o directa. Para su determinación indirecta, se necesita conocer el radio de poro de la membrana y la permeabilidad al agua de la misma, variables con las que el espesor efectivo está relacionado a través de la ecuación de Hagen-Poiseuille (II.23), cuando el flujo de disolvente se modeliza bajo la hipótesis de que los poros son cilíndricos.

$$L_{p,w} = \frac{r_p^2}{8\eta \frac{\Delta x}{A_k}} \quad (\text{II.23})$$

De forma analítica, el espesor de la membrana y la porosidad de la misma deben determinarse por separado. Para obtener el dato de la porosidad de la membrana, se recurre a microscopía AFM [20,37] o porosimetría de mercurio [35] y para determinar su espesor, se utiliza la microscopía de barrido electrónico (SEM) [20,23,41].

4.3. Constante dieléctrica en el poro (ϵ_p)

Tanto el radio de poro como el espesor efectivo de la membrana son parámetros inherentes a la misma, estando determinados por su material y fabricación. Sin embargo, la carga de la membrana y la constante dieléctrica en el poro son parámetros en los que también influye la alimentación a tratar y su concentración iónica, lo que aumenta la complejidad de su determinación.

Analíticamente, la determinación de la constante dieléctrica resulta más compleja que la del resto de parámetros. Existen estudios donde se ha determinado mediante medidas de potencial en la membrana [7,42], pero, en general, se recurre al ajuste del modelo para su determinación, al no existir una técnica depurada.

De manera indirecta, puede ser calculada ajustando datos experimentales al modelo si se trabaja en el punto isoeléctrico de la membrana (se anulan los efectos

de carga) y se conocen previamente los parámetros de radio de poro y espesor efectivo [43–46]. En otros casos, se determinan de manera experimental el resto de parámetros, dejando la constante dieléctrica como único parámetro ajustable [25,47].

4.4. Densidad de carga de la membrana (X_d)

Existen tres métodos fundamentalmente para determinar la carga de la membrana de manera analítica, aunque no todos ellos ofrecen el mismo tipo de información sobre la misma. Por un lado, se pueden utilizar valoraciones químicas para poder distinguir entre grupos funcionales positivos o negativos en la membrana y ser capaces de determinar la capacidad de intercambio iónico de la misma [48–50]. Otra técnica, de las más extendidas, es la medida del potencial zeta en la superficie de la membrana, que proporciona datos de la influencia de la concentración y del pH de la alimentación en la carga de la membrana [39,45,49,51]. Por otro lado, se pueden realizar medidas de diferencia de potencial en la membrana en contacto con disoluciones de distintas concentraciones iónicas [35,52–54] que dan una idea más concreta de la densidad de carga volumétrica [50].

En cuanto a su determinación indirecta, no existe un tipo de información experimental determinada para obtener los parámetros de carga mediante ajuste del modelo. Si ya se conocen el resto de parámetros, se puede realizar el ajuste de resultados experimentales (preferiblemente con distintas concentraciones de alimentación) con todos ellos ya fijados, siendo X_d el único parámetro a determinar.

Algunos autores tienen en cuenta el efecto de la concentración en el parámetro X_d , mediante ecuaciones que toman la forma de isothermas de Freundlich (ecuación (II.24)) por lo que desdoblamos dicho parámetro en dos: X_{dq} y X_{ds} [33,35,39,41,55]. De esta manera, para su determinación, tanto experimental como por ajuste, se deben de realizar ensayos a distintas concentraciones.

$$X_d = X_{dq} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |z_i| C_{i,A} \right)^{X_{ds}} \quad (\text{II.24})$$

5. Aspectos a desarrollar en el modelado de procesos de nanofiltración

Si bien se ha conseguido resultados satisfactorios y se ha avanzado mucho en este campo en las últimas décadas, aún existe una falta de conocimiento sobre las

propiedades físicas y los fenómenos físico-químicos que tienen lugar dentro de los nanoporos [56].

El desarrollo y validación de modelos de nanofiltración ha estado restringido, fundamentalmente, a disoluciones sintéticas, de baja concentración y un número limitado de iones. Es por ello que se deben realizar esfuerzos en extrapolar los modelos desarrollados a disoluciones no ideales: con una mayor salinidad (cercana al agua de mar) y con la presencia de un mayor número de iones.

Por otro lado, se deben desarrollar las herramientas de cálculo necesarias para solucionar las ecuaciones del modelo y las técnicas analíticas de caracterización para poder determinar los parámetros de la membrana, especialmente su carga y constante dieléctrica, parámetros relacionados entre sí e influenciados por la alimentación a tratar.

Por último, se trabaja en incluir los procesos de ensuciamiento y la variación de las propiedades de la membrana con el tiempo dentro de los modelos de transporte iónico, para poder comprender mejor ambos procesos y prevenir los efectos del ensuciamiento antes de que aparezca.

6. Descripción del modelo de nanofiltración utilizado

A continuación se pasa a detallar las distintas ecuaciones utilizadas en la presente tesis para modelar los distintos fenómenos implicados en la nanofiltración de aguas salobres.

6.1. Modelización de la polarización de la concentración

En las modelizaciones realizadas en la presente tesis se supone despreciable el efecto de la polarización de la concentración. Para poder realizar esta simplificación, se determinó experimentalmente la velocidad de flujo de trabajo que minimiza el efecto de la polarización de la concentración a través de las ecuaciones (II.3) a (II.5).

6.2. Transporte del disolvente a través de la membrana

En los experimentos realizados en la presente tesis, se han utilizado disoluciones iónicas de base acuosa, por lo que el disolvente cuyo comportamiento se quiere modelizar es el agua.

Se considera que la densidad de flujo del disolvente se ajusta a la ecuación de Hagen-Poiseuille, asumiendo para ello que el gradiente de presión se mantiene constante dentro del poro. Esta ecuación depende de la geometría que se considere, tomando, para poros cilíndricos, la forma de la ecuación (II.25), donde η es la viscosidad dinámica del disolvente en el poro y ΔP_{ef} el gradiente de presión efectiva en la membrana.

$$J_p = \frac{r_p^2}{8\eta \frac{\Delta x}{A_k}} \Delta P_{ef} \quad (II.25)$$

Esta presión efectiva (ecuación (II.26)) viene dada por la diferencia de presión aplicada (ΔP) a la que se resta el efecto de la presión osmótica ($\Delta \Pi$) debida a la concentración iónica de la disolución. Para calcular la presión osmótica se utiliza la ecuación de Van't Hoff (ecuación (II.27)) que permanece válida siempre que las concentraciones no sean demasiado elevadas.

$$\Delta P_{ef} = \Delta P - \Delta \Pi \quad (II.26)$$

$$\Delta \Pi = R_G T \sum_i^n I C_i \quad (II.27)$$

En cuanto a la determinación de la viscosidad de la disolución en el poro, se debe de tener en cuenta que las propiedades de la disolución libre difieren de las de la disolución dentro del poro, por lo que ésta aumenta debido a la orientación de las moléculas de agua en el mismo, que provoca la formación de una capa de moléculas de agua adsorbidas en la pared. La cuantificación de este aumento en la viscosidad es difícil, por lo que se define una viscosidad corregida (ecuación (II.28)) a partir de la viscosidad del agua a la temperatura de trabajo (η_0), asumiendo que el poro cilíndrico se reduce en un anillo del espesor de una molécula de agua ($d= 0.28$ nm) [24].

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 18 \left(\frac{d}{r_p} \right) - 9 \left(\frac{d}{r_p} \right)^2 \quad (\text{II.28})$$

6.3. Transporte iónico a través de la membrana

El modelo de transporte de partida es el modelo DSPM-DE desarrollado por Bowen y Welfoot [24], que utiliza la ecuación de Nernst-Planck para disoluciones ideales, sin tener en cuenta la variación del coeficiente de actividad en la membrana para definir el flujo J_i a través de la misma (ecuación (II.19)).

Teniendo en cuenta la relación establecida en la ecuación (II.25), se puede obtener la variación de la presión a través de la membrana, como se expresa en la ecuación (II.29).

$$\frac{dP}{dx} = \frac{8\eta}{r_p^2} v \quad (\text{II.29})$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que el flujo del ion i puede definirse tal y como se observa en la ecuación (II.30), la variación de c_i a lo largo de la membrana puede expresarse según la ecuación (II.31).

$$J_i = C_{i,p} J_p \quad (\text{II.30})$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_p}{D_{i,p}} \left[\left(K_{i,c} - \frac{8\eta D_{i,p} V_i}{R_G T r_p^2} \right) c_i - C_{i,p} \right] - \frac{z_i c_i F}{R_G T} \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{II.31})$$

Añadiendo la condición de electroneutralidad en el poro (ecuación (II.32)) y derivando a lo largo del eje x , se obtiene la ecuación (II.33) que define la variación del potencial electrostático en el poro.

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = -X_d \quad (\text{II.32})$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{z_i J_p}{D_{i,p}} \left[\left(K_{i,c} - \frac{8\eta D_{i,p} V_i}{R_G T r_p^2} \right) c_i - C_{i,p} \right]}{\frac{F}{R_G T} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i} \quad (\text{II.33})$$

La densidad de carga de la membrana no se considera independiente de la composición iónica alimentada, por lo que el parámetro X_d se desdobla en dos parámetros de carga (X_{dq} y X_{ds}) según la ecuación (II.24).

El transporte de los distintos iones variará según las propiedades de las siguientes propiedades del ion: coeficiente de difusividad en la disolución ($D_{i,\infty}$), tamaño (radio de Stokes, $r_{s,i}$) y volumen molar parcial (V_i).

Para calcular el coeficiente de difusividad de cada ion en el poro, se utiliza la ecuación (II.34) que utiliza el factor $K_{i,d}$ y el valor corregido de viscosidad en el poro para corregir los valores de difusividad a dilución infinita.

$$D_{i,p} = K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{\eta_0}{\eta} \quad (\text{II.34})$$

Existen distintas ecuaciones para definir los factores de impedimento estérico $K_{i,d}$ y $K_{i,c}$. En el modelo utilizado se han escogido las ecuaciones (II.35), (II.36) y (II.37) [61], para el cálculo de los mismos.

$$K_{i,c} = \frac{1 + 3.867\lambda_i - 1.907\lambda_i^2 - 0.834\lambda_i^3}{1 + 1.867\lambda_i - 0.741\lambda_i^2} \quad (\text{II.35})$$

$$K_{i,d} = \frac{1 + \frac{9}{8}\lambda_i \ln \lambda_i - 1.560\lambda_i + 0.528\lambda_i^2 + 1.915\lambda_i^3 - 2.819\lambda_i^4 + 0.271\lambda_i^5 - 1.101\lambda_i^6 - 0.436\lambda_i^7}{(1 - \lambda_i)^2} \quad (\text{II.36})$$

para $\lambda_i \leq 0.95$

$$K_{i,d} = 0.984 \left(\frac{1 - \lambda_i}{\lambda_i} \right)^{5/2} \quad (\text{II.37})$$

para $\lambda_i > 0.95$

6.4. Descripción del equilibrio de reparto

Para describir el reparto se tienen en cuenta todos los términos definidos en la ecuación (II.22) pero asumiendo disoluciones ideales por lo que no se tienen en cuenta los coeficientes de actividad. Así, la ecuación que modeliza el reparto iónico en la superficie de la membrana toma la forma de la ecuación (II.38).

$$\frac{c_{i,m}}{C_{i,m}} = \phi_i \exp \left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta\psi_D \right) \exp \left(\frac{-\Delta W_i}{k_B T} \right) \quad (\text{II.38})$$

Para poder resolver esta ecuación, se debe de tener en cuenta la condición de electroneutralidad en la membrana (ecuación(II.32)), así como la condición de electroneutralidad en la disolución, ecuación (II.39) en el caso del seno de la alimentación y ecuación (II.40) en el permeado

$$\sum_{i=1}^n z_i C_{i,A} = 0 \tag{II.39}$$

$$\sum_{i=1}^n z_i C_{i,p} = 0 \tag{II.40}$$

A la hora de calcular la barrera energética de solvatación se ha seguido la teoría de Born (ecuación (II.17)). En ella, ϵ_0 es una constante con un valor de 8.85419×10^{-12} F/m y ϵ_b se iguala a la constante dieléctrica del agua. En cuanto al valor de ϵ_p , en el desarrollo del modelo, Bowen y Welfoot [24] optaron por una aproximación similar a la utilizada para el cálculo de la viscosidad en el poro (ecuación (II.28)), sin obtener resultados satisfactorios. Es por ello que en los cálculos realizados en la tesis, este parámetro permanece como uno de los parámetros ajustables del modelo.

A modo de resumen, en la Tabla II-I se recogen los distintos parámetros y variables que deben de ser conocidas a la hora de utilizar el modelo aquí presentado. De esta forma, los parámetros a determinar a la hora de utilizar este modelo serían el radio de poro (r_p), el espesor efectivo de la membrana ($\Delta x/A_k$), los parámetros de carga X_{dq} y X_{dS} y la constante dieléctrica en el poro (ϵ_p).

Tabla II-I. Resumen de datos necesarios para la aplicación del modelo utilizado.

Propiedades iones	Propiedades disolvente	Ctes.	Condiciones de operación	Parámetros membrana	Datos experimentales
$D_{i,\infty}$	η_0	d		r_p	J_v/P
$r_{s,i}$	ϵ_b	F	T	$\Delta x/A_k$	C_i
V_i	ϵ_p	k_B	P/J_v	X_{dq}	$C_{i,p}$
z_i		R		X_{dS}	

7. Bibliografía

- [1] S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: influence of the filtrated solution and operating conditions, *Water Research* 47 (2013) 2260–72.
- [2] M.N. De Pinho, V. Semião, V. Geraldes, Integrated modeling of transport processes in fluid/nanofiltration membrane systems, *Journal of Membrane Science* 206 (2002) 189–200.
- [3] S. Bhattacharjee, J.C. Chen, M. Elimelech, Coupled model of concentration polarization and pore transport in crossflow nanofiltration, *AIChE Journal* 47 (2001) 2733–2745.
- [4] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Diafiltration by nanofiltration: prediction and optimization, *AIChE Journal* 44 (1998) 1799–1812.
- [5] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination* 1 (1966) 311–326.
- [6] S. Koter, Determination of the parameters of the Spiegler–Kedem–Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions, *Desalination* 198 (2006) 335–345.
- [7] A. Escoda, Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, A. Szymczyk, Determining the dielectric constant inside pores of nanofiltration membranes from membrane potential measurements, *Langmuir* 26 (2010) 14628–14635.
- [8] L. Paugam, S. Taha, J. Cabon, Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Etude des paramètres influents, *Revue Des Sciences de ...* 14 (2001) 511–523.
- [9] A.L. Ahmad, M.F. Chong, S. Bhatia, Mathematical modeling and simulation of the multiple solutes system for nanofiltration process, *Journal of Membrane Science* 253 (2005) 103–115.
- [10] J. Gilron, N. Gara, O. Kedem, Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 223–236.
- [11] R. Levenstein, D. Hasson, R. Semiat, Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 116 (1996) 77–92.
- [12] A. Yaroshchuk, M.L. Bruening, E.E. Licón Bernal, Solution-Diffusion–Electro-Migration model and its uses for analysis of nanofiltration, pressure-retarded osmosis and forward osmosis in multi-ionic solutions, *Journal of Membrane Science* 447 (2013) 463–476.
- [13] R. Schlögl, Membrane permeation in systems far from equilibrium, *Erichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 70 (1966) 400–414.

-
- [14] S. Bandini, L. Bruni, Transport phenomena in nanofiltration membranes, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier, Oxford, 2010 67–89.
- [15] R.J. Gross, J.F. Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries., *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 228–234.
- [16] G. Jacazio, R.F. Probstein, A.A. Sonin, D. Yung, Electrokinetic salt rejection in hyperfiltration through porous materials. Theory and experiment, *The Journal of Physical Chemistry* 76 (1972) 4015–4023.
- [17] W.R. Bowen, H. Mukhtar, Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 112 (1996) 263–274.
- [18] X.L. Wang, T. Tsuru, S.I. Nakao, S. Kimura, The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 135 (1997) 19–32.
- [19] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, Experimental determination of four characteristics used to predict the retention of a ceramic nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 129 (1997) 147–160.
- [20] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science* 126 (1997) 91–105.
- [21] J. Schaep, C. Vandecasteele, a. Wahab Mohammad, W. Richard Bowen, Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 169–179.
- [22] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, *Separation and Purification Technology* 30 (2003) 47–55.
- [23] J.E. Almazán, E.M. Romero-Dondiz, V.B. Rajal, E.F. Castro-Vidaurre, Nanofiltration of glucose: Analysis of parameters and membrane characterization, *Chemical Engineering Research and Design* 94 (2015) 485–493.
- [24] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1121–1137.
- [25] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science* 252 (2005) 77–88.
- [26] B. Saliha, F. Patrick, S. Anthony, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 3789–3798.

- [27] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling of membrane nanofiltration- pore size distribution effects, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1393–1407.
- [28] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, P.M. Williams, Linearized transport model for nanofiltration: Development and assessment, *AIChE Journal* 48 (2002) 760–773.
- [29] S. Gomes, S. a. Cavaco, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: experimental and modelling analysis, *Desalination* 254 (2010) 80–89.
- [30] J. Sabaté, J. Labanda, J. Llorens, Influence of coion and counterion size on multi-ionic solution nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 345 (2009) 298–304.
- [31] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, J. Lora-García, Applicability of the DSPM with dielectric exclusion to a high rejection nanofiltration membrane in the separation of nitrate solutions, *Desalination* 221 (2008) 268–276.
- [32] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 193–230.
- [33] D. Vezzani, S. Bandini, Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination* 149 (2002) 477–483.
- [34] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 2823–2832.
- [35] V. Silva, Á. Martín, F. Martínez, J. Malfeito, P. Prádanos, L. Palacio, et al., Electrical characterization of NF membranes. A modified model with charge variation along the pores, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 2898–2911.
- [36] J.A. Otero, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, P. Prádanos, J.I. Calvo, et al., Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 309 (2008) 17–27.
- [37] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. a. Darwish, A.W. Mohammad, Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy, *Desalination* 177 (2005) 187–199.
- [38] D.L. Oatley, L. Llenas, N.H.M. Aljohani, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, et al., Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes, *Desalination* 315 (2013) 100–106.
- [39] A.I. Cavaco Morão, A. Szymczyk, P. Fievet, A.M. Brites Alves, Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 320–330.

- [40] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 156 (1999) 29–41.
- [41] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut, Prediction of single salt rejection by NF membranes: an experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination* 315 (2013) 37–45.
- [42] A. Escoda, S. Déon, P. Fievet, Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 378 (2011) 214–223.
- [43] D.L. Oatley-Radcliffe, S.R. Williams, M.S. Barrow, P.M. Williams, Critical appraisal of current nanofiltration modelling strategies for seawater desalination and further insights on dielectric exclusion, *Desalination* 343 (2014) 154–161.
- [44] E. Chilyumova, J. Thöming, Nanofiltration of bivalent nickel cations — model parameter determination and process simulation, *Desalination* 224 (2008) 12–17.
- [45] M. Teixeira, M. Rosa, M. Nystrom, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 160–166.
- [46] A.E. Childress, M. Elimelech, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 3710–3716.
- [47] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 102–110.
- [48] J. Garcia-Aleman, J. Dickson, A. Mika, Experimental analysis, modeling, and theoretical design of McMaster pore-filled nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 240 (2004) 237–255.
- [49] M. Diná Alfonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 529–541.
- [50] J. Schaep, C. Vandecasteele, Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 188 (2001) 129–136.
- [51] D. Nanda, K.-L. Tung, Y.-L. Li, N.-J. Lin, C.-J. Chuang, Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening, *Journal of Membrane Science* 349 (2010) 411–420.
- [52] M. Montalvillo, V. Silva, L. Palacio, J.I. Calvo, F.J. Carmona, A. Hernández, et al., Charge and dielectric characterization of nanofiltration membranes by impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science* 454 (2014) 163–173.

- [53] A. Cañas, J. Benavente, Electrochemical characterization of an asymmetric nanofiltration membrane with NaCl and KCl solutions: influence of membrane asymmetry on transport parameters, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 328–334.
- [54] P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, J. Pagetti, Evaluation of three methods for the characterisation of the membrane-solution interface: streaming potential, membrane potential and electrolyte conductivity inside pores, *Journal of Membrane Science* 168 (2000) 87–100.
- [55] J. Straatsma, G. Bargeman, H.C. van der Horst, J. a. Wesselingh, Can nanofiltration be fully predicted by a model?, *Journal of Membrane Science* 198 (2002) 273–284.
- [56] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination* 356 (2015) 226–254.
- [57] D. Wang, M. Su, Z. Yu, X. Wang, M. Ando, T. Shintani, Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions, *Desalination* 175 (2005) 219–225.
- [58] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of chemistry and physics*, Internet, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [59] J. Padova, Ion-solvent interaction. II. Partial molar volume and electrostriction: a thermodynamic approach, *The Journal of Chemical Physics* 39 (1963) 1552–1557.
- [60] A.A. Hussain, S.K. Nataraj, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models, *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 321–336.
- [61] V. Geraldes, A.M. Brites Alves, Computer program for simulation of mass transport in nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 321 (2008) 172–182.

A parte de la bibliografía referenciada en el texto, se han consultado las siguientes fuentes para la redacción de este capítulo:

A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, eds., *Nanofiltration: principles and applications*, Elsevier, Oxford, 2005.

N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. a. Darwish, A.W. Mohamma, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination* 170 (2004) 281–308.

A. Santafé Moros, *Estudio de la influencia del contenido iónico y el pH sobre el comportamiento de la nanofiltración en la potabilización de aguas con exceso de nitratos*, Universitat Politècnica de València, 2005.

III. Justificación y objetivos

Como se ha comentado en capítulos anteriores, el aumento de la demanda de agua potable y la desigual distribución de la misma hacen que la escasez de agua sea un tema de preocupación a nivel mundial y nacional. Para ello, se han desarrollado nuevas tecnologías de obtención de aguas potables.

La nanofiltración es una tecnología de membranas que resulta adecuada para el tratamiento de aguas salobres, siendo la modelización del proceso una fase crítica para su desarrollo. El desarrollo de modelos matemáticos que permitan conocer en profundidad la separación iónica con membranas de nanofiltración ha sido más lento que el de otros procesos de membranas debido a la mayor complejidad del proceso.

A la hora de utilizar y desarrollar modelos de nanofiltración, se debe de prestar especial atención en la determinación de los parámetros característicos de dichos modelos, que suelen estar relacionados con propiedades de la membrana. Su correcta determinación permite la aplicación de dichos modelos en un amplio rango de condiciones operativas y de alimentaciones. No obstante, la correcta determinación experimental de dichos parámetros físicos no siempre es posible por requerir de técnicas y equipos avanzados.

Es en este marco en el que se encuadra la presente tesis doctoral, que pretende ahondar en la determinación de los parámetros de modelos de nanofiltración mediante ajuste de datos experimentales.

El objetivo principal de esta tesis es, por lo tanto, el desarrollo de estrategias que permitan, a partir del ajuste con datos experimentales, obtener los parámetros característicos de modelos de nanofiltración mediante ensayos poco costosos económica y temporalmente.

Más concretamente, este objetivo se particulariza para la membrana comercial ESNA1-LF2 cuyo comportamiento se pretende caracterizar experimentalmente con disoluciones iónicas sintéticas en el rango de concentración de las aguas salobres de baja salinidad y analizar la bondad de la simulación del mismo con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.

Para alcanzar este objetivo, se han fijado una serie de objetivos individuales, que pasan detallarse a continuación:

- ❖ Estudiar las propiedades permeoselectivas de la membrana mediante el análisis de resultados experimentales.
- ❖ Estudiar la influencia de los parámetros del modelo en las variables de respuesta del mismo, para poder fijar los esfuerzos necesarios en la determinación de cada uno de ellos.
- ❖ Desarrollar técnicas efectivas de aprovechamiento de datos experimentales para obtener los parámetros del modelo de nanofiltración utilizado.
- ❖ Comparar entre diferentes metodologías de obtención de parámetros del modelo, analizando el poder predictivo de los mismos.
- ❖ Evaluar los efectos del ensuciamiento de tipo orgánico en la membrana y conocer los cambios que se producen en los parámetros del modelo.

IV. Materiales y métodos

1. Planta piloto experimental

Los datos experimentales de la presente tesis han sido obtenidos en una planta piloto diseñada en el ISIRYM para la prueba de diferentes membranas, cuyas partes más destacadas se encuentran reflejadas en la Figura IV-1.

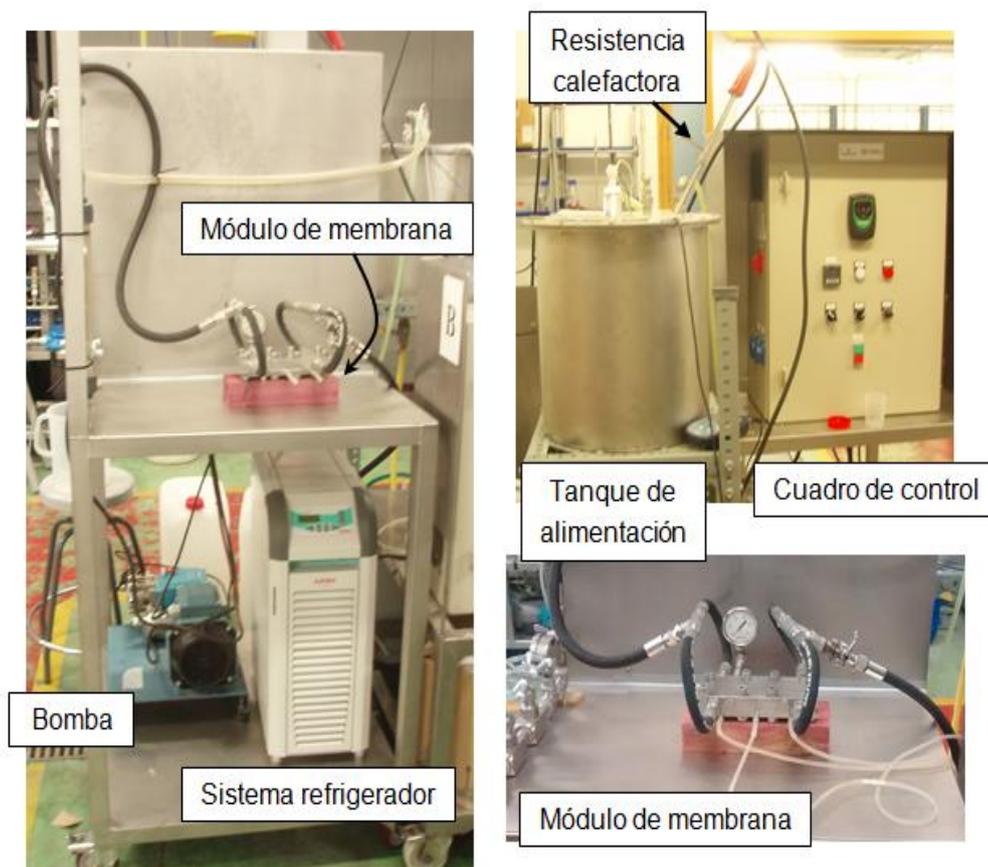


Figura IV-1. Planta piloto utilizada para realizar los ensayos experimentales.

Para facilitar la descripción de la planta, en la Figura IV-2 se muestra un diagrama de flujo de la misma con sus elementos individuales numerados. Así, la alimentación se añade a un tanque encamisado de acero inoxidable (1) de 30 L de

capacidad. Para poder controlar y mantener constante la temperatura en su interior, se dispone de un sistema refrigerador (2) y una resistencia calefactora (3). El equipo refrigerador se activa cuando la disolución aumenta su temperatura por encima de un valor fijado e impulsa, a través de la camisa del tanque, una disolución al 10 % de etilenglicol, que actúa como líquido refrigerante. Por otro lado, en los casos en los que es necesario calentar la alimentación, se utiliza la resistencia eléctrica cuyo funcionamiento está regulado por un controlador externo (4) que la activa o desactiva en función de la temperatura del tanque. El refrigerador y la resistencia son equipos autónomos entre sí y pueden funcionar a la vez o alternativamente según el caso. Además de por estos equipos, la temperatura del tanque es controlada en todo momento mediante una sonda digital de temperatura (5).

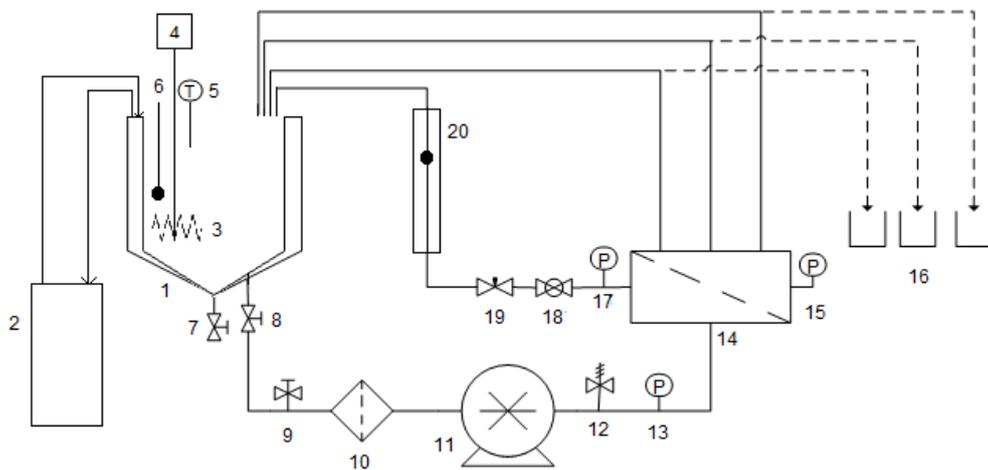


Figura IV-2. Esquema de la planta piloto utilizada para realizar los ensayos experimentales.

Para poder trabajar en continuo y, como medida de seguridad, también existe en el tanque una sonda de nivel (6) que hace que la instalación se pare en el momento en el que el líquido se encuentre por debajo de un determinado nivel.

El tanque de alimentación cuenta con dos salidas, reguladas por dos válvulas: una que permite vaciar el tanque en caso de cambio de alimentación o limpieza del mismo (7) y otra que alimenta al sistema en su funcionamiento normal (8).

A la salida del tanque se encuentra un filtro (10) de 10 μm para evitar el paso de cualquier partícula que pudiera alterar el funcionamiento de la bomba o dañar la

superficie de la membrana. El depósito del filtro es vaciado con cada cambio de alimentación por lo que, para hacer más fácil este proceso, se dispone de una válvula (9) a la entrada del mismo.

El líquido es impulsado por una bomba de desplazamiento positivo de pistón (11). Como medida de seguridad, se tiene una válvula de alivio de seguridad (12) que limita la presión máxima de trabajo a 25 bar. Por encima de esta presión, la válvula actúa, desviando el líquido hacia fuera del sistema. Esta salida se encuentra dirigida hacia el desagüe general.

Para el ensayo de las distintas membranas, se cuenta con recortes de las mismas introducidas en un módulo plano de membranas (14) diseñado en el grupo de investigación [1]. De este módulo salen cuatro corrientes diferentes: una de rechazo y tres de permeado. En condiciones normales, las cuatro corrientes son recirculadas al tanque de alimentación. Cuando se quiere medir el caudal de permeado se selecciona la línea del permeado deseada y se toma muestra de la misma en recipientes dispuestos a tal efecto (16).

La presión en el sistema se controla mediante tres manómetros analógicos: uno a la salida de la bomba (13), otro en el módulo de membranas (15) y otro en la corriente de rechazo (17). De esta manera, se puede fijar la presión deseada para la separación y, a su vez calcular la caída de presión debida al sistema y observar cualquier anomalía de trabajo. La presión en el sistema se ajusta mediante dos válvulas diferentes: con la primera (18), una válvula de bola, se ajusta inicialmente la presión deseada mientras que, con la segunda (19), de tipo aguja, se fija la presión de trabajo de manera más precisa.

El caudal en el circuito es regulado con el variador de frecuencia del cuadro regulador de la bomba y medido con la ayuda de un caudalímetro de tipo rotámetro (20).

En la Tabla IV-I se recogen las principales especificaciones de algunos de los elementos de la planta.

Tabla IV-I. Características de los principales componentes de la planta piloto.

Elemento	Características
Refrigerador (2)	JULABO FL 300 Sensor temperatura Pt100 Estabilidad: ± 0.5 °C Refrigerante R134a
Sonda de temperatura (5)	DELTA OHM HD 2307.0 RTD Sensor Pt100 Rango: -200 – 650 °C Sensibilidad: 0.1 °C
Bomba (11)	CAT PUMPS 5CP2120W Caudal máximo: 900 L/h Rango de presión: 7 – 175 bar Velocidad de giro: 950 rpm
Manómetros (13 y 17)	Rango: 0 - 60 kg/cm ² Sensibilidad: 0.5 kg/cm ²
Manómetro módulo (15)	Rango: 0 - 25 bar Sensibilidad: 0.25 bar
Caudalímetro (20)	Rango: 0 - 1000 L/h Sensibilidad: 10 L/h

1.1. Módulo de membrana

En la Figura IV-3 puede verse el interior del módulo en el que se han probado los distintos recortes de membrana. Está realizado en acero inoxidable y tiene capacidad para una membrana plana de 63 cm² de área. Las dimensiones del mismo son 20x8.5x3 cm. Se ha añadido una junta plástica alrededor de la membrana para asegurar la estanqueidad de la misma y cuenta con 8 tornillos para evitar fugas a las elevadas presiones de trabajo.

La membrana se coloca con la cara activa en la dirección por la que se alimenta el módulo y se colocan, a su vez, dos recortes de malla plástica como los que se pueden encontrar en los módulos comerciales de arrollamiento en espiral. La malla colocada en el lado de la alimentación, de mayor tamaño, funciona como promotor de turbulencia, evitando que se formen gradientes de concentración en la superficie de la membrana y favoreciendo la mezcla de la alimentación. Al otro lado de la membrana, se coloca una malla de grosor mucho más fino, que funciona como colector de

permeado, ayudando a que éste fluya en la misma dirección y pueda recogerse de manera más efectiva.

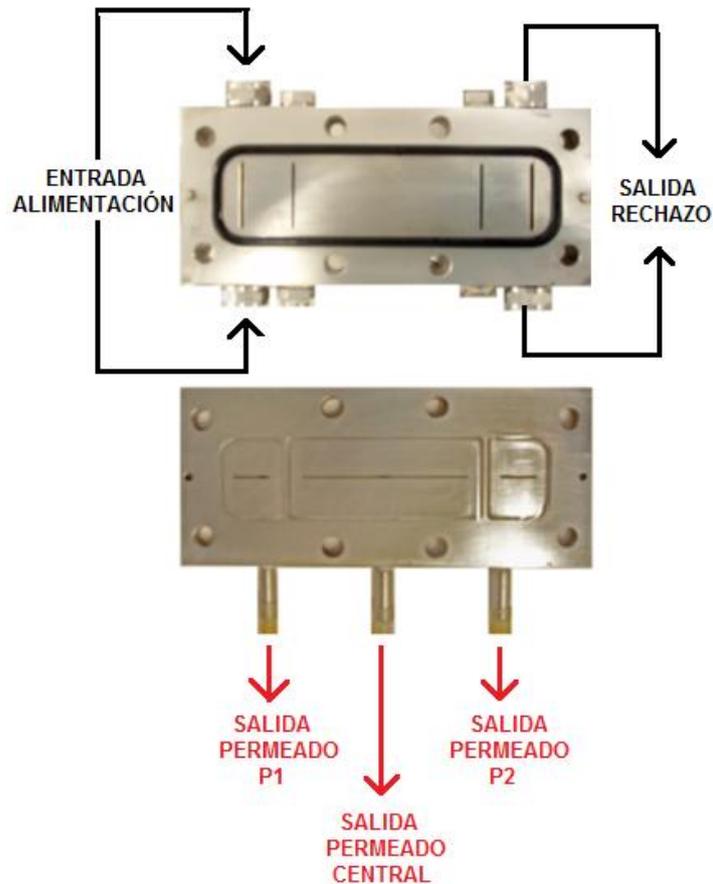


Figura IV-3. Interior del módulo de membrana utilizado.

El módulo está diseñado de tal manera que existen tres zonas diferenciadas en las que se recoge el permeado con lo que cada salida corresponde a un área diferente de la membrana (en la Figura IV-3: P1, P_{central} y P2). Este diseño tiene como objetivo que la medida del caudal de permeado en la zona central (la de interés) sea más estable, al no existir variaciones por la entrada o la salida de alimentación [1]. A su vez, se pueden estudiar las diferencias observadas con la densidad de flujo de permeado en la zona de alimentación (donde se espera una mayor turbulencia) y la

zona de salida. Así, las dos zonas más pequeñas corresponderían a un área de membrana de 11.6 cm^2 cada una, mientras que a la zona central le corresponden 37.8 cm^2 de membrana.

2. Membrana utilizada

La membrana seleccionada para los ensayos experimentales fue la ESNA1-LF2 comercializada por Hydranautics. Se trata de una membrana de nanofiltración de baja presión y clasificada como “de bajo ensuciamiento” lo que permitiría disminuir los costes de mantenimiento y limpieza.

Fabricada en poliamida, está diseñada para obtener un alto rechazo de compuestos orgánicos y es adecuada para el ablandamiento de aguas. Según el fabricante, el caudal de permeado esperado sería de $39.7 \text{ m}^3/\text{día}$ con un rechazo de sales mínimo del 83 % para un módulo de arrollamiento en espiral con un área activa de 37.1 m^2 . [2]

Las condiciones de operación no deben superar los $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ni los 41 bar de presión. El pH de la alimentación a tratar debe encontrarse, en condiciones de operación normales, en valores entre 2 y 10. El flujo a tratar no debe superar los $17 \text{ m}^3/\text{h}$.

La capacidad de resistir bien ante el ensuciamiento le viene conferida por su tratamiento superficial, el cual proporciona a la membrana cierta suavidad y homogeneidad y una carga superficial que, si bien es negativa, se encuentra en valores cercanos a cero. [3]

3. Modo normal de operación

Existen una serie de etapas básicas en el funcionamiento de la planta piloto que se repiten independientemente del tipo de ensayos experimentales realizados. Partiendo de la planta limpia y sin restos de disoluciones anteriores en el circuito, el proceso sería el siguiente:

- ❖ Se prepara la alimentación a introducir en el tanque. Al tratar con aguas sintéticas, se disuelve la cantidad necesaria de los distintos reactivos en agua desionizada y se llena el tanque hasta el volumen deseado.

- ❖ Se abre la válvula de conexión con el sistema y se asegura del correcto cebado del filtro de partículas para que no entre ninguna burbuja de aire a la bomba. La disminución del volumen del tanque producida por el volumen muerto del sistema se corrige adicionando alimentación hasta la marca de nivel inicial.
- ❖ Se toman medidas de pH, temperatura y conductividad de la alimentación preparada y se realizan las acciones necesarias para adecuar estos valores a los deseados. En el caso del pH, se utilizan disoluciones de NaOH y HCl 0.1 M para aumentar o disminuir, respectivamente su valor. En cuanto a la temperatura, se ponen en funcionamiento el sistema refrigerador o la resistencia calentadora, según el caso.
- ❖ Se acciona el interruptor principal para poner la planta en funcionamiento seleccionando la velocidad de giro necesaria para obtener el caudal deseado.
- ❖ Se cierra la válvula de bola hasta alcanzar una presión cercana a la deseada en el manómetro del módulo de membranas para, a continuación, ir cerrando la válvula de aguja hasta alcanzarla.
- ❖ Se toman medidas del tanque de alimentación y de las corrientes de permeado a lo largo del ensayo, controlando su temperatura, conductividad y pH. Se calculan los valores de rechazo conductimétrico y caudal de permeado para cada medida.
- ❖ Para asegurar la obtención del estado estacionario, se toman medidas hasta obtener diferencias menores del 1 % en medidas sucesivas tanto del rechazo observado como de la densidad de flujo de permeado, siendo este periodo de estabilización variable, en torno a 3-4 horas.
- ❖ Una vez alcanzado el estado estacionario, se recogen, por lo menos, una muestra de la alimentación y una del permeado para poder realizar análisis posteriores. Estas muestras son conservadas en nevera para que sus propiedades no se vean alteradas.
- ❖ Una vez finalizado el proceso, se pueden cambiar las condiciones de operación y repetir las etapas anteriores.

Cuando se requiere cambiar la disolución del sistema, deberá vaciarse el tanque de alimentación y, con la corriente de rechazo dirigida hacia el desagüe general, introducir agua osmotizada en el tanque y poner en marcha la instalación a una

velocidad de flujo elevada (500 - 600 L/h) hasta que la conductividad de la corriente de salida iguale a la del agua utilizada. A continuación, se vacía el tanque de nuevo, así como el depósito del filtro de partículas, y se puede proceder a su llenado con una nueva alimentación.

3.1. Seguimiento del proceso

Para poder evaluar la evolución del ensayo, conocer la eficacia del proceso en todo momento y establecer cuándo se ha alcanzado el estado estacionario, se deben calcular la densidad de flujo de permeado y el rechazo observado en cada medida.

El cálculo del caudal de permeado se realiza mediante diferencia de pesada de un recipiente vacío y del mismo recipiente con el permeado recogido durante un determinado tiempo, que ha sido cronometrado. La densidad de flujo de permeado siempre se expresará para una temperatura de referencia de 25 °C, por lo que los valores obtenidos experimentalmente deben de ser corregidos debido a posibles fluctuaciones en la temperatura del tanque, mediante una ecuación de corrección de temperatura (IV-1); donde $J_{p \text{ exp}}$ es la densidad de flujo de permeado determinada experimentalmente. Esta ecuación ha sido obtenida del fabricante de la membrana [4] y es válida para membranas compuestas.

$$J_{p_{corr}}^{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = J_{p \text{ exp}} \cdot e^{\left(2700 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)} \quad (\text{IV-1})$$

Para conocer la evolución del rechazo durante el ensayo, se realizan medidas de conductividad tanto de la alimentación como de las corrientes de permeado. Mediante estas medidas se puede calcular el rechazo total con la ecuación (IV-2) donde Λ_p y Λ_a simbolizan las medidas de conductividad del permeado y la alimentación, respectivamente.

$$R_{obs \text{ exp}} = \left(1 - \frac{\Lambda_p}{\Lambda_a}\right) \cdot 100 \quad (\text{IV-2})$$

4. Ensayos previos para la determinación de condiciones de operación

Las variables que intervienen en el proceso de separación de membranas y que pueden manipularse en el equipo experimental descrito anteriormente son:

- ❖ Composición y concentración de la alimentación
- ❖ Temperatura
- ❖ pH
- ❖ Presión
- ❖ Caudal de alimentación

Si no se especifica lo contrario, el pH se mantuvo en un rango de 5.8 - 6.2 y la temperatura en un valor de 25 °C. El valor óptimo de caudal de alimentación se obtuvo mediante un análisis del fenómeno de polarización de la concentración (apartado 4.2), fijándose un valor de 300 L/h en todos los ensayos de la tesis.

Para poder preparar alimentaciones de concentraciones deseadas, se necesitó determinar el volumen total de la planta. A continuación, pasan a detallarse los procedimientos para determinar tanto este dato como la velocidad de flujo óptima en la planta.

4.1. Determinación del volumen total de la planta piloto

Para preparar las alimentaciones a tratar, se tuvo en cuenta, no sólo el volumen del tanque de alimentación, si no el volumen total de la instalación, por lo que fue necesario determinar el volumen muerto de la misma formado por las distintas conducciones del sistema, el filtro, la bomba...

Para ello, se cebó el sistema, se añadió al tanque un volumen de agua desionizada conocido ($V_t = 20$ L) y se puso la planta en funcionamiento. Se midió la conductividad del tanque (Λ_0) y, acto seguido, se añadieron 16 g de NaCl ($M_{añadida}$) al tanque de alimentación. A continuación, con la corriente de rechazo recirculada al tanque de alimentación, se puso en funcionamiento la bomba durante el tiempo necesario para que se homogeneizase la concentración de la disolución en todo el sistema. Pasado este tiempo, se midió la conductividad del tanque de alimentación de nuevo (Λ_f).

Se realizó una recta de calibración con medidas conductimétricas para distintas concentraciones de NaCl, para poder conocer la concentración en el sistema con las medidas tomadas inicial y finalmente (C_0 y C_f). La diferencia observada entre ambas

medidas es debida a la adición de la sal, por lo que, mediante un sencillo balance de materia, que puede verse desglosado en las ecuaciones (IV-3) a (IV-4), se puede obtener el volumen total (V_T), y por lo tanto el volumen muerto (V_m) de la instalación. En la Tabla IV-II se recogen los valores obtenidos.

$$V_T \cdot C_0 + M_{añadida} = V_T \cdot C_f \quad (IV-3)$$

$$V_T = V_t + V_m \quad (IV-4)$$

Tabla IV-II. Valores obtenidos en el cálculo del volumen total de la planta piloto.

Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Concentración (ppm)
$\Lambda_0 = 98.5$	$C_0 = 21.96$
$\Lambda_f = 1465$	$C_f = 711.17$

A partir de los datos indicados se determinó que el volumen muerto de la instalación es de 3.3 L. Este volumen deberá ser sumado al volumen de disolución a preparar para obtener la concentración de sales en el sistema deseada. En los ensayos de la presente tesis, se trabajó con un volumen constante en el tanque de 20 L, por lo que para realizar los ensayos de las concentraciones deseadas se pesarán las cantidades de sales correspondientes a un volumen total de 23.3 L.

4.2. Selección de la velocidad de flujo óptima

Para minimizar lo más posible los efectos de la polarización de concentración en las cercanías de la membrana se buscó un flujo de trabajo adecuado que aumentase la turbulencia en esa zona, promoviendo la homogeneización de la concentración. De esta manera, la diferencia entre la concentración en el seno de la disolución y la concentración en la superficie de la membrana será minimizada y el rechazo observado experimentalmente se podrá igualar al rechazo intrínseco.

Combinando las ecuaciones (II.5) y (II.7) del apartado 1 del Capítulo II, para una alimentación dada (con densidad, viscosidad y difusividad conocidas) y un módulo de membranas con una geometría conocida, se llega a una ecuación empírica (IV-5) que permite calcular el rechazo intrínseco que está teniendo lugar a partir de los datos de rechazo observado a distintas velocidades de flujo.

$$\ln\left(\frac{1}{R_{obs}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{R_{int}} - 1\right) + B \frac{J_v}{v^n} \quad (IV-5)$$

Según estas ecuaciones y siguiendo el método de variación de la velocidad [5], se varió el caudal de alimentación al módulo de membrana para una alimentación con una concentración iónica determinada y se obtuvieron datos de densidad de flujo de permeado y rechazo experimental para cada una de las velocidades de flujo ensayadas.

Una vez obtenidos estos datos, se ajustaron a la ecuación de la recta (IV-5) para poder obtener tanto los parámetros de ajuste B y n como los valores de rechazo intrínseco para dichos ensayos.

Se realizaron dos tipos de ensayos, con y sin promotor de turbulencia en el módulo de la membrana. En todos los casos, se ha trabajado con disoluciones de NaCl y una presión de 5 bar. Cuando no se utilizó el promotor de turbulencia se probaron distintas concentraciones de alimentación: 300, 600, 1500 y 2400 ppm; mientras que en los experimentos con promotor de turbulencia se fijó una concentración única de 600 ppm. Los caudales de alimentación probados fueron, en ambos tipos de ensayos, de 200, 240, 300, 400, 500 y 600 L/h, que corresponden a velocidades de 1.4, 1.7, 2.0, 2.8, 3.5 y 4.2 m/s.

Para el caso sin promotor de turbulencia, el parámetro B , que incluye las propiedades de la disolución, se ajustó para cada una de las concentraciones ensayadas. El ajuste a la ecuación (IV-5) se realizó forzando un valor del parámetro n común para todas las experiencias. Para ello, se ha definido un coeficiente de correlación global como la suma de los coeficientes de correlación y se ha buscado un valor de n que lo maximice, mediante la herramienta *Solver* de *Microsoft Excel*.

En la Figura IV-4 se observan los ajustes realizados mientras que en la Tabla IV-III se recogen los parámetros de ajuste y los valores de rechazo intrínseco obtenidos. Se observa que los valores de rechazo intrínseco y rechazo calculado se igualan para las velocidades superiores o iguales a 3.5 m/s que corresponden a un flujo mayor que 500 L/h. Para estas condiciones, podría decirse que el efecto de polarización de la concentración ha sido neutralizado para las alimentaciones ensayadas.

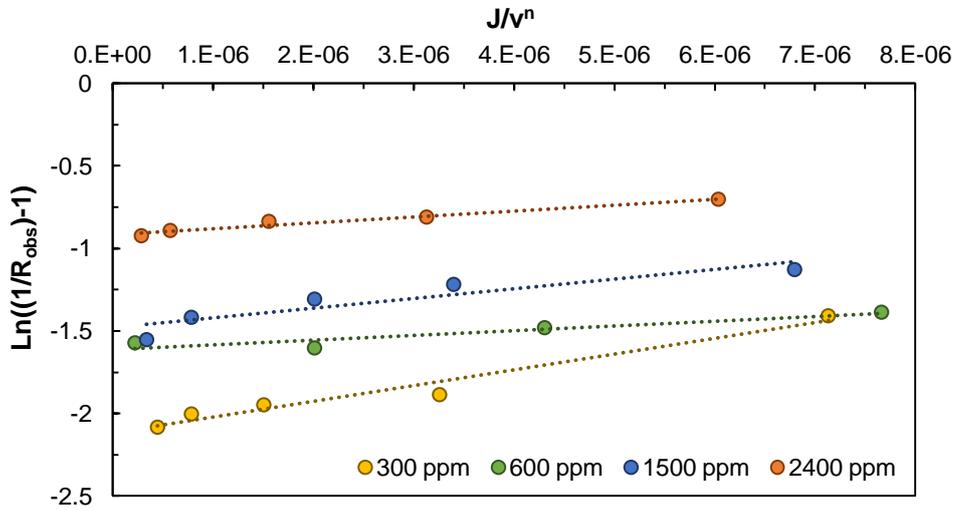


Figura IV-4. Ajuste de los resultados experimentales con distintas concentraciones de NaCl sin promotor de turbulencia para obtener datos de rechazo intrínseco.

Tabla IV-III. Resultados experimentales y parámetros de ajuste obtenidos al trabajar sin promotor de turbulencia.

NaCl (ppm)	v (m/s)	J ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$R_{\text{observado}}$	n	B	R^2	$R_{\text{intrínseco}}$
300	4.2	$5.12 \cdot 10^{-5}$	0.89	3.3	95237	0.97	0.89
	3.5	$4.91 \cdot 10^{-5}$	0.88				
	2.8	$4.49 \cdot 10^{-5}$	0.88				
	2.0	$3.73 \cdot 10^{-5}$	0.87				
	1.4	$2.12 \cdot 10^{-5}$	0.80				
600	4.2	$2.68 \cdot 10^{-5}$	0.83		28426	0.87	0.83
	2.0	$2.31 \cdot 10^{-5}$	0.83				
	1.7	$2.35 \cdot 10^{-5}$	0.82				
	1.4	$2.28 \cdot 10^{-5}$	0.80				
1500	3.5	$2.11 \cdot 10^{-5}$	0.83		58677	0.84	0.82
	2.8	$2.34 \cdot 10^{-5}$	0.81				
	2.0	$2.31 \cdot 10^{-5}$	0.79				
	1.7	$1.86 \cdot 10^{-5}$	0.77				
	1.4	$2.02 \cdot 10^{-5}$	0.76				
2400	3.5	$1.78 \cdot 10^{-5}$	0.72		35651	0.97	0.71
	2.8	$1.71 \cdot 10^{-5}$	0.71				
	2.0	$1.78 \cdot 10^{-5}$	0.70				
	1.7	$1.71 \cdot 10^{-5}$	0.69				
	1.4	$1.80 \cdot 10^{-5}$	0.67				

Para disminuir el caudal de trabajo necesario y, por lo tanto, la pérdida de carga ocasionada en la planta, se barajó la incorporación de un promotor de turbulencia en el módulo de membrana. Dicho promotor consiste en una rejilla polimérica entre la superficie de la membrana y la entrada de alimentación consigue aumentar el nivel de mezcla de la misma.

El resumen de los resultados obtenidos en este caso puede verse en la Tabla IV-IV mientras que el ajuste obtenido con los datos experimentales se muestra en la Figura IV-5. Se ha realizado un ajuste independiente en este caso, sin forzar que el valor del parámetro n fuera el mismo que en los casos anteriores. Se observa que para todas las velocidades de flujo estudiadas, el rechazo observado es igual al rechazo intrínseco de la membrana para la concentración de alimentación, no observándose el fenómeno de polarización de la concentración. De esta manera, al colocar el promotor de turbulencia, se ha conseguido reducir la velocidad de flujo necesaria para anular los efectos de la polarización de la concentración para esa alimentación concreta.

Tabla IV-IV. Resultados experimentales y parámetros de ajuste obtenidos con promotor de turbulencia.

NaCl (ppm)	v (m/s)	J ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)	$R_{obs.}$	n	B	R^2	$R_{int.}$
600	3.5	$4.90 \cdot 10^{-05}$	0.91	3.8	-66659	0.99	0.91
	2.8	$2.14 \cdot 10^{-05}$	0.91				
	2.1	$1.63 \cdot 10^{-05}$	0.92				
	1.8	$2.14 \cdot 10^{-05}$	0.92				
	1.4	$1.86 \cdot 10^{-05}$	0.93				

Se ha escogido, por lo tanto, como un valor intermedio, un caudal de 300 L/h para el trabajo en la planta, que no incrementará demasiado la caída de presión en el sistema. Además de trabajar siempre con promotor de turbulencia, este caudal será una constante en todos los ensayos que no requieran medir la influencia del mismo en los resultados. Cabe reseñar, de todas formas, que no se puede asegurar que el fenómeno de polarización de concentración no suceda en ningún caso al trabajar con ese caudal puesto que el comportamiento será distinto según la composición de la

alimentación ya que hay que tener en cuenta las distintas interacciones entre iones en disoluciones multiiónicas [6].

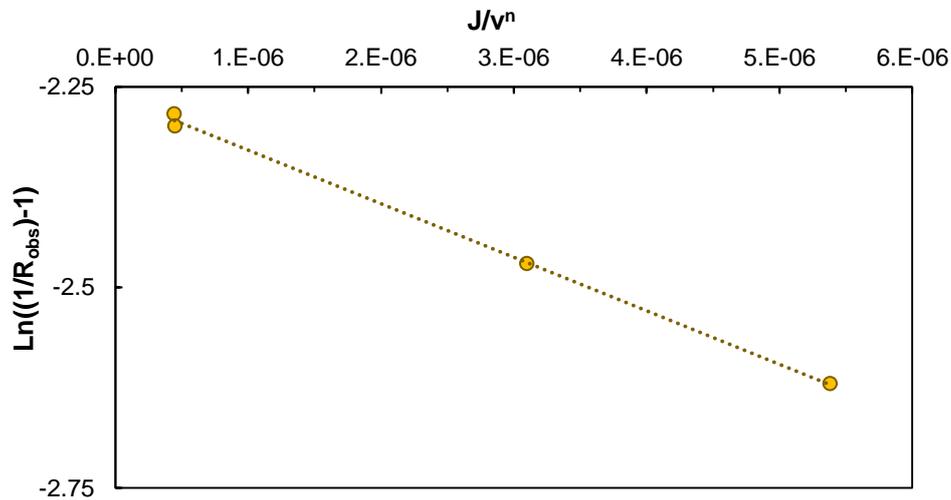


Figura IV-5. Ajuste de los resultados experimentales con promotor de turbulencia.

5. Puesta en marcha y mantenimiento de la planta

Cada vez que se empieza una serie de experimentos, se cambia el recorte de membrana por uno nuevo y se procede a la compactación de la misma. Para ello, se coloca en el módulo de membranas, se añade agua desionizada al tanque de alimentación y se pone en funcionamiento la planta a presiones entre 10-14 bar durante el tiempo necesario para que la densidad de flujo de permeado sea estable.

Cada nuevo recorte de membrana debe de ser caracterizado en términos de permeabilidad al agua y rechazo de sales por si hubiera que rechazar el mismo por no estar dentro del rango de operación marcado por el fabricante de la membrana.

Para obtener la permeabilidad al agua de la membrana, se alimenta la planta con agua desionizada y se mide la densidad de flujo de permeado para, como mínimo, tres presiones distintas.

Según la ecuación (I-2), la permeabilidad al agua de la membrana se corresponde con la pendiente de la recta que representa la relación entre densidad de flujo de permeado y presión aplicada.

Para caracterizar la membrana en cuanto al rechazo de sales, se lleva a cabo el ensayo estándar definido por el fabricante de la misma. Se utiliza una disolución de 500 ppm de NaCl a una presión de 5.2 bar.

Si el mismo recorte se utilizó durante un largo período de tiempo, se repitieron estas experiencias periódicamente por si la eficacia de la membrana se viera disminuida. En los casos en los que esto ocurrió, se llevaron a cabo las limpiezas indicadas por el fabricante [7] según la variación observada en el rendimiento de la membrana. En el caso de que el problema persistiera, el recorte de membrana fue sustituido por uno nuevo.

En el caso de paradas de funcionamiento de la planta, se utilizó un biocida para evitar el ensuciamiento biológico que pudiera desarrollarse. Se trata de un producto comercializado por Genesys, compuesto por dibromoacetnitrilo (C_2HBr_2N) (< 3 %), DBNPA ($C_3H_2Br_2N_2O$) (20 %), polietilenglicol ($C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$) (40-60 %) y bromuro de sodio (NaBr) (< 4 %). Se dispone de una disolución preparada en concentración de 1 g/L y se dosifica en el tanque de alimentación para alcanzar una concentración en el mismo de 1.5 mg/L [8].

6. Métodos analíticos

6.1. Conductividad

La conductividad de una disolución proporciona un conocimiento de la cantidad de iones disueltos en agua. Conociendo la conductividad de las corrientes de alimentación y permeado podemos conocer el rechazo total obtenido con la membrana. Ésta se midió con un conductímetro de sobremesa de la marca CRISOM, modelo GLP 32, que permite la medida tanto en continuo como por estabilidad. Está equipado con una sonda de conductividad como y una de temperatura, lo que permite obtener las medidas para una temperatura de referencia.

La sonda de conductividad utilizada fue la 52-95 que, con una constante de celda de 0.1 cm^{-1} , está indicada para medir conductividades muy bajas. Su escala de medida va de $0.1 \text{ }\mu\text{S/cm}$ a 10 mS/cm . La sonda de temperatura es la 55-31 de compensación automática que permite un rango de medida de -20 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de referencia escogida fue $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El error cometido en la medida de la conductividad es menor del 0.5 % tanto para la conductividad como para la temperatura, consiguiendo una reproducibilidad

de ± 0.1 % para la conductividad y ± 0.1 °C para la temperatura, según especificaciones del fabricante.

Todas las medidas se tomaron con agitación magnética de las muestras.

6.2. pH

El pH de una disolución es la medida de la acidez o alcalinidad de la misma y se debe controlar puesto que la membrana tiene un rango de pH operativo y su funcionamiento se ve afectado por él. Se midió con un pH-metro de sobremesa de la marca CRISOM, modelo GLP 21, que permite la medida en continuo, por estabilidad y por tiempo.

El electrodo utilizado fue el 52 02 indicado para uso general. Su escala de medida va de 0 a 12.

El error cometido en la medida de la conductividad es menor de 0.02 pH, consiguiendo una reproducibilidad de ± 0.01 pH, según especificaciones del fabricante.

Todas las medidas se tomaron con agitación magnética de las muestras.

6.3. Concentración de iones

Si bien la medida de conductividad permite calcular el rechazo observado total durante la evolución de los ensayos experimentales, para calcular el rechazo de cada uno de los iones se debe conocer su concentración individual, por lo que debe realizarse una separación previa.

La cromatografía iónica se basa en la distinta interacción de los iones con una fase móvil y una estacionaria (columna) lo que permite su separación y posterior cuantificación. En la Figura IV-6 se puede ver un esquema de su funcionamiento. Así, la muestra es introducida junto con la fase móvil en la columna, a la salida de la cual se encuentra un detector cuya medida es registrada de forma continua por un ordenador obteniendo gráficos que recogen la intensidad de medida a lo largo del tiempo (cromatogramas). En ellos, cada pico corresponde a un ion diferente que, para unas condiciones y equipo determinado, tienen un tiempo de salida característico. Bien mediante la altura o el área bajo el pico correspondiente se puede determinar la concentración de cada ion en la muestra.

En los análisis realizados en la tesis, se ha utilizado un cromatógrafo de la marca Metrohm, modelo 790 personal IC, con posibilidad de trabajar tanto con

sistema catiónico como aniónico. Está equipado con un detector de conductividad con una constante de celda de 17 cm^{-1} que permite realizar medidas en un rango de 0 a $1000 \mu\text{S/cm}$ con un error máximo de $\pm 10 \mu\text{S/cm}$.

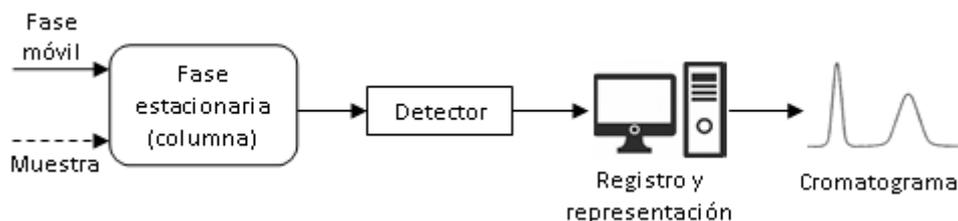


Figura IV-6. Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo iónico.

El bucle de muestra utilizado tiene una capacidad de $20 \mu\text{L}$. Las muestras son introducidas de forma manual mediante una jeringuilla previo paso por un filtro de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ para eliminar posibles partículas presentes en la misma y por otro para la eliminación de compuestos orgánicos, en el caso de que éstos se encontrasen presentes. La muestra y la fase móvil son propulsadas con una bomba de alta presión con un rango de trabajo de 0 a 250 bar y un caudal de 0.2 a 2.5 mL/min .

En la determinación de aniones se utilizó una columna Metrosep A Supp 5 rellena de alcohol polivinílico con grupos amonio cuaternarios, calibrada para la cuantificación de los aniones F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} . El eluente utilizado, es una disolución de Na_2CO_3 3.2 mM y NaHCO_3 1.0 mM en agua de calidad adecuada para análisis y es bombeado a una velocidad de 0.7 mL/min .

En el sistema aniónico se utiliza un módulo de supresión química para eliminar la conductividad de fondo y poder tener mayor sensibilidad en la medida. Para ello, mediante una bomba peristáltica se hace circular alternativamente agua y una disolución de ácido sulfúrico 50 mM a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min hacia el detector.

La determinación de cationes se llevó a cabo con una columna Metrosep C2 150 rellena de gel de sílice con grupos carboxílicos como puntos activos, indicada para la separación de cationes comunes como Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . La fase móvil utilizada en este caso es una disolución de ácido L+ tartárico 4 mM y de ácido dipicolínico 1 mM, que se bombea al sistema a una velocidad de 1 mL/min . En este caso no es necesario el módulo supresor.

En ambos sistemas, las fases móviles son previamente tratadas con un filtro de acetato de celulosa de 0.45 μm para evitar que entren al sistema pequeñas partículas que pudieran deteriorarlo.

6.4. Concentración de hidratos de carbono

Para cuantificar la concentración de carbohidratos: glucosa, maltosa y alginato de sodio, se utilizó el método descrito en [9]. Se trata de un método colorimétrico basado en la reacción selectiva de los azúcares con disoluciones ácidas de fenol. El ácido hidroliza los polisacáridos en monosacáridos y deshidrata estos últimos, permitiendo la formación de furfural y sus derivados. Estos compuestos reaccionan con el fenol formando compuestos coloreados. La intensidad de este color, medida con un espectrofotómetro, será proporcional al producto formado y, por lo tanto, a la cantidad de azúcar presente en la muestra.

El procedimiento completo se indica a continuación:

- ❖ Se dispone 1 mL de muestra en un tubo de ensayo.
- ❖ Se añaden 2 mL de una disolución de fenol al 5 % en peso.
- ❖ Rápidamente, se añaden 5 mL de ácido sulfúrico al 96.5 %.
- ❖ Se deja reposar la mezcla durante 10 min.
- ❖ Se agita el tubo de ensayo con la ayuda de un vórtex.
- ❖ Se deja reposar durante 20 minutos en un baño agitado a 25 °C.
- ❖ Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 490 nm.
- ❖ Se calcula la concentración del carbohidrato correspondiente mediante rectas de calibrado realizadas previamente con disoluciones de concentración conocida.

El equipo utilizado para realizar las medidas es un espectrofotómetro UV-Visible modelo HP 8453.

6.5. Concentración de ácido húmico

La determinación de ácido húmico se realizó mediante medidas directas de absorbancia a 254 nm [10] en el espectrofotómetro modelo HP 8453. Se utilizaron cubetas de cuarzo para poder medir en el rango ultravioleta. El cálculo de la concentración de las muestras se realizó mediante una calibración previa con disoluciones de ácido húmico de concentración conocida.

7. Reactivos utilizados

Para la preparación de las disoluciones de sales ensayadas en la planta de nanofiltración, se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro de sodio (NaCl), nitrato de sodio (NaNO_3), sulfato de sodio anhidro y decahidratado (Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Salvo este último, comercializado por VWR, el resto de reactivos son de la marca PanReac de calidad PRS o PRS-CODEX.

En los ensayos de ensuciamiento llevados a cabo se utilizaron disoluciones de ácido húmico y alginato de sodio, ambos reactivos comerciales suministrados por Sigma-Aldrich con una calidad de grado técnico.

La nanofiltración de solutos neutros fue llevada a cabo con glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y maltosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) de la marca PanReac con calidad PA-ACS.

El pH de las distintas alimentaciones fue regulado con disoluciones 0.1M preparadas a partir de hidróxido de sodio (NaOH) de calidad QP en forma de lentejas y de disoluciones de ácido clorhídrico (HCl) de calidad QP al 37 %, ambos comercializados por PanReac.

Para realizar los análisis de concentración mediante cromatografía iónica se utilizó carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), ácido dipicolínico ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$) y L+ ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) todos de la marca PanReac y de grado PA-ACS. Para realizar el calibrado del equipo, se utilizan patrones comerciales con disoluciones multianiónicas (Merck 1000 ppm) y catiónicas (PanReac 100 ppm).

Para determinar las concentraciones de hidrocarburos, se prepararon disoluciones de fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) de la marca PanReac y se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 96 % comercializado por PanReac en calidad grado técnico.

Se ha utilizado agua de tres calidades distintas: agua osmotizada, desionizada y agua para análisis en calidad ACS. Las dos primeras se producen en el laboratorio a partir del agua de red. Tras pretratamientos para eliminar las partículas, el cloro libre y la cal del agua de red, se hace pasar por una membrana de ósmosis inversa, obteniéndose así el agua osmotizada. Si se quiere una mayor pureza (agua desionizada), se continúa el proceso haciendo pasar dicha corriente por una resina de intercambio iónico. El agua así obtenida tiene una conductividad por debajo de los $5 \mu\text{S}/\text{cm}$. El agua de calidad ACS es suministrada por la marca PanReac y se utiliza únicamente para análisis. El agua de menor calidad (osmotizada) se utiliza para

limpiar la planta mientras que el agua desionizada se utiliza para preparar las distintas alimentaciones del sistema.

8. Programa de cálculo

Para la aplicación del modelo DSPM-DE se utilizó un código implementado en MATLAB desarrollado por los directores de la tesis. Este programa tiene dos modos de operación distintos: el de cálculo y el de ajuste que permiten, respectivamente, realizar simulaciones para un sistema de nanofiltración concreto u obtener los parámetros característicos de una membrana para una serie de datos experimentales.

Al realizar predicciones sobre un sistema de nanofiltración concreta, deben introducirse valores de los parámetros que caracterizan la membrana (radio de poro, espesor efectivo, constante dieléctrica en el poro y parámetros de carga); las condiciones de operación y la composición de la alimentación. Se obtienen, gracias a la base de datos de propiedades de los distintos iones con la que cuenta el programa, datos de composición y caudal para el permeado. Existe la posibilidad de obtener la presión necesaria para obtener una densidad de flujo de permeado determinada. En este modo se pueden tener en cuenta los fenómenos de polarización de la concentración si se introducen valores estimados de longitud de la capa límite.

En el modo de ajuste, además de definir la alimentación y las condiciones de operación, se deben introducir datos de densidad de flujo de permeado y composición del mismo así como unos valores de partida para los parámetros del modelo. Se utiliza un algoritmo genético para obtener una optimización global de los parámetros seguida por una optimización local mediante métodos de gradiente. Se deben especificar también las condiciones de cálculo del algoritmo genético: número de generaciones, tamaño de población, fracción mutada y fracción seleccionada.

9. Bibliografía

- [1] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, Design of a flat membrane module for fouling and permselectivity studies, in: COMSOL Conference 2010 Paris, 2010 1–7.
- [2] Hydranautics, ESNA1-LF2-LD (Hoja de especificaciones), (2011).
- [3] C. Bartels, M. Wilf, W. Casey, J. Campbell, New generation of low fouling nanofiltration membranes, *Desalination* 221 (2008) 158–167.
- [4] Hydranautics, What Is Membrane Performance Normalization ?, 2001.
- [5] S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: influence of the filtrated solution and operating conditions, *Water Research* 47 (2013) 2260–72.
- [6] V. Geraldes, M.D. Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *Journal of Membrane Science* 300 (2007) 20–27.
- [7] Hydranautics, Foulants and cleaning procedures for composite polyamide RO membrane elements (ESPA, ESNA, CPA, LFC, NANO and SWC) (TSB107.21), 2011.
- [8] Hydranautics, Biocides for disinfection and storage of Hydranautics membrane elements (TSB110.09), 2010.
- [9] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry* 28 (1956) 350–356.
- [10] A. Rodrigues, A. Brito, P. Janknecht, M.F. Proença, R. Nogueira, Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration., *Journal of Environmental Monitoring* 11 (2009) 377–382.

V. Estudio experimental de las propiedades permeoselectivas de la membrana

1. Introducción

La complejidad asociada al transporte de las especies iónicas a través de las membranas de nanofiltración hace que no sea posible generalizar sobre los efectos de las distintas variables en el comportamiento de la membrana y que sea necesario caracterizar cada membrana de manera individual, bien a través del conocimiento de sus propiedades superficiales y estructurales, bien a través de datos experimentales de su comportamiento frente a distintas alimentaciones.

A la hora de caracterizar una membrana de manera experimental se requiere información del caudal de permeado y del rechazo de diferentes iones. Son muchas las variables que influyen en los mecanismos de separación que tienen lugar en la membrana y cuyo efecto en los resultados experimentales debe de ser estudiado. Entre ellos se encuentran, por un lado, condiciones operativas como presión, temperatura y velocidad de flujo y, por otro, características de la alimentación a tratar, como concentración, composición y pH.

El experimento más sencillo para obtener información de una membrana de nanofiltración es la determinación de su permeabilidad al agua, que ofrece cierta información sobre la estructura más cerrada o más abierta de la misma, con un tamaño de poro menor o mayor.

En el caso del estudio del rechazo, es habitual el uso de disoluciones monosalinas para caracterizar una membrana [1–5]. La utilización de sales formadas por iones con distinta valencia ofrece información sobre la carga de la membrana, al ser el efecto Donnan el mecanismo que, generalmente, domina el transporte de iones a través de la membrana en estos casos. Así, los coiones (iones con mismo signo que la carga superficial de la membrana) serán repelidos por la misma y, conociendo el orden de rechazo de sales en función de la valencia del catión y el anión, puede conocerse el signo de la carga de la membrana.

No obstante, si se desea caracterizar la selectividad iónica de una membrana de manera general y no para una alimentación en concreto, no basta con obtener datos de rechazo iónico para disoluciones monosalinas puesto que, como ha sido ampliamente documentado, el rechazo de un ión depende del resto de iones presentes en la alimentación, al existir interacciones entre ellos [6–11]. Por ello, es habitual estudiar la selectividad iónica de las membranas de nanofiltración frente a disoluciones salinas de complejidad creciente, para conocer la interacción entre iones

en distintos entornos y poder predecir el comportamiento de las membranas frente a distintas alimentaciones [12–15]. En estos casos, el efecto de la carga se vuelve más pronunciado, pudiendo llegar a obtener rechazos negativos para el coion de menor valencia [16].

En las aguas naturales, los iones se encuentran en diferentes rangos de concentración, por lo que es interesante estudiar el comportamiento de la membrana tanto frente a los iones mayoritarios como frente a los que se encuentran en una menor proporción en la alimentación. De esta manera, se puede conocer el nivel de concentración por encima del cual el rechazo de un ion empieza a ser influido por la presencia de otro.

Con todo lo descrito anteriormente, el objetivo de este capítulo es estudiar las propiedades permeoselectivas de la membrana comercial ESNA1-LF2, tanto en términos de permeabilidad como de rechazo frente a disoluciones iónicas de diferente complejidad y diferentes condiciones de operación, para poder estimar algunas de las propiedades de la membrana y conocer los mecanismos de separación más influyentes que tienen lugar en cada caso.

2. Metodología

2.1. Ensayos de permeabilidad al agua

Cada recorte de membrana utilizado en los ensayos experimentales fue caracterizado mediante la determinación de su permeabilidad al agua siguiendo la metodología descrita en el apartado 5 del Capítulo IV.

2.2. Ensayos con disoluciones monosalinas

Se seleccionaron Ca^{2+} , Na^+ y Mg^{2+} como cationes y Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} como aniones, utilizando 8 de las 9 sales formadas por los mismos para la realización de ensayos de nanofiltración: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 . Se ha evitado el uso de CaSO_4 por su bajo producto de solubilidad, que haría que se formasen depósitos de sal en la planta. Con una constante de equilibrio de $4.93 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [17], la concentración máxima de CaSO_4 en la alimentación podría ser de 955 mg/L, lo que limita mucho el rango de estudio, tomándose la decisión de no incluir dicha sal en el estudio.

A la hora de realizar los ensayos con disoluciones monosalinas, se estudiaron 5 niveles de concentración: 10, 25, 40, 55 y 70 mEq/L. Las concentraciones de cada ion en la alimentación se recogen en la Tabla V-I.

Tabla V-I. Concentración de los iones en las alimentaciones con disoluciones monosalinas.

	$C_{A,T}$ (mEq/L)				
	10	25	40	55	70
$C_{A,Ca^{2+}}$ (ppm)	200.39	500.98	801.56	1102.15	1402.73
$C_{A,Mg^{2+}}$ (ppm)	121.53	303.81	486.10	668.39	850.68
C_{A,Na^+} (ppm)	229.90	574.75	919.60	1264.45	1609.30
C_{A,Cl^-} (ppm)	354.50	886.25	1418.00	1949.75	2418.50
C_{A,NO_3^-} (ppm)	620.00	1550.00	2480.00	3410.00	4340.00
$C_{A,SO_4^{2-}}$ (ppm)	480.30	1200.75	1921.20	2641.65	3362.10

Se utilizaron dos niveles de presión efectiva: 5 y 10 bar, dentro de los rangos habituales en la nanofiltración de aguas salobres. Para el cálculo de la presión a aplicar para obtener la presión efectiva deseada se utilizaron las ecuaciones (II.26) y (II.27).

Con 8 alimentaciones, 5 concentraciones y 2 niveles de presión, se realizaron un total de 80 ensayos con disoluciones monosalinas.

Para la realización de los ensayos con disoluciones monosalinas se utilizaron dos recortes de membrana, reseñados como recorte 4 y 5. Con el recorte 4 se realizaron los ensayos con $CaCl_2$, $NaCl$, $NaNO_3$, $CaNO_3$ y Na_2SO_4 mientras que con el recorte 5 se realizaron los ensayos con $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ y $MgSO_4$.

2.3. Ensayos con mezclas de tres iones

Se han utilizado mezclas compuestas por dos disoluciones monosalinas con, o bien un catión o un anión común, seleccionadas de entre las estudiadas con anterioridad salvo las sales de calcio, al no haber sido probadas con todos los aniones. Las alimentaciones, por lo tanto, fueron los sistemas: $Na^+Cl^-NO_3^-$, $Na^+Cl^-SO_4^{2-}$, $Na^+NO_3^-SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}Cl^-NO_3^-$, $Mg^{2+}NO_3^-SO_4^{2-}$, $Na^+Mg^{2+}Cl^-$, $Na^+Mg^{2+}NO_3^-$ y $Na^+Mg^{2+}SO_4^{2-}$.

Se escogieron dos de los 5 niveles de concentración probados: 40 y 70 mEq/L y los dos niveles de presión efectiva ensayados con las disoluciones monosalinas: 5 y

10 bar. En cuanto a la composición, se ensayaron mezclas 50:50, con el mismo número de equivalentes de cada sal, siendo las concentraciones de cada ion las detalladas en la con mezclas de tres iones.

Tabla V-II. Concentraciones de los iones en las mezclas de tres iones.

		$C_{A,T}$	
		40 mEq/L	70 mEq/L
$C_{A,Mg^{2+}}$ (ppm)	1 catión	486.10	850.68
	2 cationes	243.05	425.34
C_{A,Na^+} (ppm)	1 catión	919.60	1609.30
	2 cationes	459.80	804.65
C_{A,Cl^-} (ppm)	1 anión	1418.00	2418.50
	2 aniones	709.00	1240.75
C_{A,NO_3^-} (ppm)	1 anión	2480.00	4340.00
	2 aniones	1240.00	2170.00
$C_{A,SO_4^{2-}}$ (ppm)	1 anión	1921.20	3362.10
	2 aniones	960.60	1681.05

En total, con 8 alimentaciones distintas, 2 niveles de concentración y 2 niveles de presión, se realizaron un total de 36 ensayos con mezclas de tres iones.

Estos ensayos se realizaron con dos recortes diferentes: recorte 5 y recorte 6. El recorte 5 se utilizó con las alimentaciones $Na^+Cl^-SO_4^{2-}$, $Na^+NO_3^-SO_4^{2-}$, $Na^+NO_3^-Cl^-$, $Mg^{2+}NO_3^-SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}Cl^-SO_4^{2-}$ y $Mg^{2+}Cl^-NO_3^-$ para el nivel de concentración de 40 mEq/L y los dos niveles de presión. El resto de ensayos se realizaron con el recorte 6.

2.4. Ensayos con mezclas de cuatro iones

Para analizar el comportamiento de la membrana frente a alimentaciones con cuatro iones, se realizaron mezclas con un catión común y la presencia de los tres aniones utilizados en los ensayos precedentes. Se estudiaron, por tanto, los sistemas $Na^+Cl^-NO_3^-SO_4^{2-}$ y $Mg^{2+}Cl^-NO_3^-SO_4^{2-}$. Se ensayaron los mismos niveles de concentración total y presión efectiva que en el caso de las mezclas ternarias: 40 y 70 mEq/L y 5 y 10 bar. Las mezclas realizadas tenían la misma proporción, en

equivalentes, para cada uno de los aniones, resultando en las concentraciones iónicas que se muestran en la Tabla V-III.

Tabla V-III. Resumen de los ensayos realizados con mezclas de cuatro iones.

	C_{A,T} (mEq/L)	
	40	70
C_{Mg2+} (ppm)	486.10	850.68
C_{Na+} (ppm)	919.60	1609.30
C_{Cl-} (ppm)	1418.00	2481.50
C_{NO3-} (ppm)	2480.00	4340.00
C_{SO42-} (ppm)	1921.20	3362.10

Con las distintas alimentaciones y niveles de concentración y presión detallados, se realizaron un total de 8 ensayos con mezclas de 4 iones.

Todos estos ensayos fueron realizados con el recorte de membrana número 6.

2.5. Ensayos con iones en baja concentración

Para estudiar el comportamiento de la membrana frente a iones en baja concentración se estudió el sistema $\text{Na}^+\text{Cl}^-\text{NO}_3^-$ donde el ion NO_3^- era el ion minoritario, con una concentración mucho más pequeña que la del anión Cl^- .

Se utilizaron dos niveles de concentración para el ión mayoritario: 20 y 30 mEq/L. En el caso de la alimentación con 20 mEq/L de ion Cl^- , el ion minoritario fue añadido en un rango de concentraciones de 0.02 a 0.2 mEq/L; mientras que en el caso de la alimentación de 30 mEq/L se estudió un rango más amplio de concentración del ion minoritario, de 0.03 a 7.86 mEq/L, lo que corresponde a una fracción de ion minoritario/mayoritario de 0.001 a 0.262.

Todas las alimentaciones fueron estudiadas a tres niveles de presión: 2, 4 y 6 bar.

Todos estos ensayos fueron realizados con el recorte de membrana 1.

3. Discusión de resultados

3.1. Ensayos de permeabilidad al agua

Los resultados de los ensayos de permeabilidad para los distintos recortes utilizados durante los ensayos experimentales del presente capítulo se encuentran recogidos en la Figura V-1. Los datos de permeabilidad, correspondientes a las pendientes de los ajustes de los resultados a la ecuación de una recta, así como el coeficiente de determinación R^2 de dicho ajuste, se recogen en la Tabla V-IV.

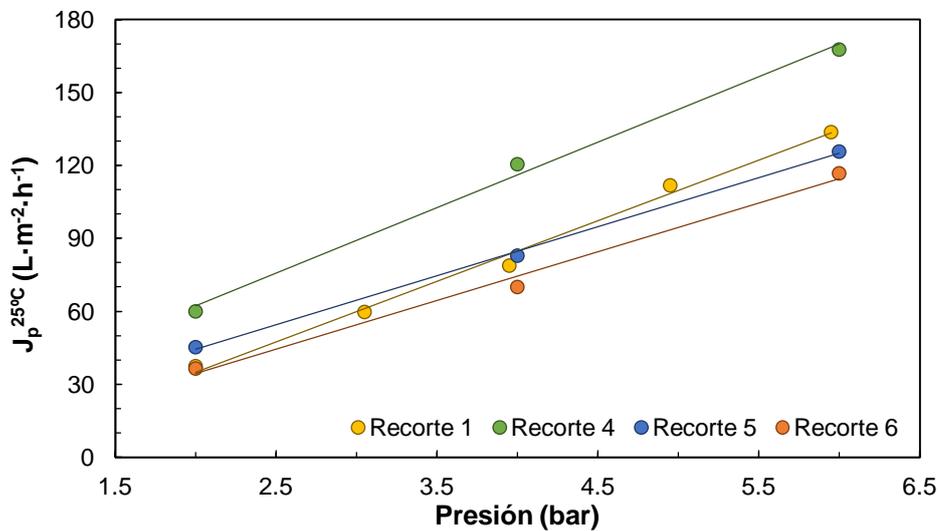


Figura V-1. Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la presión para ensayos con agua desionizada.

Tabla V-IV. Valores de permeabilidad al agua para cada recorte utilizado durante los ensayos experimentales.

Recorte	$L_{p,w}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)	R^2
1	24.95	0.9930
4	26.92	0.9948
5	20.11	0.9986
6	20.07	0.9911

Los resultados de permeabilidad al agua para los distintos recortes de membrana se encuentran en un rango de 20.1 a 26.9 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ con un valor medio de $23.011 \pm 3.470 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. La variación en los datos obtenidos, calculada mediante su desviación estándar, es del 15 %, menor que la estimada por el fabricante que advierte que el caudal de permeado puede variar hasta un 20-25 % [18].

El valor obtenido para los recortes de membrana utilizados en este capítulo se encuentra fuera del rango de valores obtenidos por otros autores para esta misma membrana (Tabla V-V). Cabe destacar la diferencia de valores experimentales según el autor, con una variabilidad del 35 %.

Tabla V-V. Valores de permeabilidad para la membrana ESNA1-LF2 obtenidos de la bibliografía.

Fuente	Permeabilidad ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
Llansana et al. [19]	8.75
Escalona et al. [20]	9.69 ± 1.09
Llenas et al. [21]	10.00
Negaresh et al. [22]	17.70 ± 1.80

Distintos autores han clasificado la membrana ESNA1-LF2 como de alta permeabilidad al agua, aunque sin especificar el dato de permeabilidad al agua de la misma [23,24]. Esta clasificación coincidiría con los valores obtenidos experimentalmente ya que, en comparación con los datos de permeabilidad para otras membranas comerciales (Tabla V-VI), la permeabilidad experimental se encontraría por encima de los valores habituales.

De esta manera, se puede concluir que la estructura de la membrana ESNA1-LF2 es bastante abierta y su valor de radio de poro será elevado con respecto al resto de membranas.

Tabla V-VI. Valores de permeabilidad al agua recopilados de la bibliografía para distintas membranas comerciales.

Casa comercial	Membrana	Permeabilidad (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Fuente
Hydranautics	ESNA 1-LF	4.343 ± 0.120	[1,25–28]
	ESNA1-K1	7.100	[29]
DOW-Filmtec	NF45	5.67	[30]
	NF70	8.860±3.026	[31,32]
	NF90	11.698±1.800	[22,31]
	NF200	4.208	[31]
	NF270	16.477±4.421	[22,27,28,32,33]
GE-Osmonics	Desal 5 DL	6.239±0.811	[30,33,34]
	Desal 5 DK	5.424±0.525	[27,28,30,34]
	Desal G5	0.9	[34]
	Desal G10	2.267	[35]
	Desal G20	6.522	[35]

3.2. Ensayos con disoluciones monosalinas

3.2.1. Influencia del tipo de sal en el rechazo iónico

El rango de rechazo obtenido para los ensayos realizados con distintas disoluciones monosalinas se encuentra recogido en la Tabla V-VII. Son valores típicos para membranas de nanofiltración, con un rechazo elevado de aniones divalentes (> 96 %) y valores medios - bajos en el caso de los nitratos [16].

Tabla V-VII. Rango de rechazo obtenido para cada sal simple en los ensayos realizados.

	R _{min} – R _{máx} (%)		R _{min} – R _{máx} (%)
CaCl₂	60.95 – 76.21	MgSO₄	96.51 – 98.32
Ca(NO₃)₂	39.73 – 61.43	NaCl	79.97 – 90.96
MgCl₂	70.84 – 84.15	NaNO₃	66.11 – 88.32
Mg(NO₃)₂	54.72 – 77.85	Na₂SO₄	99.02 – 99.65

El orden de rechazo para cada sal se muestra en la Figura V-2 para una concentración de 40 mEq/L. Para el resto de las concentraciones ensayadas, la tendencia observada es similar por lo que los resultados se recogen en el Anexo 1 (Figura XII-1). El orden observado en el rechazo de las distintas sales sería $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 < \text{CaCl}_2 < \text{NaNO}_3 < \text{MgCl}_2 < \text{NaCl} < \text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$, de menor a mayor rechazo.

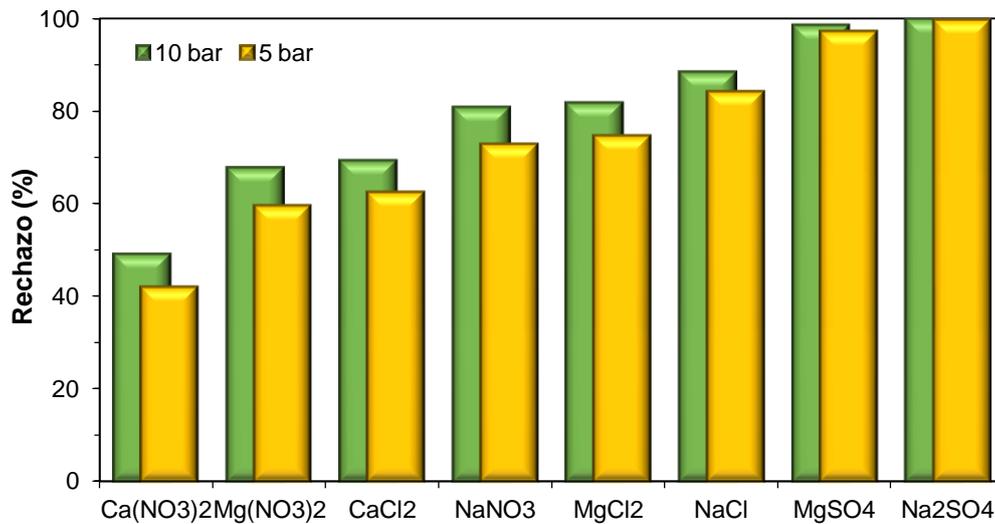


Figura V-2. Rechazo de las distintas sales para los dos niveles de presión efectiva ensayados y 40 mEq/L de concentración total.

Desde el punto de vista del rechazo de sales con un mismo catión o un mismo anión, el orden de rechazo se muestra en la Figura V-3 para una alimentación de 40 mEq/L y una presión de 5 bar. Para un mismo anión, el rechazo de las sales en función del catión sigue el orden $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$. A su vez, para un mismo catión, el rechazo sigue la serie $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. El resto de resultados, correspondientes a otros niveles de concentración y presión se recogen en la Figura XII-2 y Figura XII-3 del Anexo 1, por observarse la misma tendencia.

Según estudios precedentes con resultados similares, el orden observado se puede explicar mediante la teoría de exclusión de Donnan por la cual, para disoluciones de disoluciones monosalinas, una mayor valencia del coion conlleva un mayor rechazo, al generarse fuerzas de repulsión electrostática de mayor magnitud

[1,3,4]. Por otro lado, una mayor valencia del contraion causa un descenso del rechazo iónico en la misma debido a las fuerzas de atracción electrostática que se generan en la superficie de la membrana. De esta forma, al obtenerse mayores rechazos en el caso del anión SO_4^{2-} y menores rechazos con los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , puede concluirse que se trata, respectivamente, del coion y de los contraiones de mayor valencia y que, por lo tanto, la membrana ESNA1-LF2 presenta carga negativa, al pH al que se ha trabajado.

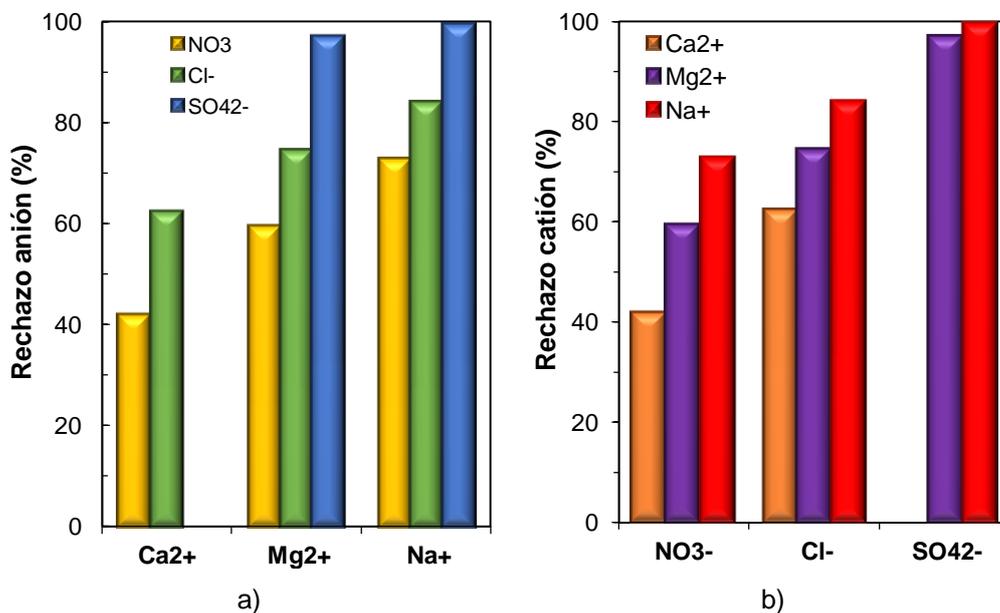


Figura V-3. Orden de rechazo aniónico para sales con un mismo catión (a) y rechazo catiónico para sales con un mismo anión (b). (Condiciones de operación: 40 mEq/L y 5 bar)

A la vista de las propiedades de los iones listadas en la Tabla V-VIII, la diferencia observada entre el rechazo de sales cálcicas y sales de magnesio se puede explicar por el mayor radio de Stokes del ión Mg^{2+} respecto al ión Ca^{2+} , lo que favorecería un mayor rechazo. Además, el Ca^{2+} posee un valor de difusividad ligeramente superior al del Mg^{2+} , lo que haría que el transporte difusivo del mismo a través de la membrana fuera mayor, haciendo disminuir su rechazo. Las propiedades del Na^+ favorecerían un menor rechazo del mismo, con un radio de Stokes menor y una difusividad mayor, con lo que el mayor rechazo observado para las sales sódicas sólo puede ser explicado mediante los efectos de carga anteriormente descritos.

Tabla V-VIII. Propiedades de los iones utilizados.

Ion	Radio de Stokes (nm)	Difusividad ($\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)	Volumen molar parcial ($\times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$)	Valencia
Ca ²⁺	0.307 ⁽¹⁾	0.79 ⁽²⁾	-18.95 ⁽³⁾	+2
Mg ²⁺	0.341 ⁽⁴⁾	0.72 ⁽⁴⁾	-21.57 ⁽⁴⁾	+2
Na ⁺	0.184 ⁽⁴⁾	1.33 ⁽⁴⁾	-1.20 ⁽⁴⁾	+1
NO ₃ ⁻	0.128 ⁽¹⁾	1.90 ⁽¹⁾	30.00 ⁽³⁾	-1
Cl ⁻	0.121 ⁽⁴⁾	2.03 ⁽⁴⁾	17.82 ⁽⁴⁾	-1
SO ₄ ²⁻	0.231 ⁽⁴⁾	1.06 ⁽⁴⁾	14.18 ⁽⁴⁾	-2

Fuente : ⁽¹⁾[1] ⁽²⁾[17] ⁽³⁾[36] ⁽⁴⁾[37] ⁽⁵⁾[38]

En el caso de los aniones, las propiedades del ion SO₄²⁻, con el mayor valor de radio de Stokes y la menor difusividad podrían explicar los elevados rechazos de los sulfatos, típicamente con valores por encima del 99 %. En cuanto a los iones Cl⁻ y NO₃⁻, sus propiedades harían esperar una menor diferencia en su comportamiento, obteniéndose valores de rechazo incluso algo menores en el caso del cloruro. Algunos autores [1,39] achacan el menor rechazo del ion NO₃⁻ a su mayor volumen molar (Tabla V-VIII), lo que haría que su densidad de carga fuera menor comparada con la del Cl⁻, haciendo que la interacción electrostática entre el nitrato y la superficie de la membrana fuera menor y éste fuera menos retenido.

Cabe destacar que, al tratarse de disoluciones monosalinas y, dado que la condición de electroneutralidad debe cumplirse, la concentración de cationes y aniones que atraviese la membrana debe de ser la misma, por lo que el rechazo de un anión (o de un catión) se verá disminuido si va acompañado de un catión (o un anión) con mayor tendencia a atravesar la membrana. Este efecto puede ser observado en los resultados mostrados en la Figura V-3.

El orden de rechazo observado para la membrana ESNA1-LF2 coinciden con otras membranas comerciales, al estar la gran mayoría de ellas cargadas negativamente en el rango de pH estudiado [4,40]. Con otras membranas comerciales, se obtienen valores de rechazo ligeramente superiores o inferiores para los aniones monovalentes (Cl⁻, NO₃⁻) pero los altos valores de rechazo para el SO₄²⁻ son una característica común a todas ellas.

3.2.2. Influencia de la concentración en el rechazo iónico

El efecto de la concentración en el rechazo iónico para las sales con Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} puede observarse en la Figura V-4 a), b) y c), respectivamente, para una presión efectiva de 5 bar. En todos los casos se observa una disminución del rechazo al aumentar la concentración iónica en la alimentación, siendo el efecto más o menos pronunciado dependiendo de la sal. Este efecto se ha observado en todos los ensayos, independientemente del nivel de presión efectiva ensayado, recogiéndose los resultados obtenidos para un nivel de presión efectiva de 10 bar en la Figura XII-4 del Anexo.

Según Peeters y colaboradores [4], en los casos en los que la exclusión de Donnan es el mecanismo de separación principal, se observa, en general, una disminución del rechazo al aumentar la concentración de la alimentación. Esto es debido a que la carga efectiva de la membrana se ve disminuida al aumentar la cantidad de contraiones en la superficie de la misma. De esta manera, los coiones no se ven repelidos con tanta facilidad por la membrana y el rechazo de la sal disminuye. Este efecto ha sido referido por distintos autores para varias membranas de nanofiltración con las sales ensayadas en este capítulo [2,27,41].

Para niveles de concentración más altos, el mecanismo principal de separación en la membrana puede incluso cambiar, al anularse los efectos de la carga de la membrana por un efecto de apantallamiento de la carga superficial. Así, Wang y colaboradores, observaron, en ensayos con distintas sales, un cambio en el orden de rechazo de los distintos iones al aumentar la concentración de la alimentación por encima de los 100 mmol/L, lo que atribuyeron a un aumento de la importancia de la exclusión estérica frente a la exclusión de Donnan al verse disminuida la carga efectiva de la membrana [1,2]. En nuestro caso, en el rango de concentraciones ensayado, de 10 a 70 mmol/L, los resultados experimentales muestran que el orden de rechazo de los iones no se ve alterado.

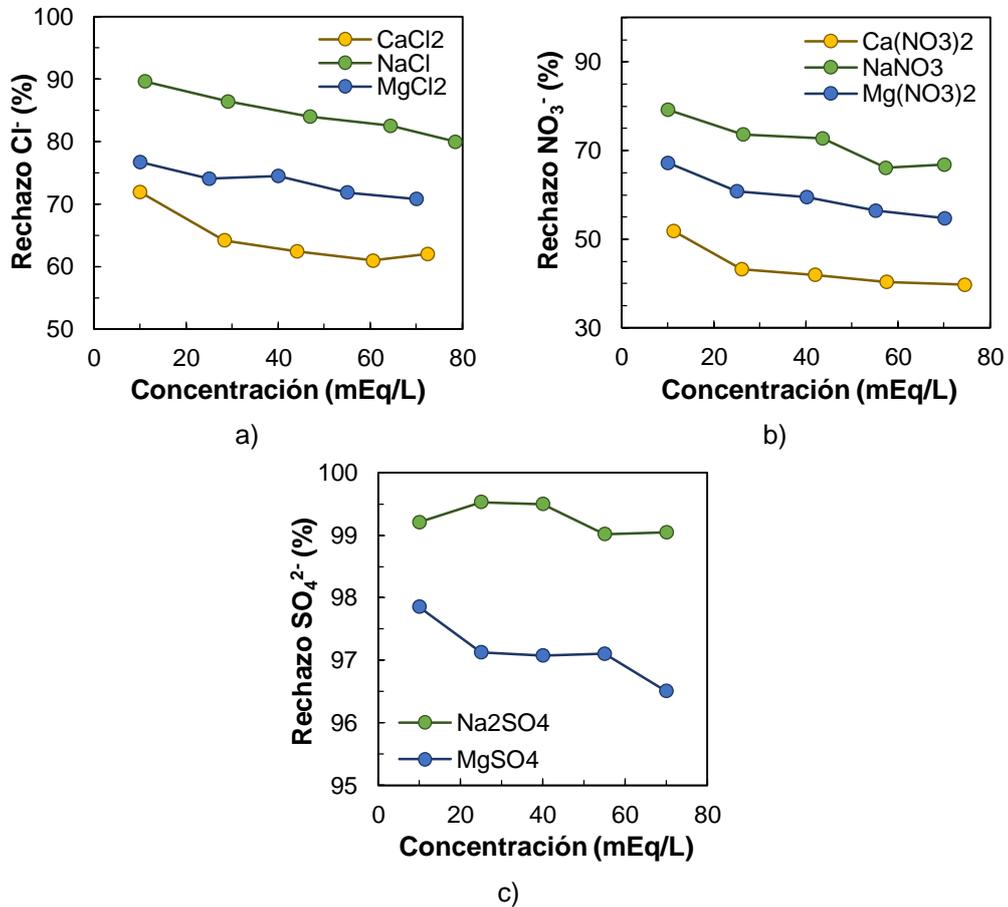


Figura V-4. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo para distintas sales. a) Sales con Cl⁻ b) Sales con NO₃⁻ c) Sales con SO₄²⁻. (Presión efectiva 5 bar)

3.2.3. Influencia de la presión en el rechazo iónico

El efecto de la presión en el rechazo iónico se muestra en la Figura V-5 para una concentración total de 10 mEq/L. El resto de figuras, correspondientes a las distintas concentraciones se muestran en la Figura XII-5 del Anexo, al observarse las mismas tendencias. Se puede observar un aumento del rechazo con la presión aplicada en todos los casos, siendo distinto el efecto de la misma según el ión. Así, en el caso de las sales más rechazadas el efecto es prácticamente nulo, mientras que en el caso de las sales de NO₃⁻, por ejemplo, el aumento es significativo. Este

aumento ha sido documentado por distintos autores y se debe al aumento del caudal de agua a través de la membrana al aumentar el gradiente de presión a través de la misma, que no afecta al paso de iones, por lo que su concentración en el permeado se ve diluida [1,2,4,5,27].

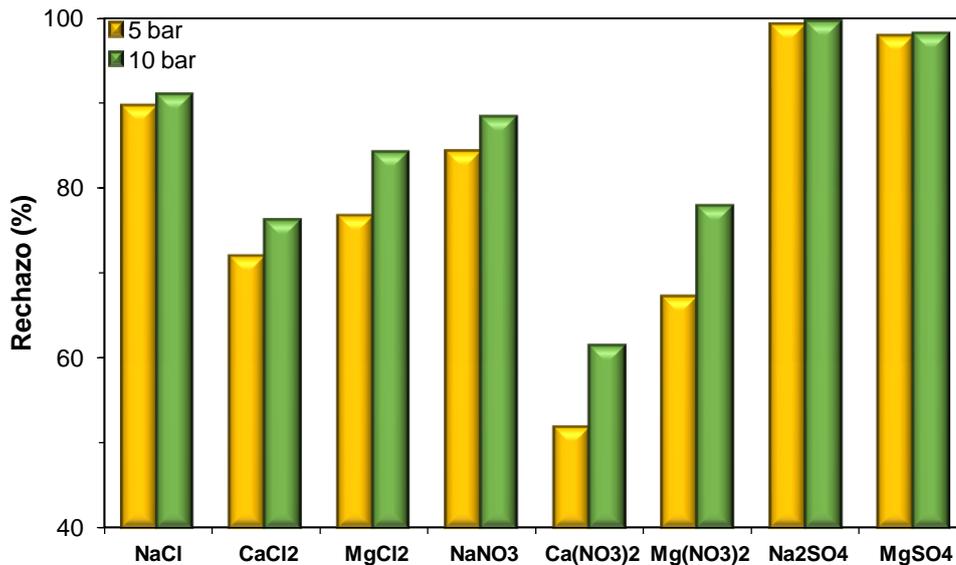


Figura V-5. Variación del rechazo de cada sal con la presión.
(Concentración total en la alimentación de 10 mEq/L)

3.2.4. Influencia del tipo de sal, la concentración y la presión en la densidad de flujo de permeado

En la Figura V-6 se recoge la influencia de la presión efectiva en la densidad de flujo de permeado para distintas sales ensayadas y dos niveles de concentración total (10 y 70 mEq/L). Puede observarse cómo existe una relación lineal entre la presión y la densidad de flujo de permeado obtenida, como puede esperarse de la ecuación (II.25).

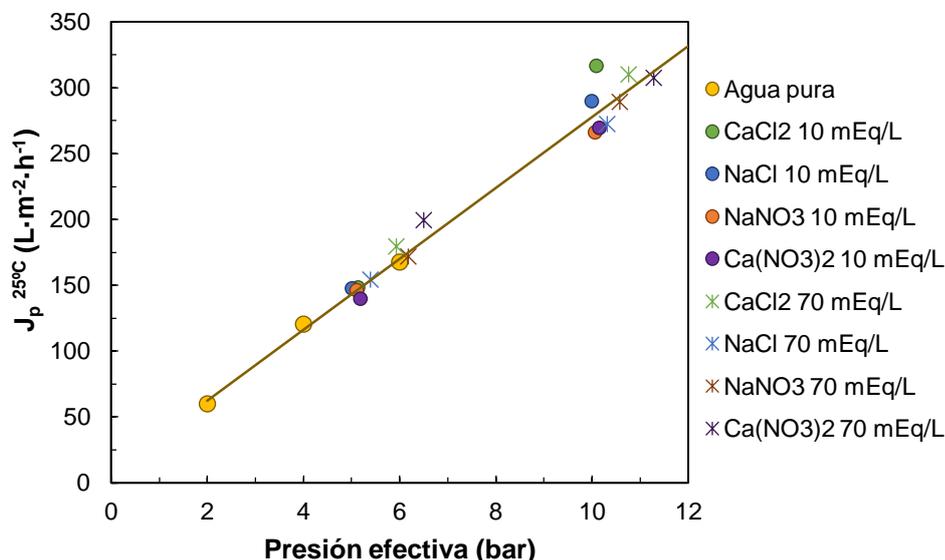


Figura V-6. Relación entre la presión efectiva y la densidad de flujo de permeado para las sales ensayadas con el recorte 4 para una concentración de 10 y 70 mEq/L.

El efecto de la concentración en la densidad de flujo de permeado se recoge en la Figura V-7 para las distintas sales y niveles de presión, según el recorte de membrana utilizado. Según la ecuación (II.27) utilizada para el cálculo de la presión osmótica, un aumento de la concentración iónica en la alimentación provoca un aumento de la misma, haciendo disminuir la presión efectiva para el flujo a través de la membrana. Así, si se trabaja al mismo nivel de presión aplicada para los distintos niveles de concentración de la alimentación, un aumento de la concentración provocaría una disminución de la densidad de flujo de permeado. En este caso, al trabajar con presiones efectivas, ya se ha tenido en cuenta este aumento de la presión osmótica por lo que su efecto ha sido anulado, no observándose efecto significativo de la concentración de la alimentación en la densidad de flujo de permeado, como puede verse en la Figura V-7, en donde la variación máxima observada para distintos niveles de concentración total es del 11 %.

Para analizar el efecto del tipo de sal en la densidad de flujo de permeado, en la Figura V-8 se representan los valores medios para cada sal a una presión de 5 y 10 bar para cada recorte de membrana utilizado. Aunque existan variaciones, la desviación porcentual más alta es del 6.7 % (en la figura, caso c)). Estas variaciones,

dentro del rango de variación indicada por el fabricante, pueden ser atribuidas al propio ensuciamiento de la membrana, y no al tipo de sal, que no parece tener influencia en la densidad de flujo de permeado.

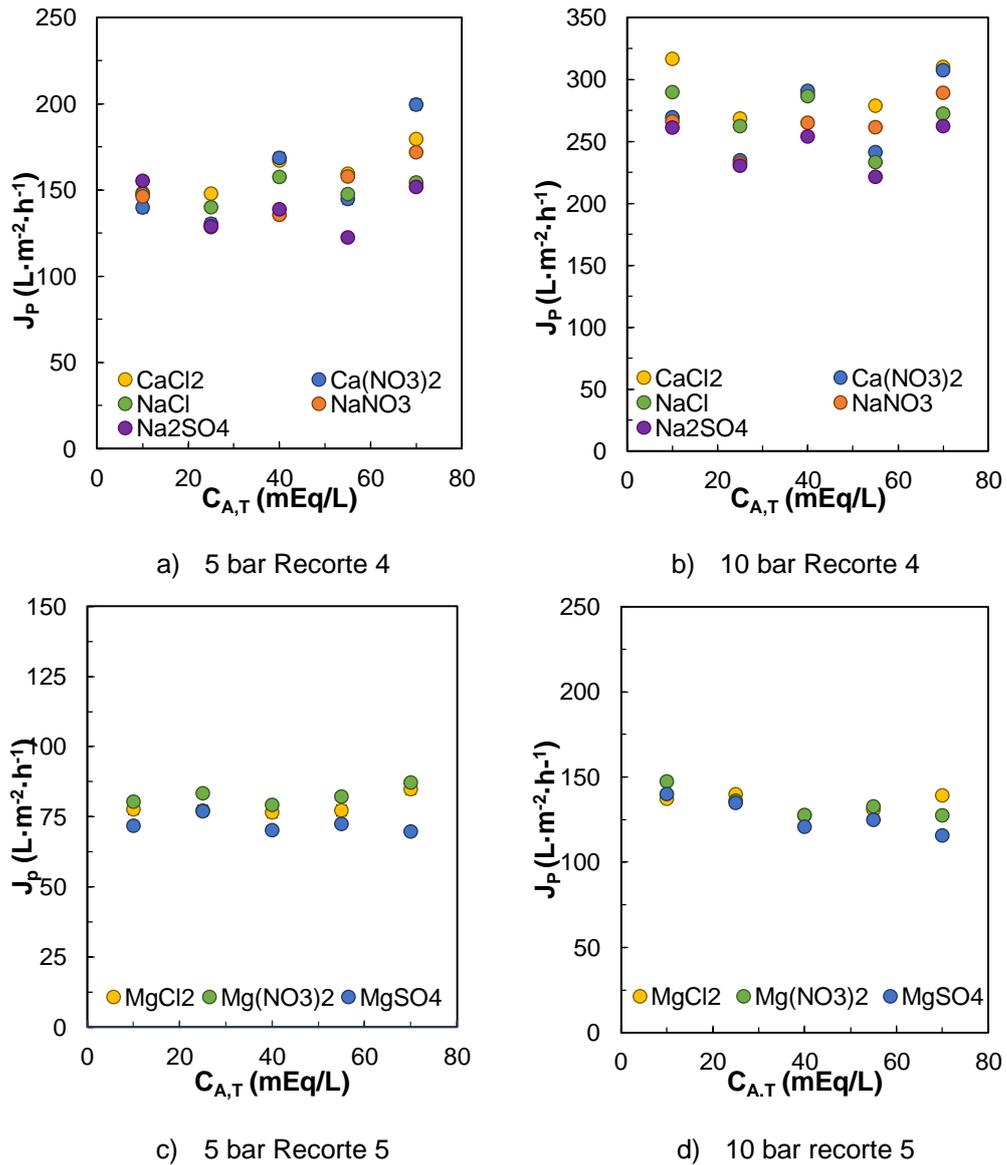


Figura V-7. Influencia de la concentración en la densidad de flujo de permeado para diferentes sales, según el recorte de membrana utilizado.

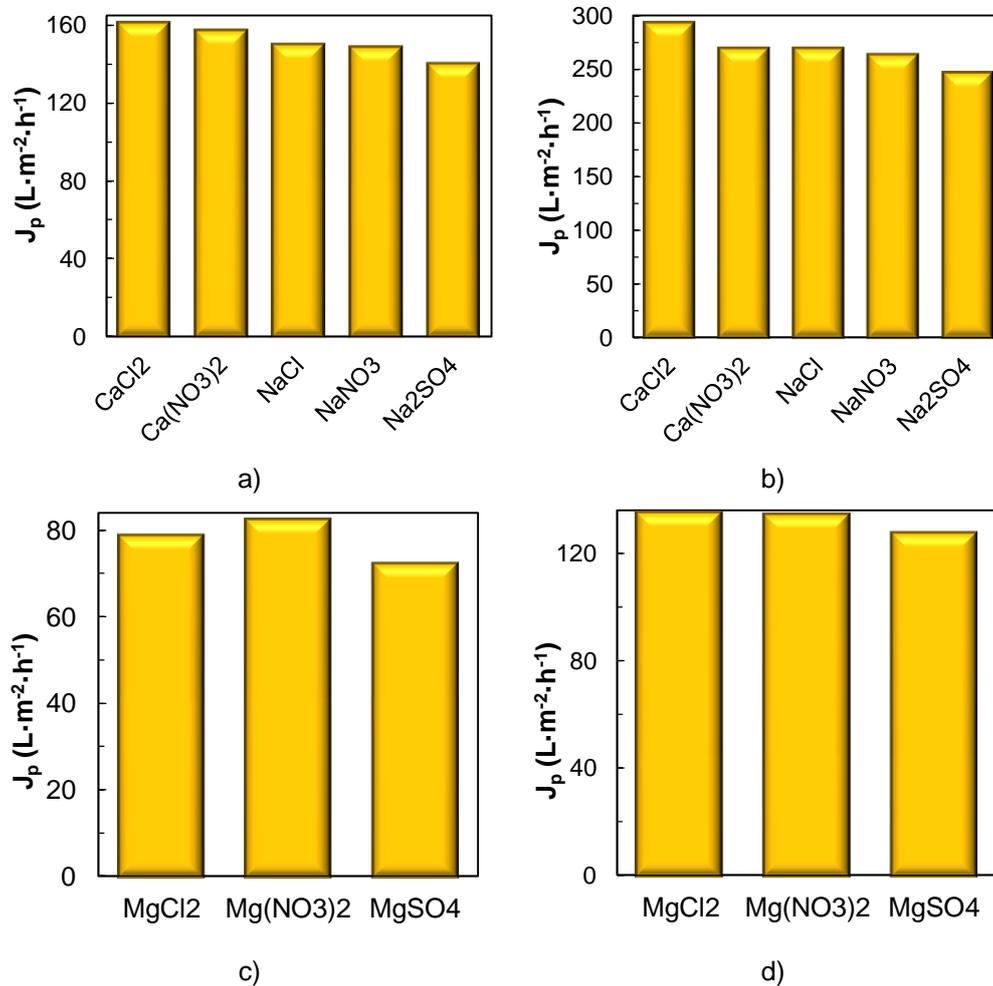


Figura V-8. Densidad de flujo de permeado medio para cada sal.
 a) Recorte 4 y 5 bar b) Recorte 4 y 10 bar c) Recorte 5 y 5 bar d) Recorte 5 y 10 bar.

3.3. Ensayos con mezclas de tres iones

3.3.1. Influencia de la adición de un coion en el rechazo iónico

En este apartado se va a estudiar el rechazo de los distintos iones en experimentos con una alimentación de composición más compleja. Para ello, se deben comparar los rechazos del ion en la sal simple y en la mezcla equinormal. No

todos los ensayos han sido realizados con el mismo recorte de membrana, por lo que los rechazos pueden no ser comparables. Es por ello que se describen únicamente los resultados obtenidos con el magnesio como contraion común, a una concentración de 40 mEq/L, al estar realizados, tanto los ensayos con la sal simple como los ensayos con las mezclas, con el mismo recorte.

Los resultados obtenidos para el sistema $Mg^{2+}/Cl^{-}/SO_4^{2-}$ se muestran en las Figura V-9 a Figura V-11. En el caso del SO_4^{2-} (Figura V-9), no se observa variación significativa entre el rechazo del mismo en la sal simple y en la mezcla equinormal. Al tratarse de un anión fuertemente rechazado, no le afecta la adición de otros iones menos rechazados. Este comportamiento coincide con el observado por otros autores con distintas membranas de nanofiltración tanto para mezclas que incluyen Mg^{2+} como con otros cationes [8,42].

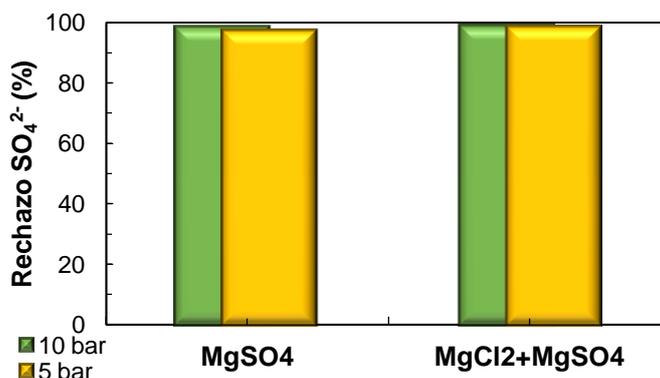


Figura V-9. Rechazo del ión SO_4^{2-} para la sal simple $MgSO_4$ y la mezcla $MgCl_2 + MgSO_4$ para una concentración total de 40 mEq/L.

El rechazo de Cl^{-} (Figura V-10) se ve afectado por la adición de SO_4^{2-} a la alimentación ya que su rechazo es ligeramente menor en el caso de la mezcla que para la sal simple $MgCl_2$. Esto es debido a que, al introducir otro anión más fuertemente rechazado por la membrana, se facilita el paso de iones Cl^{-} a través de la misma. En estudios precedentes, con condiciones similares de presión y concentración pero con otro tipo de membranas, la diferencia en el rechazo del Cl^{-} es más notable, llegando incluso a obtener rechazos negativos tanto para el sistema $Mg^{2+}/Cl^{-}/SO_4^{2-}$ [43] como para el $Na^{+}/Cl^{-}/SO_4^{2-}$ [8,11]. Esta diferencia de comportamientos, puede ser debida a una menor importancia de los efectos de carga en la membrana ESNA1-LF2.

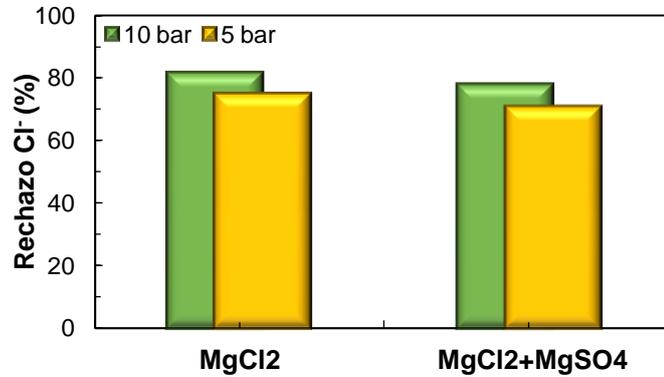


Figura V-10. Rechazo del ión Cl⁻ para la sal simple MgCl₂ y la mezcla MgCl₂ + MgSO₄ para una concentración total de 40 mEq/L.

En el caso del contraion Mg²⁺ (Figura V-11), se observa un mayor rechazo del mismo en el caso de una mayor presencia de SO₄²⁻ en la mezcla. Así, su rechazo es menor en el caso de la sal MgCl₂, algo mayor en el caso de la mezcla con dos aniones y aún mayor en el caso de la sal MgSO₄.

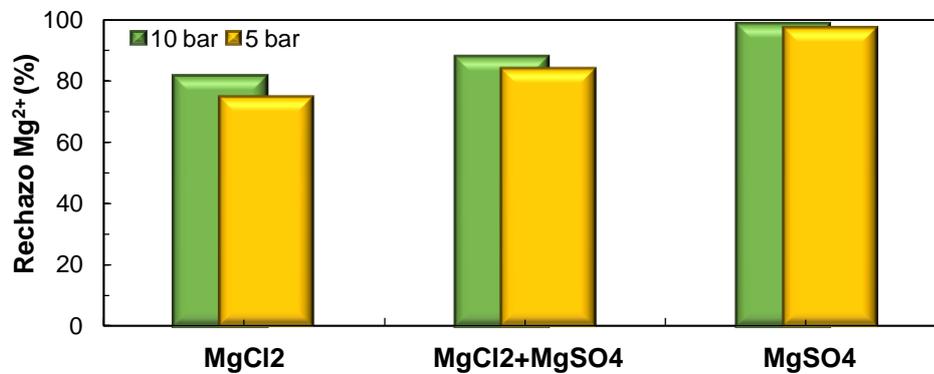


Figura V-11. Rechazo del ión Mg²⁺ para la mezcla MgCl₂ + MgSO₄ comparado con el de las sales simples que la forman para una concentración total de 40 mEq/L.

Este comportamiento puede explicarse por la condición de electroneutralidad que debe cumplirse a ambos lados de la membrana y, de esta manera, el rechazo de Mg²⁺ vendrá determinado por el del coion que lo acompaña. En el caso del MgSO₄, al ser el ion SO₄²⁻ fuertemente rechazado, el Mg²⁺ quedará retenido por la membrana y

su rechazo será alto, al añadir Cl^- a la alimentación, con un rechazo menor, el Mg^{2+} pasará en mayor cantidad al permeado para acompañar a los iones Cl^- y cumplir la condición de electroneutralidad. Así pues, el rechazo del Mg^{2+} en la mezcla deberá ser mayor que en el caso del MgCl_2 pero menor que en el caso del MgSO_4 , como se comprueba experimentalmente. Este comportamiento es el habitual para membranas de nanofiltración al trabajar con disoluciones con un contraion común [8,9,45].

El mismo tipo de comportamiento que el observado para la mezcla de MgCl_2 y MgSO_4 se espera para el sistema $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ al tratarse de una mezcla de un catión común y un coion monovalente y otro divalente, rechazados en diferente grado por la membrana. Los resultados para esta mezcla se muestran en la Figura V-12.

Los resultados obtenidos para mezclas de sales de magnesio con dos coiones monovalentes (Cl^- y NO_3^-) se muestran en la Figura V-13. En este caso, ni el Cl^- ni el NO_3^- ven modificada su rechazo apreciablemente al hacer la mezcla más compleja.

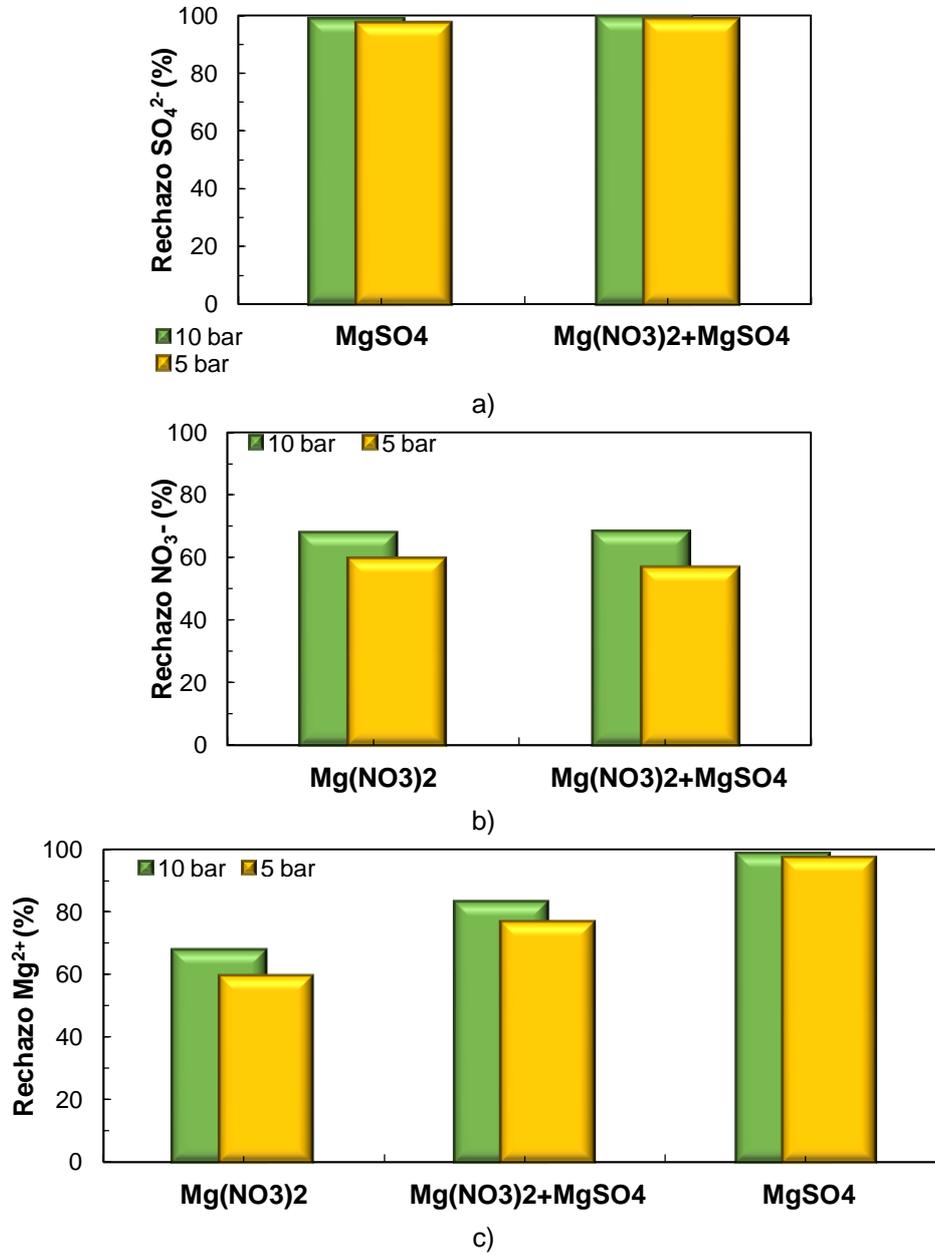


Figura V-12. Rechazo para cada ion del sistema $Mg^{2+}/NO_3^-/SO_4^{2-}$ y las disoluciones monosalinas que lo forman en función de la presión aplicada. Concentración total: 40 mEq/L.
a) SO_4^{2-} b) NO_3^- c) Mg^{2+}

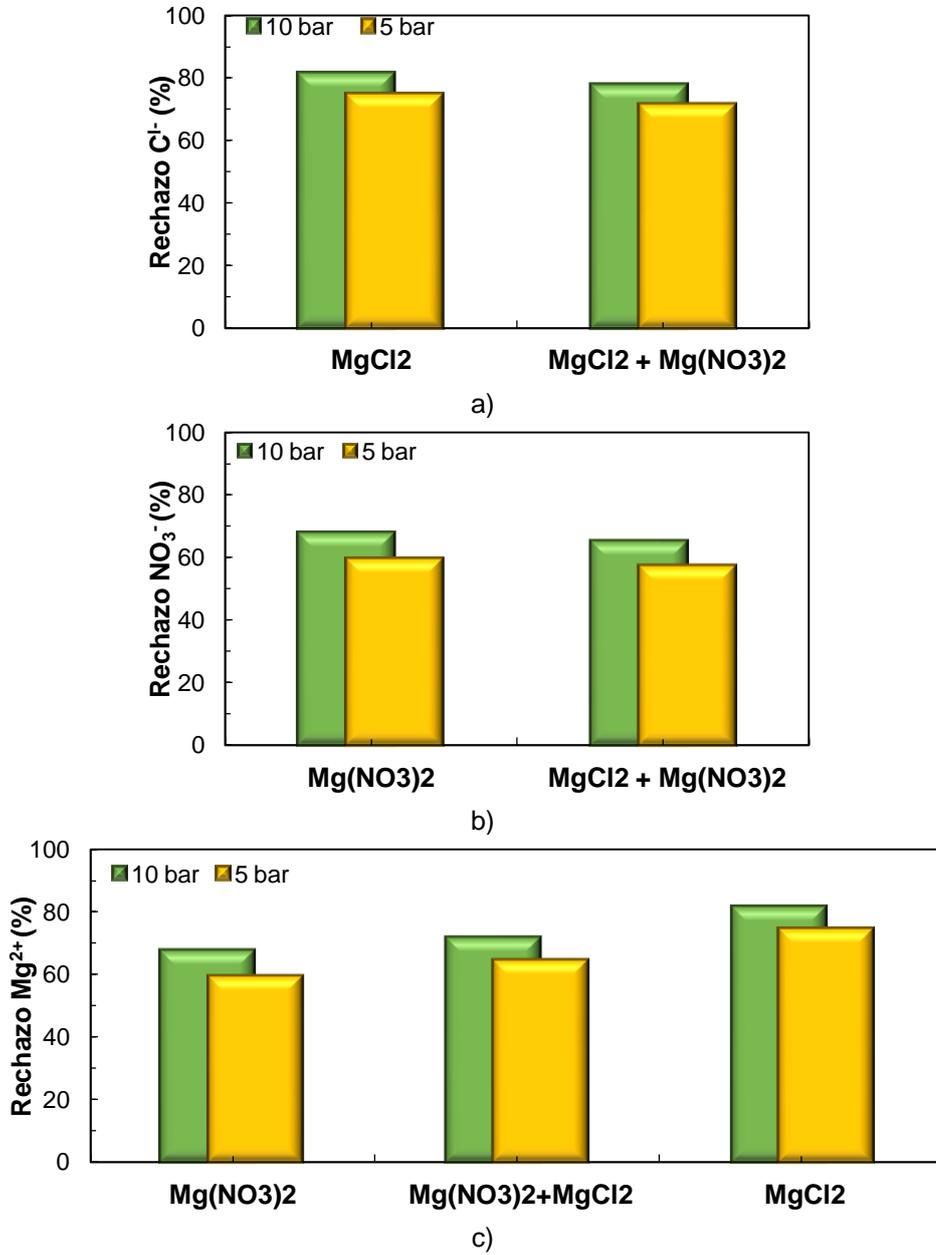


Figura V-13. Rechazo para cada ion del sistema Mg²⁺/NO₃⁻/Cl⁻ y las disoluciones monosalinas que lo forman en función de la presión aplicada. Concentración total: 40 mEq/L.
 a) Cl⁻ b) NO₃⁻ c) Mg²⁺

3.3.2. Influencia de la composición de la alimentación en el rechazo iónico

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos para el rechazo de cada ion en las distintas mezclas iónicas de las que forma parte. Así, se puede estudiar la influencia del resto de iones presentes en la mezcla en el rechazo de cada ion.

❖ Ion cloruro

Los resultados de rechazo obtenidos para el ion Cl^- en las distintas mezclas ensayadas se recogen en la Figura V-14 para los dos niveles de presión y concentración ensayados.

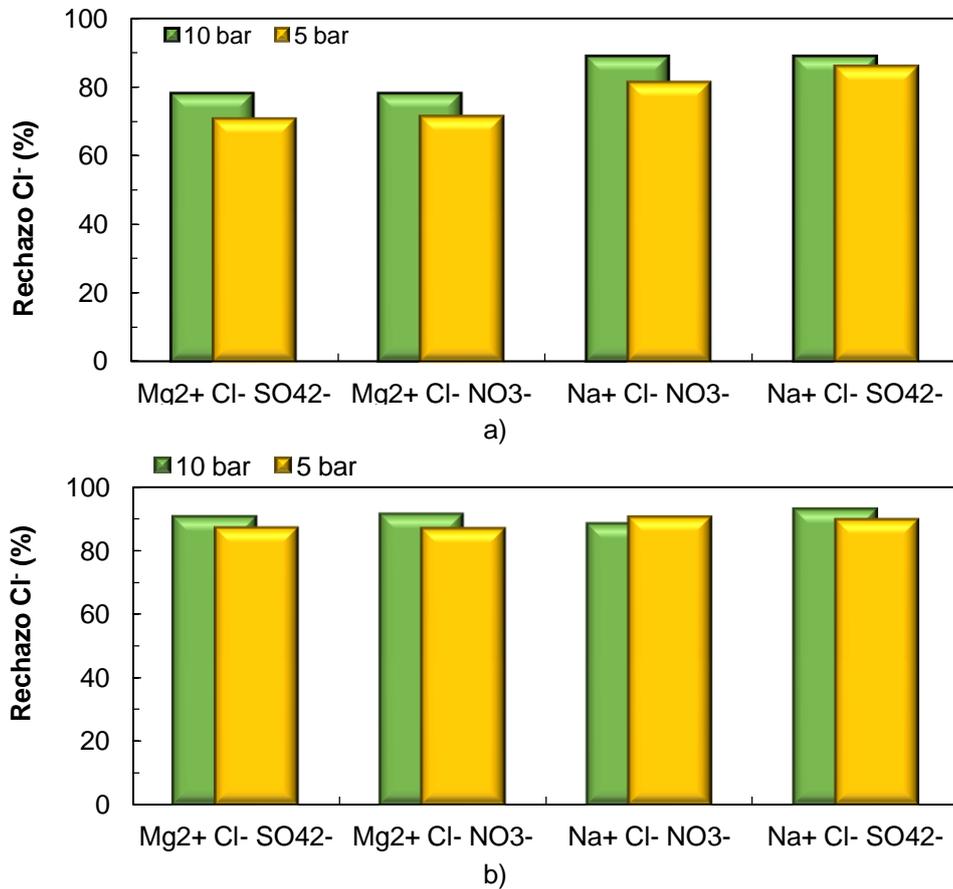


Figura V-14. Rechazo del ion cloruro para las distintas mezclas de sales ensayadas.
a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.

En la figura, puede observarse cómo el rechazo de Cl^- se ve principalmente afectado por el catión presente en la mezcla, presentándose una mayor variación en los rechazos cuando hay distintos cationes. Puede observarse cómo los rechazos obtenidos cuando el catión presente es el Mg^{2+} son menores que en el caso del Na^+ . Como ya se ha explicado en el caso de las disoluciones monosalinas, para un mismo tipo de coiones, el rechazo vendrá marcado por la tendencia al contraion a ser rechazado y, en este caso, el Mg^{2+} , por su doble carga positiva, es menos rechazado que el Na^+ . Así, el paso de Cl^- a través de la membrana aumenta en el caso de las sales de magnesio al tenerse que cumplir la condición de electroneutralidad.

En cuanto a la presencia de otro coion, no existe una diferencia significativa entre el rechazo de Cl^- cuando NO_3^- o SO_4^{2-} están presentes en la alimentación.

❖ Ion nitrato

Los rechazos obtenidos para el ion NO_3^- en las distintas mezclas ensayadas para ambos niveles de presión y concentración se muestran en la Figura V-15.

Los resultados obtenidos son similares a los descritos en el caso del ion Cl^- . La mayor influencia en el rechazo la ejerce el tipo de catión de la mezcla, siendo mayor el rechazo de NO_3^- con el Na^+ en todos los casos. Tampoco existe una diferencia significativa entre el rechazo de NO_3^- cuando es el Cl^- o el SO_4^{2-} el otro anión presente en la alimentación, aunque se obtienen valores ligeramente superiores con el SO_4^{2-} en todos los casos.

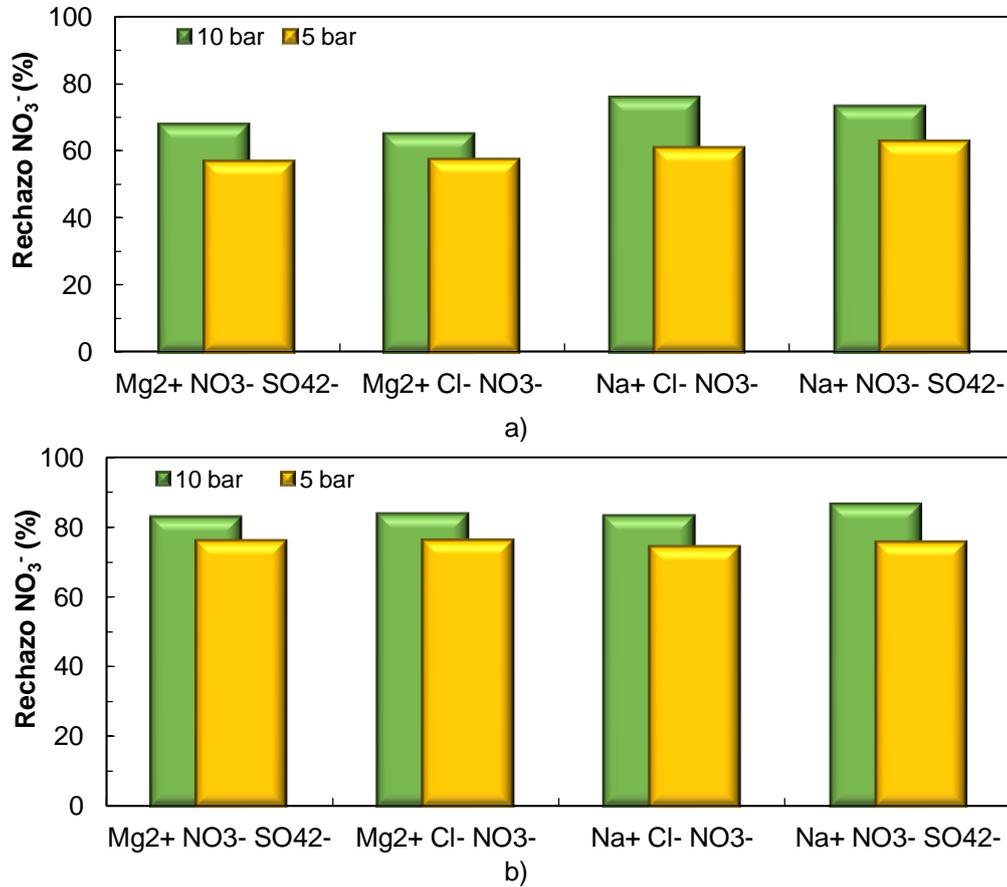


Figura V-15. Rechazo del ion nitrato para las distintas mezclas de sales ensayadas.
 a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.

❖ Ion sulfato

Los resultados obtenidos para el rechazo del ion sulfato en las distintas mezclas ensayadas se muestran en la Figura V-16 para ambos niveles de concentración y presión.

Cabe resaltar que las variaciones observadas son mucho menores que en el caso de los otros iones. El SO_4^{2-} es un ion fuertemente rechazado, prácticamente en su totalidad, independientemente de las condiciones de operación y de la composición. Aún así, se observan tendencias similares a las comentadas anteriormente para el Cl^- y el NO_3^- ; el rechazo de SO_4^{2-} es mayor al estar presente el

Na⁺ en la alimentación mientras que no existe una tendencia clara según el anión que lo acompañe en la mezcla alimentada.

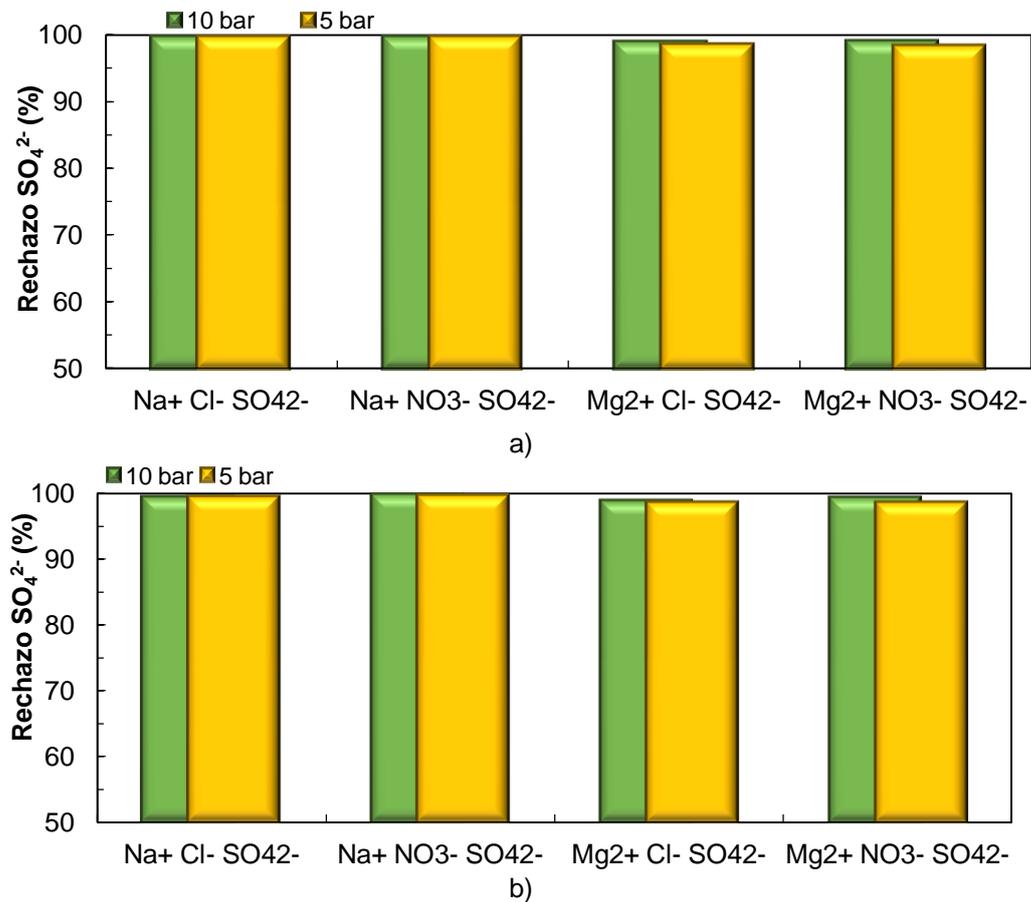


Figura V-16. Rechazo del ion sulfato para las distintas mezclas de sales ensayadas.
 a) Concentración total de 40 mEq/L b) Concentración total de 70 mEq/L.

❖ Iones sodio y magnesio

Los rechazos de los cationes para las distintas mezclas de tres iones se muestran en la Figura V-17 para la concentración de 70 mEq/L y la presión de 5 bar. Como la tendencia observada es la misma para los distintos niveles de presión y concentración ensayados, sus resultados se recogen en la Figura XII-6 del Anexo.

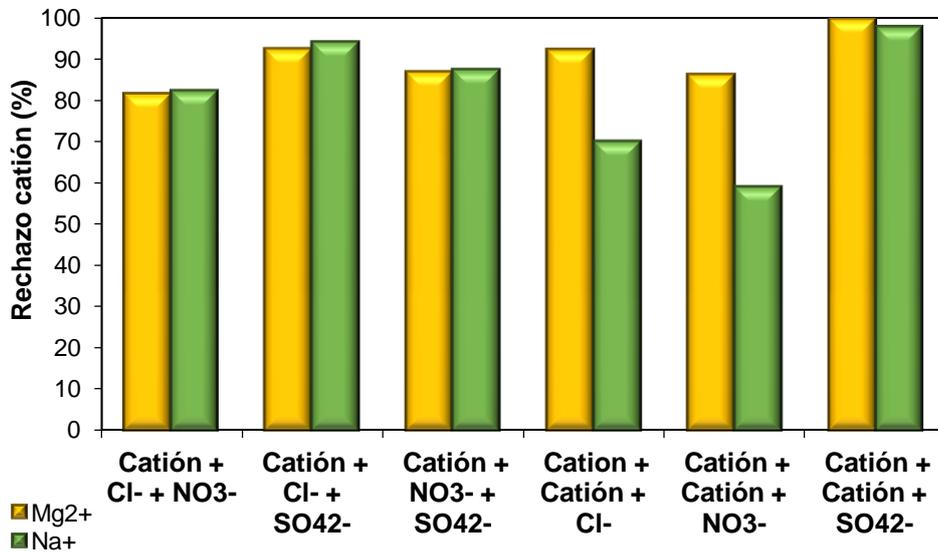


Figura V-17. Rechazo de los cationes en función de la composición para las mezclas de tres iones a una presión de 5 bar y una concentración total de 70 mEq/L

Puede observarse como, en las muestras con un solo catión, el rechazo del mismo viene determinado por los coiones presentes en la mezcla, siendo menor en los casos con presencia de NO_3^- y mayor en aquellas mezclas en las que está presente el SO_4^{2-} . Por otra parte, el rechazo es mayor en el caso del Na^+ que en el del Mg^{2+} , como ya se había observado en el caso de las disoluciones monosalinas.

En cuanto a las mezclas en las que están presente los dos cationes, se observa cómo el Mg^{2+} pasa a ser el catión más rechazado en este caso, por encima del Na^+ . Esta tendencia se observa con los iones monovalentes, siendo menor la diferencia en el caso del SO_4^{2-} , para cuyas mezclas ambos cationes son muy rechazados. Este comportamiento, contrario a la teoría de Donnan, por la que el Na^+ debería ser el contraion más rechazado, ha sido observado por otros autores [8,11] que lo explican según dos teorías:

La primera se basa en la teoría de Donnan, asumiendo que el Mg^{2+} será el contraion más fuertemente atraído por la membrana. Para que la condición de electroneutralidad se cumpla, el paso de coiones y contraiones a través de la membrana debe de estar igualado, por lo que, en el caso del Mg^{2+} , por cada equivalente que pase al permeado, deben de pasar dos equivalentes de aniones monovalentes. Así, en presencia de un contraion monovalente, el paso del mismo

será preferente, al forzar un menor paso de coiones a través de la membrana. Esta teoría no explica, sin embargo, por qué en el caso de un coion divalente (SO_4^{2-}) también se observa un mayor rechazo de Mg^{2+} frente al Na^+ .

La segunda teoría se basa en una inversión de la carga de la membrana por una adsorción de contraiones en la superficie de la misma. La mayor afinidad del catión Mg^{2+} por la membrana hace que éste se adsorba preferentemente en la membrana, neutralizando la carga negativa de la misma y haciendo que los iones Na^+ atraviesen preferentemente la membrana por su menor tamaño y su mayor difusividad.

Para contrastar ambas teorías con los resultados obtenidos experimentalmente, en la Figura V-18 se muestran las diferencias observadas entre el rechazo de Mg^{2+} y el de Na^+ para las sales con un coion común tanto para una concentración en total de 40 mEq/L como de 70 mEq/L. Puede observarse cómo, si bien la tendencia es la misma, la diferencia entre los rechazos es menor en el caso de una menor concentración. De esta manera, cobra sentido la teoría de la adsorción del catión Mg^{2+} , al ser el efecto más pronunciado cuando existe una mayor concentración del mismo.

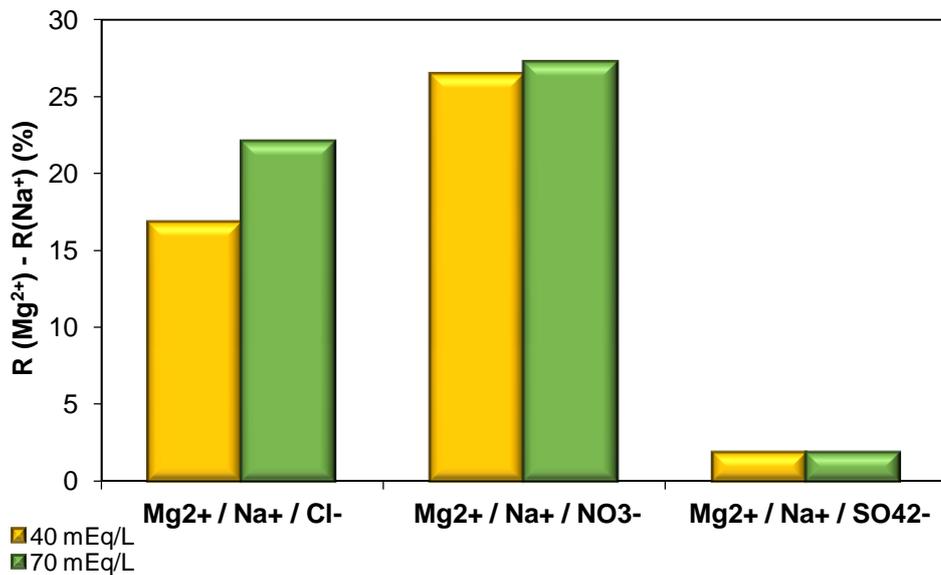


Figura V-18. Diferencia entre el rechazo del catión Mg^{2+} y el catión Na^+ para los distintos niveles de concentración probados. Presión efectiva= 5 bar.

3.3.3. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo iónico

El estudio de la influencia de la concentración en el rechazo de los distintos iones se llevó a cabo con los datos de los ensayos realizados con mezclas con un coion común. Así pues, los resultados obtenidos para el rechazo de cada ion de los sistemas $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ y $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ para cada nivel de presión efectiva ensayada se recogen en la Figura V-19.

En todos los casos, al igual que en el caso de las disoluciones monosalinas (Figura V-4), se observó una disminución del rechazo de todos los iones al aumentar la concentración total en la alimentación. Esta disminución puede ser debido a una disminución de la carga efectiva de la membrana al existir una mayor concentración de contraiones en la disolución en contacto con la superficie de la membrana, como ya se ha comentado anteriormente (apartado 3.2.2).

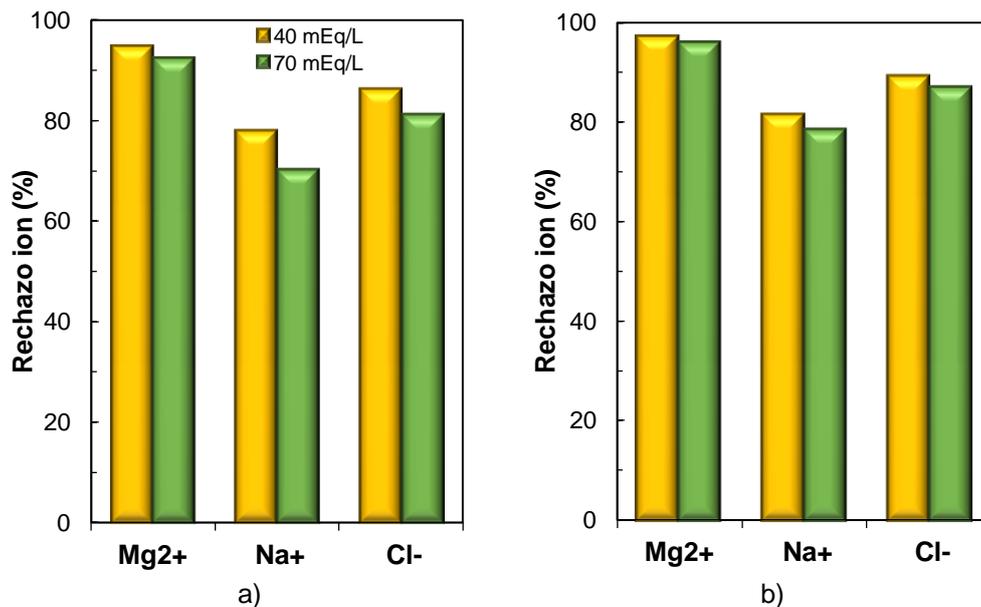


Figura V-19. Influencia de la concentración en el rechazo de los iones presentes en las mezclas con un coion común. a) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 5 bar b) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 10 bar
 c) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 5 bar d) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 10 bar
 e) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 5 bar f) Sistema $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 10 bar.

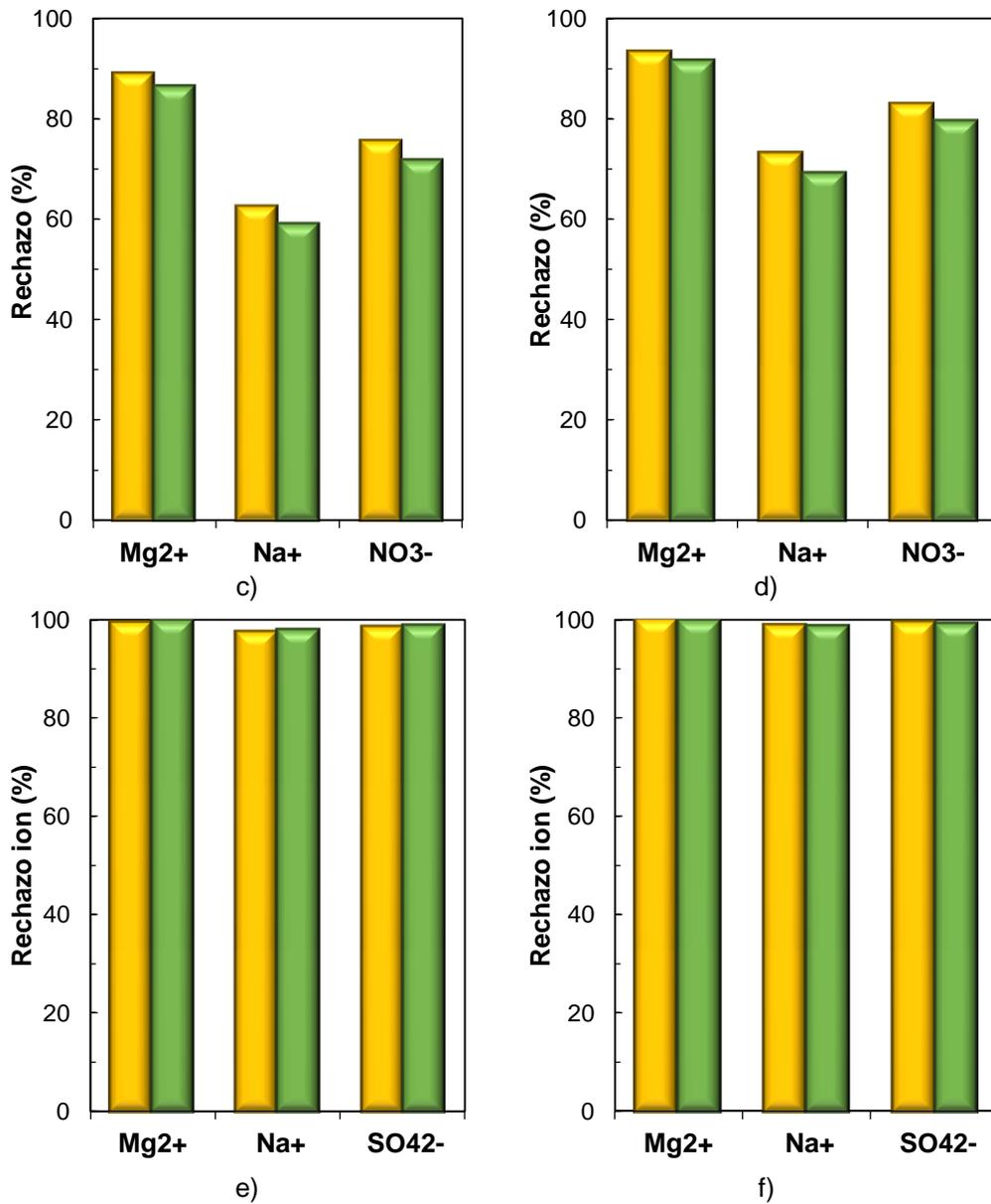


Figura V-19 (cont.). Influencia de la concentración en el rechazo de los iones presentes en las mezclas con un coion común. a) Sistema Na⁺/Mg²⁺/Cl⁻ 5 bar b) Sistema Na⁺/Mg²⁺/Cl⁻ 10 bar c) Sistema Na⁺/Mg²⁺/NO₃⁻ 5 bar d) Sistema Na⁺/Mg²⁺/NO₃⁻ 10 bar e) Sistema Na⁺/Mg²⁺/SO₄²⁻ 5 bar f) Sistema Na⁺/Mg²⁺/SO₄²⁻ 10 bar.

Analizando las diferencias entre los distintos sistemas, cabe destacar que el efecto de la concentración es similar en las mezclas con Cl^- y NO_3^- (Figura V-19 a) a d)). En el caso de las mezclas con SO_4^{2-} como coion (Figura V-19 e) y f)), el efecto de la concentración es casi nulo, con caídas del orden del 0.3 % para todos los iones y presiones probadas.

3.3.4. Influencia de la presión en el rechazo iónico

Puede observarse como, tanto en el caso de los cationes (Figura V-20) como de los aniones (Figura V-21), el rechazo se ve aumentado al aumentar la presión efectiva, como ya pasaba en el caso de las disoluciones monosalinas. La causa de este aumento es, como ya se ha comentado en el apartado 3.2.3, la dilución producida en la concentración iónica del permeado al aumentar, con una mayor fuerza impulsora, el paso de agua a través de la membrana.

Las variaciones relativas al aumentar la presión efectiva de 5 a 10 bar son mayores en el caso del NO_3^- , menos rechazado, con aumentos entre un 9 y un 20 %. El ion cuyo rechazo se ve menos afectado por la variación de la presión es el SO_4^{2-} , como ya ocurría en el caso de las disoluciones monosalinas, con variaciones siempre por debajo del 1 %. En el caso de los cationes, existe menos diferencia entre ambos, al estar las variaciones de su rechazo gobernadas por los aniones que le acompañan. En todos los casos la variación del rechazo de Mg^{2+} y Na^+ con la presión se encontró en un intervalo entre el 0 y el 15 %.

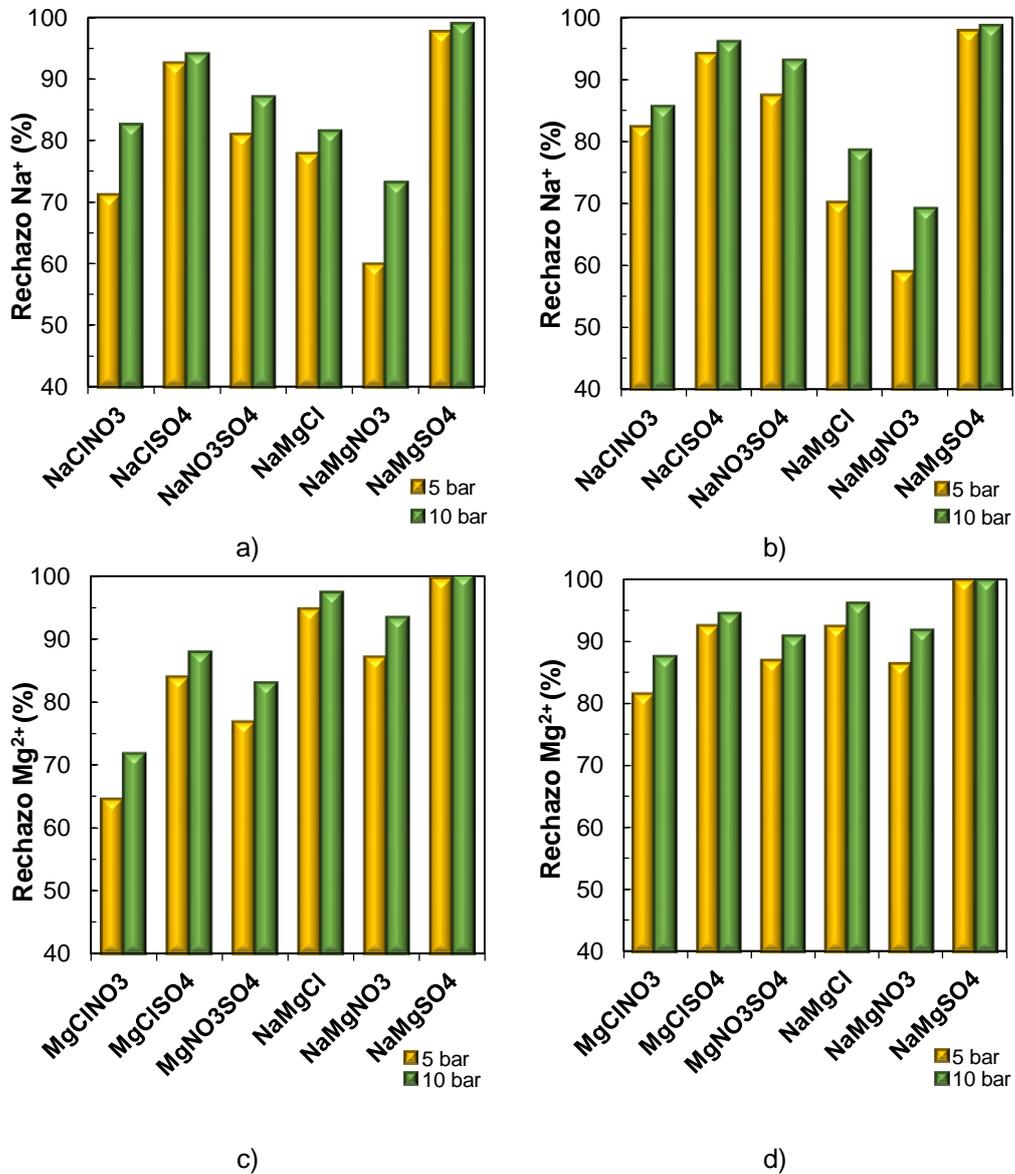


Figura V-20. Influencia de la presión en el rechazo de los cationes presentes en mezclas de tres iones.

a) 40 mEq/L b) 70 mEq/L c) 40 mEq/L d) Mg²⁺ 70 mEq/L

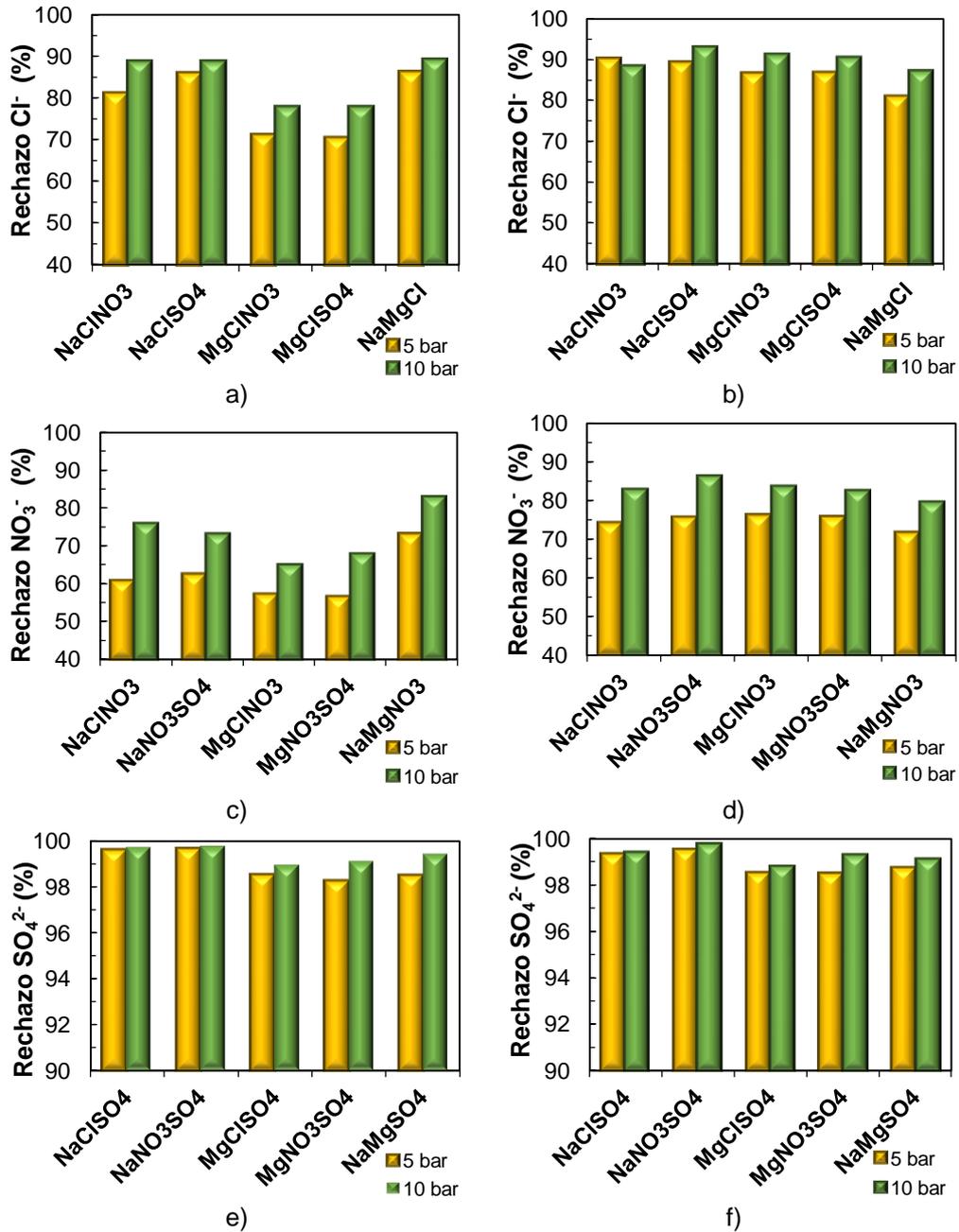


Figura V-21. Influencia de la presión en el rechazo de los aniones presentes en las mezclas de tres iones. a) Cl⁻ 40 mEq/L b) Cl⁻ 70 mEq/L c) NO₃⁻ 40 mEq/L d) NO₃⁻ 70 mEq/L e) SO₄²⁻ 40 mEq/L f) SO₄²⁻ 70 mEq/L.

3.3.5. Influencia de la composición, concentración y presión en la densidad de flujo de permeado

En la Figura V-22 y la Figura V-23 se puede observar la relación lineal entre la presión aplicada y la densidad de flujo de permeado para las distintas mezclas de tres iones ensayados con los recortes de membrana 5 y 6, respectivamente. Así, puede comprobarse como, al igual que en el caso de las disoluciones monosalinas la constante de proporcionalidad entre densidad de flujo y presión se mantiene constante independientemente de la composición y concentración de la alimentación (Figura V-23).

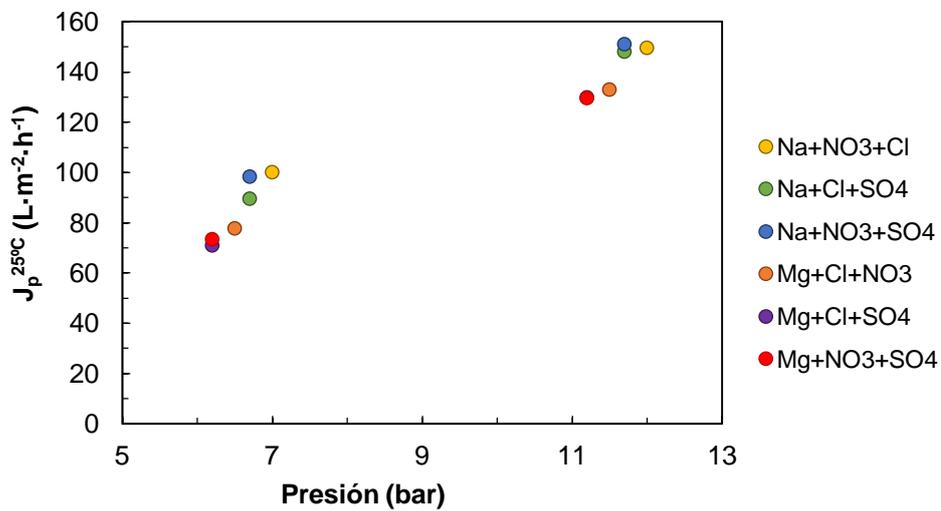


Figura V-22. Relación entre la presión y la densidad de flujo de permeado para las distintas mezclas de tres iones ensayadas y con una concentración total de 40 mEq/l (recorte 5).

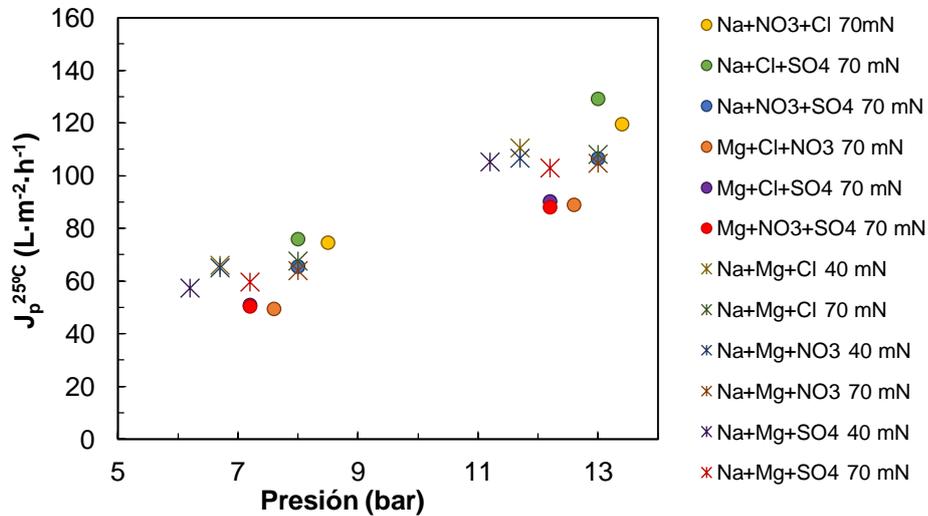


Figura V-23. Relación entre la presión y la densidad de flujo de permeado para las distintas mezclas de tres iones y los distintos niveles de concentración ensayados (recorte 6).

3.4. Ensayos con mezclas de cuatro iones

3.4.1. Influencia de la adición de un coion en el rechazo iónico

❖ Sales de sodio

El estudio se ha realizado con los ensayos realizados a una concentración total de 70 mEq/L por haber sido realizados con el mismo recorte. Los valores de rechazo obtenidos para cada uno de los iones en las mezclas ensayadas se muestran en la Figura V-24. Se puede observar cómo, añadir un nuevo ion a la alimentación no afecta significativamente al rechazo de los distintos iones, salvo en el caso del Na^+ .

❖ Sales de magnesio

Los resultados de rechazo para cada uno de los iones presentes en las mezclas de cuatro iones se recogen en la Figura V-25. Estos resultados son análogos a los obtenidos en el caso de las mezclas con Na^+ , donde el rechazo iónico no parece verse influido por la complejidad de la alimentación. Sólo en el caso del Mg^{2+} se observan variaciones en el rechazo según la composición de la alimentación, siendo menor el rechazo del mismo cuando la proporción de NO_3^- en la mezcla es mayor.

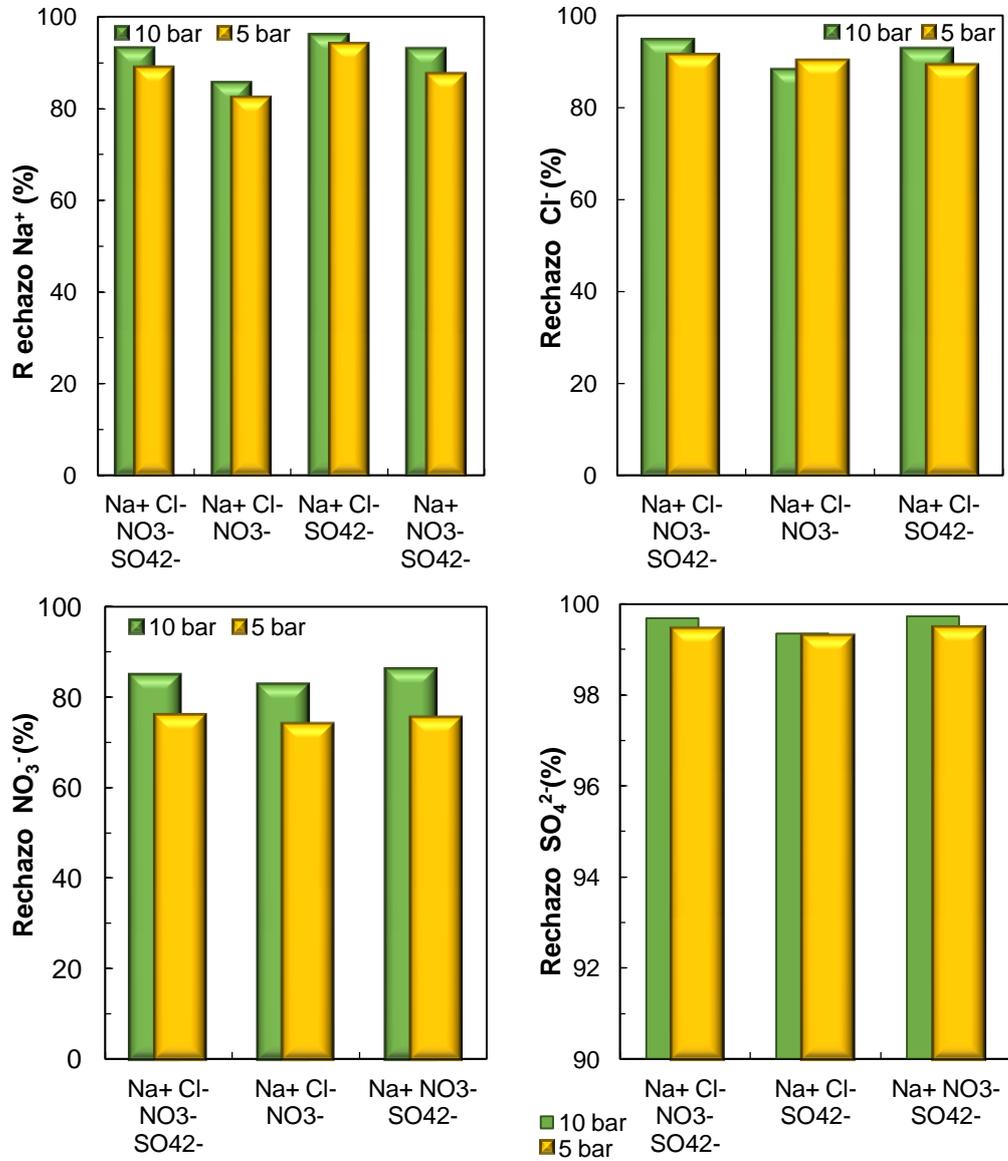


Figura V-24. Rechazo de los distintos iones para las mezclas de tres y cuatro iones con Na⁺ como catión común para una concentración total de 70 mEq/L.

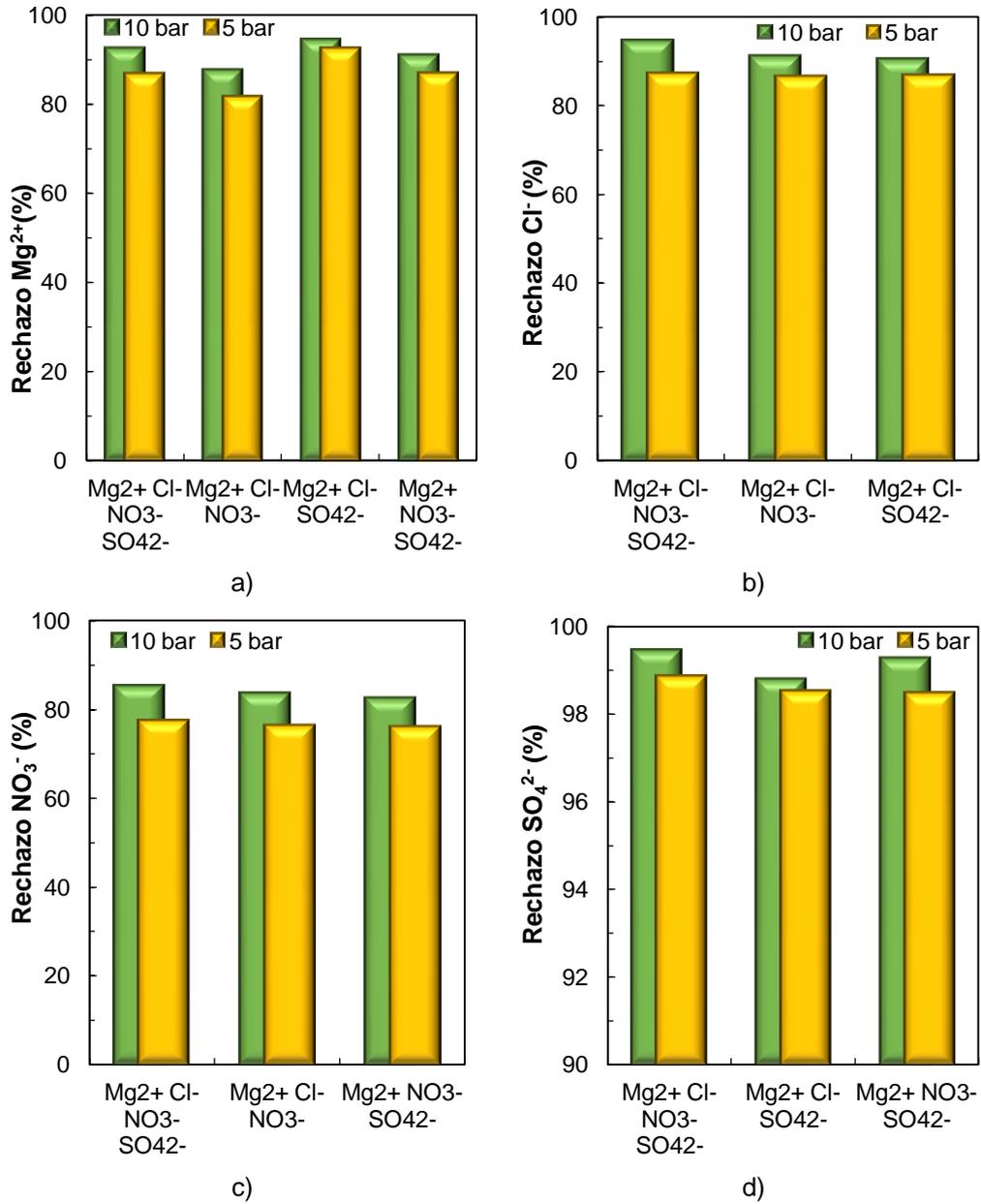
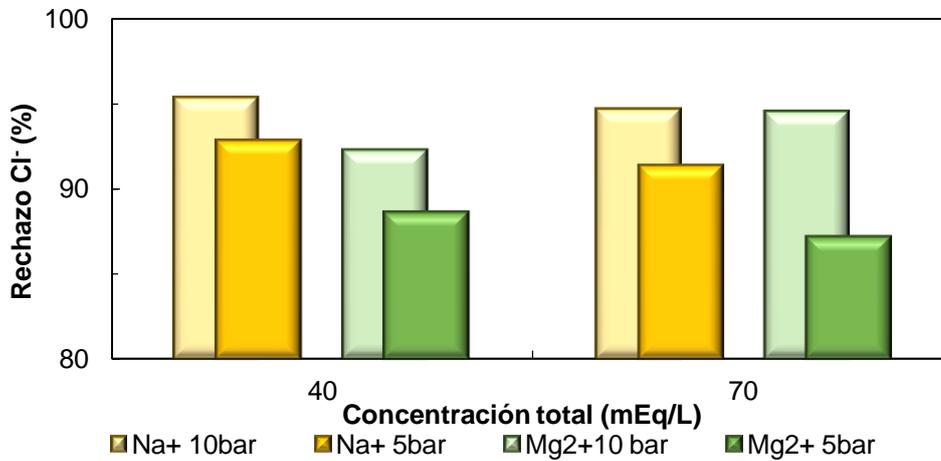


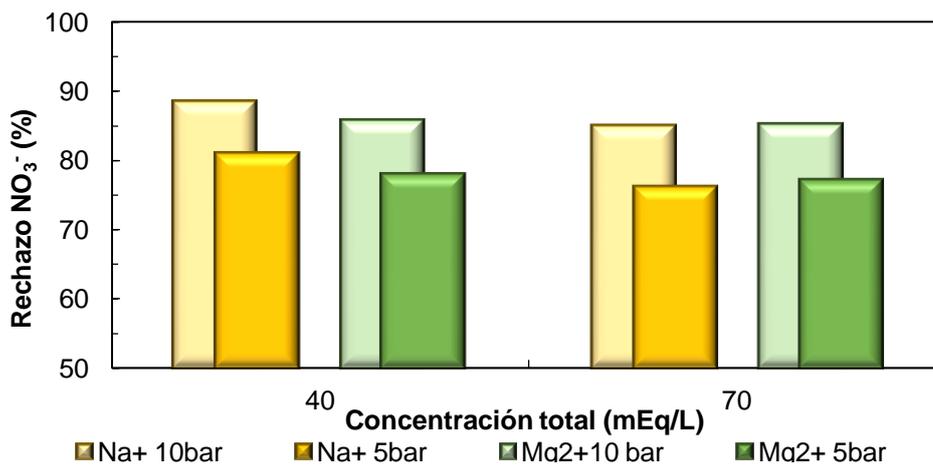
Figura V-25. Rechazo de los distintos iones para las mezclas de tres y cuatro iones con Mg^{2+} como catión común para una concentración total de 70 mEq/L.

3.4.2. Influencia de la composición de la alimentación en el rechazo iónico

En la Figura V-26 se recogen las variaciones observadas en el rechazo iónico cuando en la mezcla de cuatro iones se encontraba presente el catión Mg^{2+} o el catión Na^+ como contraion común. Puede observarse como, al igual que en el caso de emplearse disoluciones de tres iones (Figura V-19) el SO_4^{2-} es el ion menos afectado por el cambio de catión. En cuanto a los aniones monovalentes, la influencia del catión les afecta prácticamente por igual, siendo mayor el rechazo en el caso del Na^+ que en el del Mg^{2+} , por ser este último menos rechazado debido a su doble carga positiva.



a)



b)

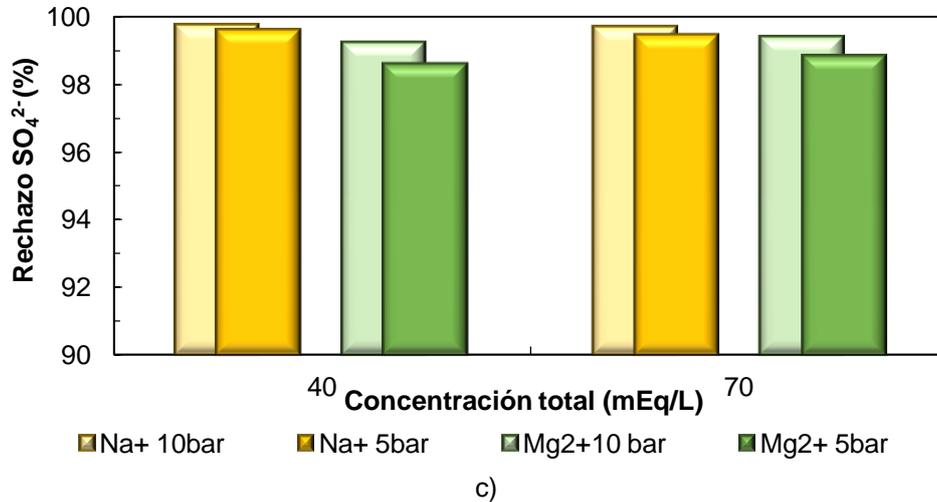


Figura V-26. Rechazo de los distintos aniones (a) Cl^- b) NO_3^- c) SO_4^{2-}) en función del catión común en las mezclas de cuatro iones para los dos niveles de concentración total y presión ensayados.

3.4.3. Influencia de la concentración en el rechazo iónico

La variación del rechazo de los distintos iones al aumentar la concentración total en la alimentación se puede ver en la Figura V-27 para las dos mezclas de cuatro iones probadas y ambos niveles de presión.

Se puede ver cómo el rechazo de todos los iones se ve disminuido ligeramente al aumentar la concentración iónica en la alimentación, como ya ocurría en el caso de las disoluciones monosalinas (Figura V-4) y las mezclas de tres iones (Figura V-19). Este descenso del rechazo es común para todos los iones presentes en la mezcla salvo para el ion SO_4^{2-} , siendo su rechazo independiente de la concentración en la alimentación, como ya se ha descrito para el resto de alimentaciones ensayadas.

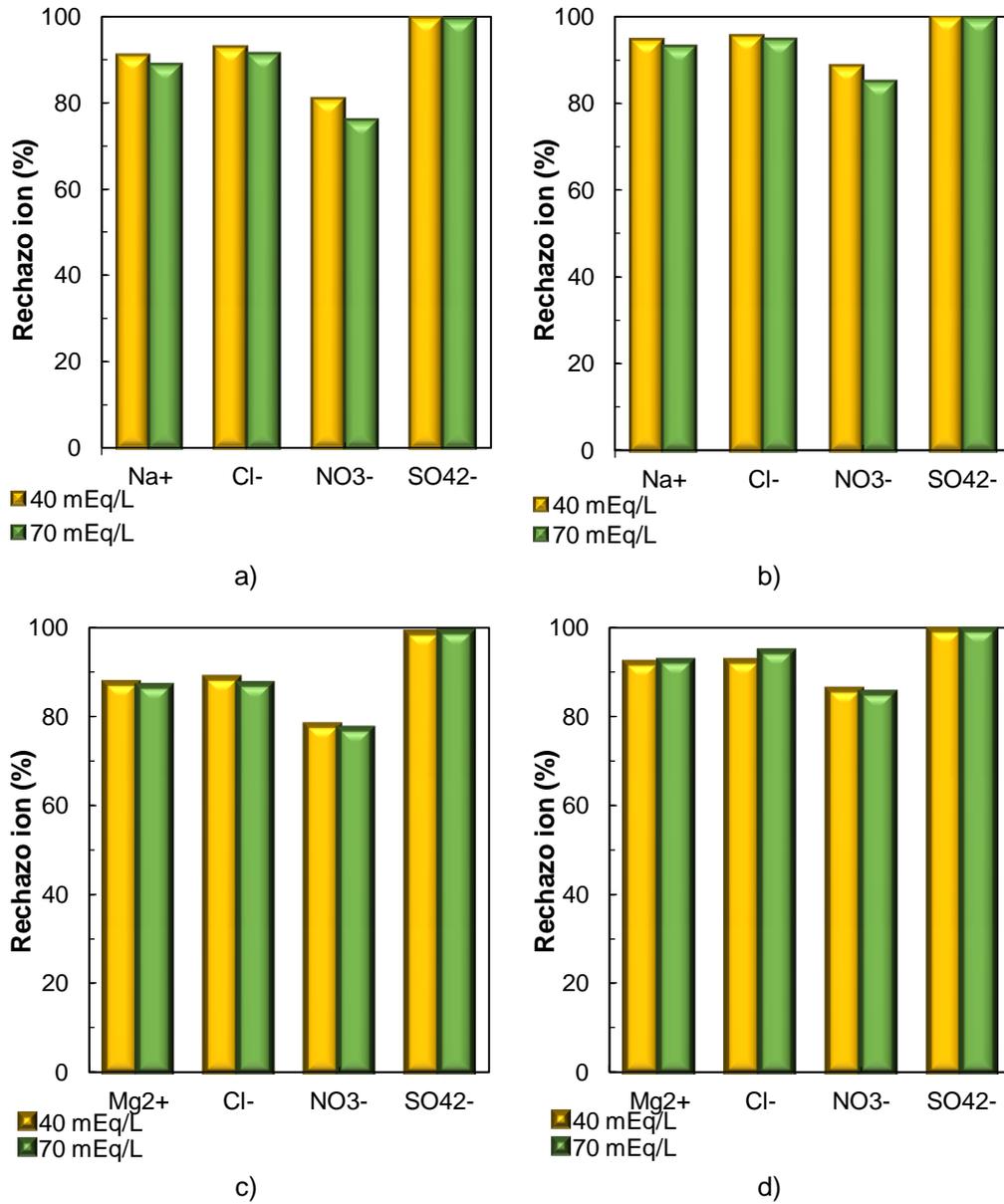


Figura V-27. Variación del rechazo iónico con la concentración de la alimentación para las mezclas de cuatro iones. a) Mezcla con Na⁺ y 5 bar b) Mezcla con Na⁺ y 10 bar c) Mezcla con Mg²⁺ y 5 bar d) Mezcla con Mg²⁺ y 10 bar

3.4.4. Influencia de la presión en el rechazo iónico

El rechazo para cada ion en función de la presión aplicada para las mezclas con Na⁺ y Mg²⁺ y los dos niveles de concentración ensayados se recoge en la Figura V-28.

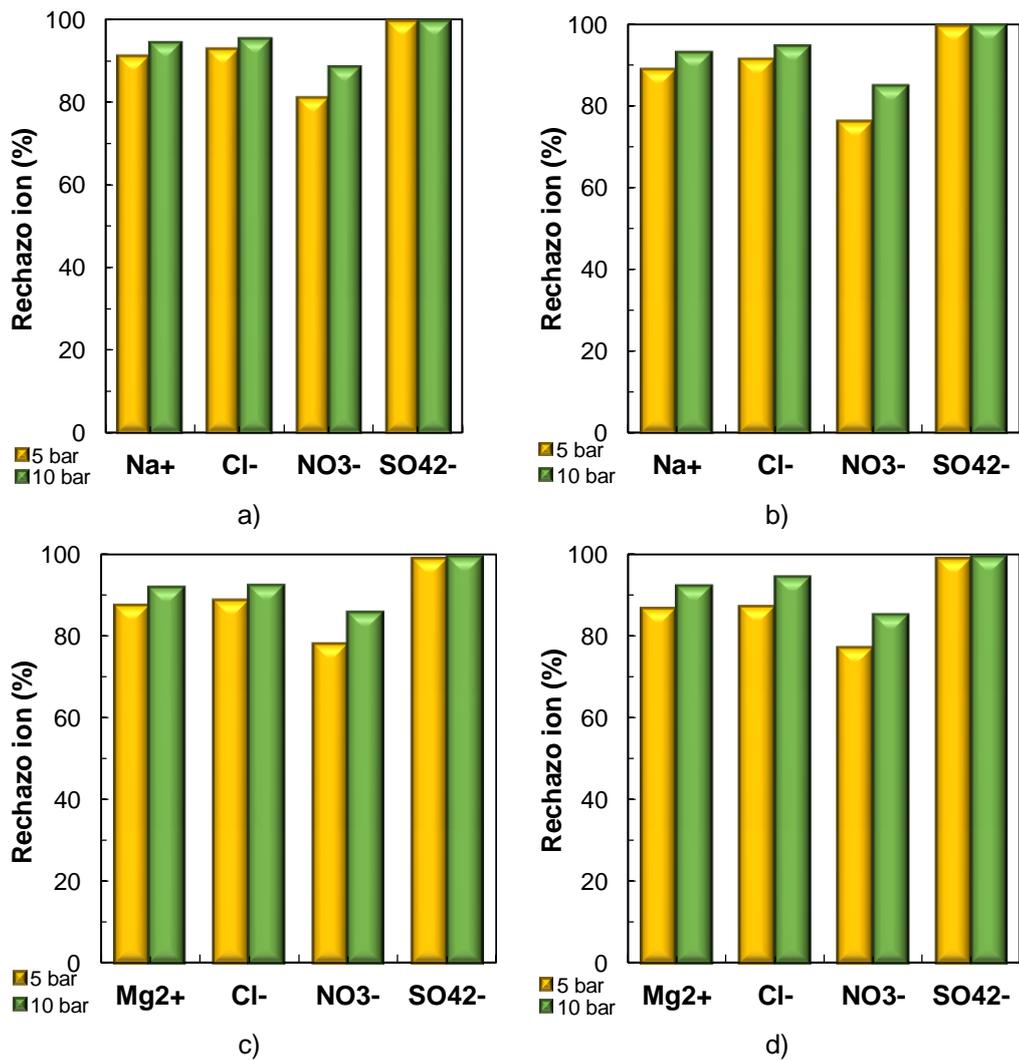


Figura V-28. Variación del rechazo iónico con la presión aplicada para las mezclas de cuatro iones. a) Mezclas con Na⁺ y 40 mEq/L b) Mezclas con Na⁺ y 70 mEq/L c) Mezclas con Mg²⁺ y 40 mEq/L d) Mezclas con Mg²⁺ y 70 mEq/L

Ante estos resultados se puede concluir que un aumento de la presión aplicada provoca un aumento en el rechazo de todos los iones, como ya se había descrito para alimentaciones con un menor número de iones (Apartados 3.2.3 y 3.3.4).

3.4.5. Influencia de la composición, concentración total y presión en la densidad de flujo de permeado

En la Figura V-29 se representa la variación existente entre la densidad de flujo de permeado y la presión aplicada para todas las mezclas de cuatro iones ensayadas, a ambos niveles de concentración. De los resultados puede concluirse que ni la composición de la alimentación ni la concentración de la misma influyen en la densidad de flujo de permeado al mantenerse la relación entre densidad de flujo y presión en todos los casos.

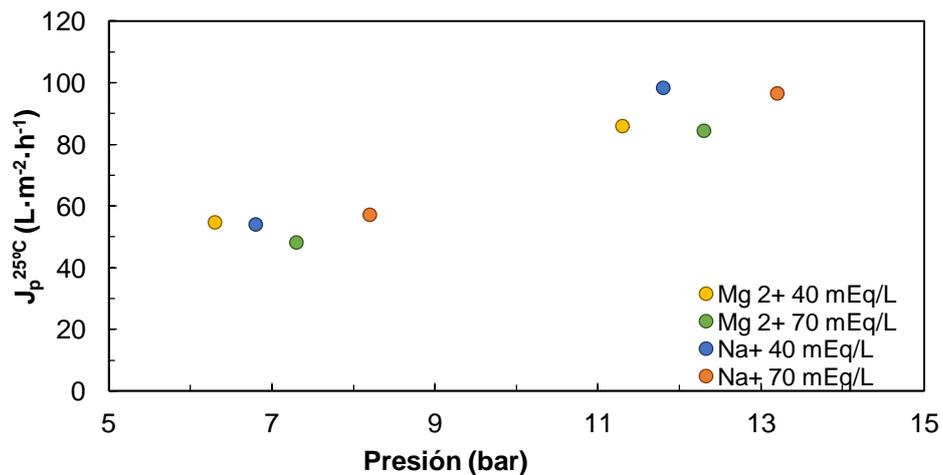


Figura V-29. Relación entre la densidad de flujo de permeado y la presión aplicada para las distintas mezclas de cuatro iones ensayadas.

3.5. Ensayos con iones en baja concentración

3.5.1. Influencia de la presencia del ion minoritario en la densidad de flujo de permeado

Los datos de densidad de flujo de permeado obtenidos en función de la relación de ion minoritario en la alimentación se recogen en la Figura V-30 para la concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L.

Para este último caso, donde se ha probado un mayor rango de concentración del ion minoritario, se puede observar cómo la adición de éste en pequeñas cantidades provoca una rápida caída del caudal de permeado obtenido, para todas las presiones efectivas ensayadas.

Al trabajar con una presión fija (la correspondiente en cada ensayo), esta disminución en la densidad de flujo de permeado puede ser atribuida al aumento de la concentración en la alimentación, aumentando la presión osmótica haciendo que disminuya la presión efectiva aplicada.

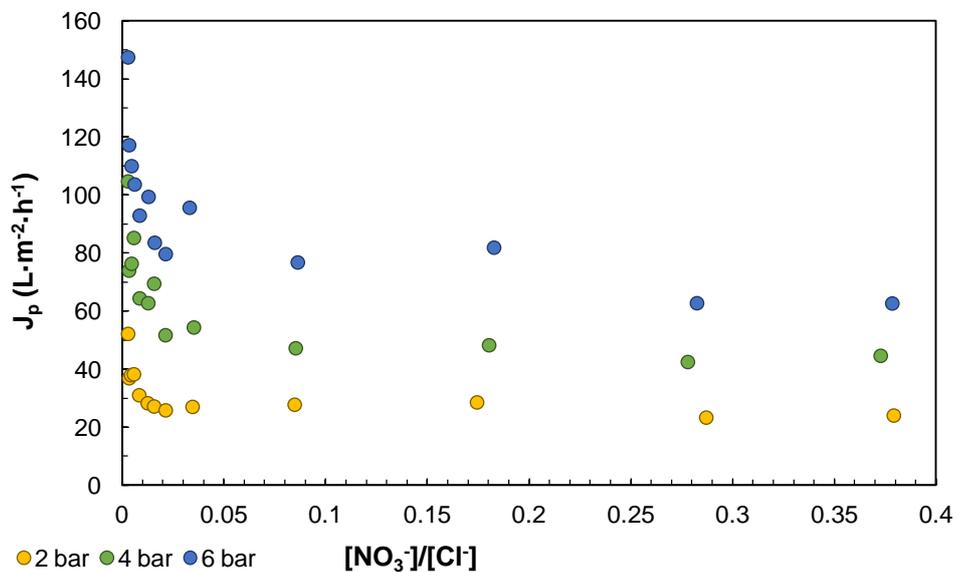


Figura V-30. Densidad de flujo de permeado en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L.

Se calculó el flujo en el permeado tanto del ion mayoritario como del ion minoritario a partir de los datos de caudal de permeado y de la concentración de cada uno en el mismo. Los resultados, para la concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L, se recogen en la Figura V-31 y la Figura V-32.

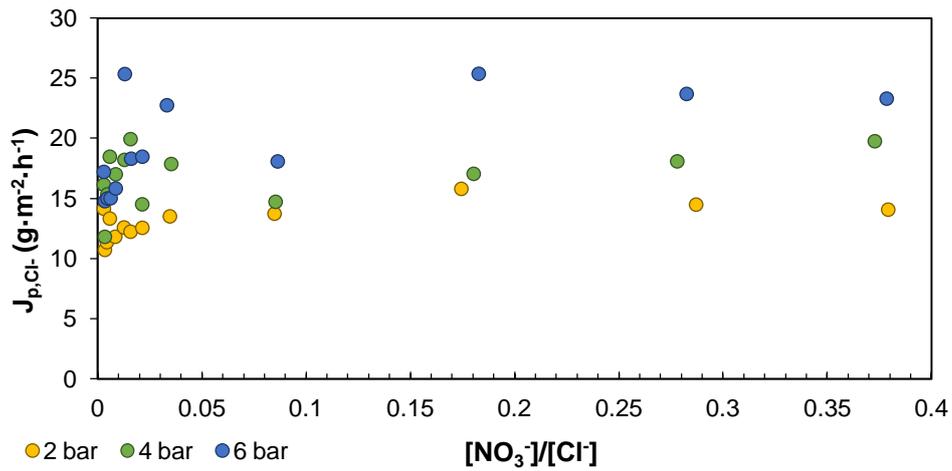


Figura V-31. Densidad de flujo de permeado para el ion mayoritario (Cl⁻) en función de la fracción de ion minoritario (NO₃⁻) presente en la alimentación. Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L.

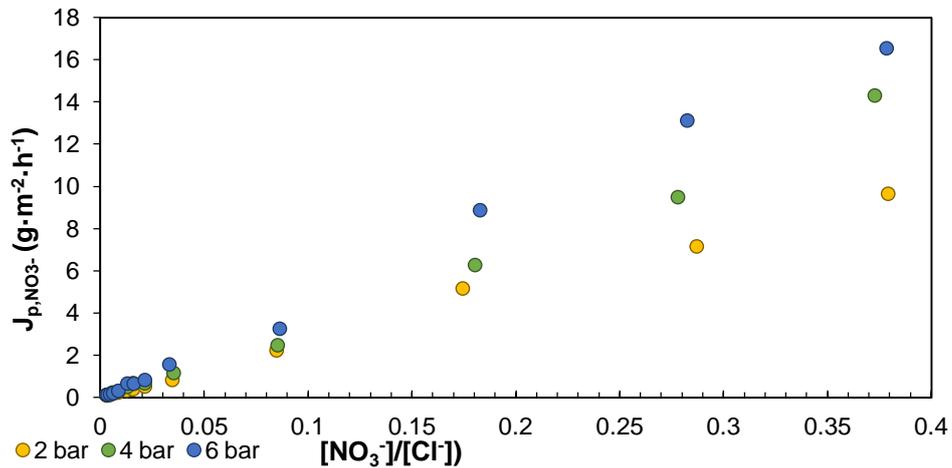


Figura V-32. Densidad de flujo de permeado del ion minoritario (NO₃⁻) en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación. Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L.

Se puede observar cómo un aumento en la concentración del ion minoritario no parece afectar significativamente al flujo del ion mayoritario a través de la membrana, ya que éste permanece prácticamente constante para todo el rango de concentraciones de ion NO_3^- probado. No se observa ninguna tendencia distinta por debajo de la fracción de 0.05 a diferencia de la disminución observada en la Figura V-30 para la densidad de flujo volumétrico.

En el caso del flujo de ion minoritario, se observa una tendencia lineal entre el flujo del mismo a través de la membrana y su presencia en la alimentación.

3.5.2. Influencia de la presencia del ion minoritario en el rechazo iónico

La variación del rechazo en función de la presencia del ion minoritario en la alimentación se encuentra recogida en la Figura V-33 y la Figura V-34 para una concentración de ion mayoritario de 20 y 30 mEq/L, respectivamente. En ambos casos se observa una tendencia similar a la obtenida para la densidad de flujo de permeado con un descenso brusco del rechazo para bajas fracciones de ion minoritaria, menor para fracciones mayores. Esta misma tendencia se puede observar para el rechazo tanto del ion mayoritario como del ion minoritario, como se observa en la Figura V-35.

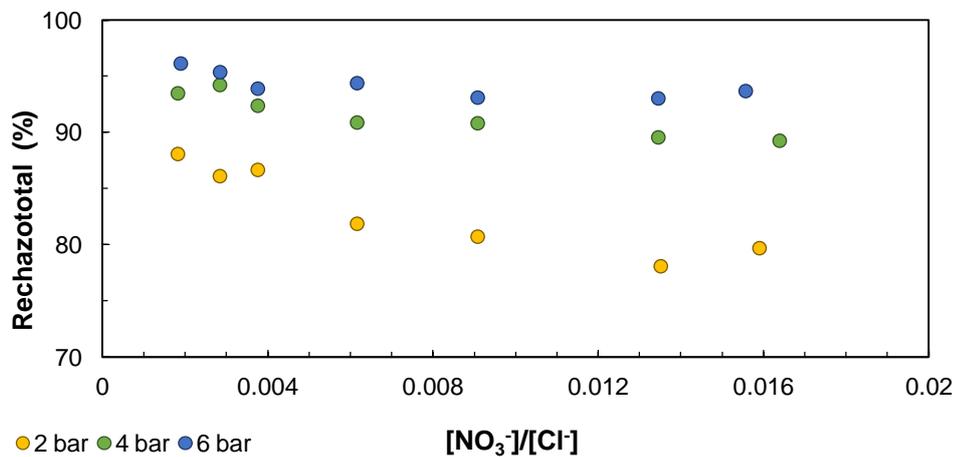


Figura V-33. Rechazo total en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración total de ion mayoritario de 20 mEq/L.

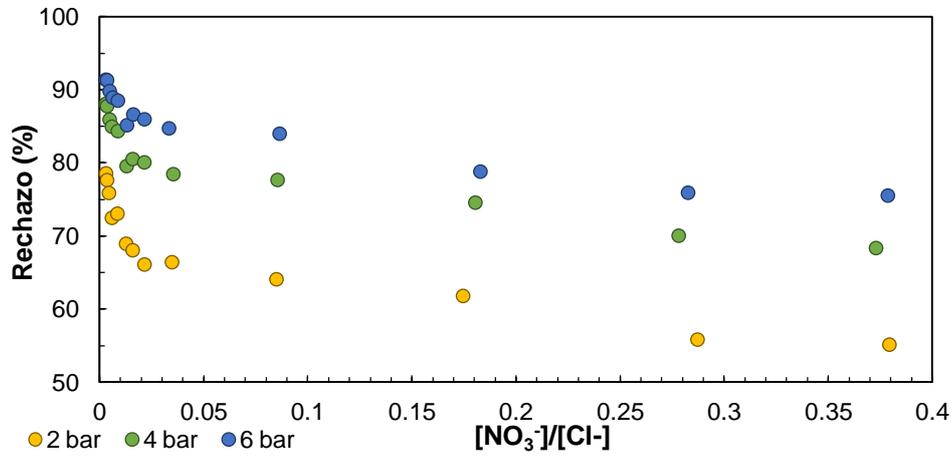


Figura V-34. Rechazo total en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación. (Concentración de ion mayoritario = 30 mEq/L).

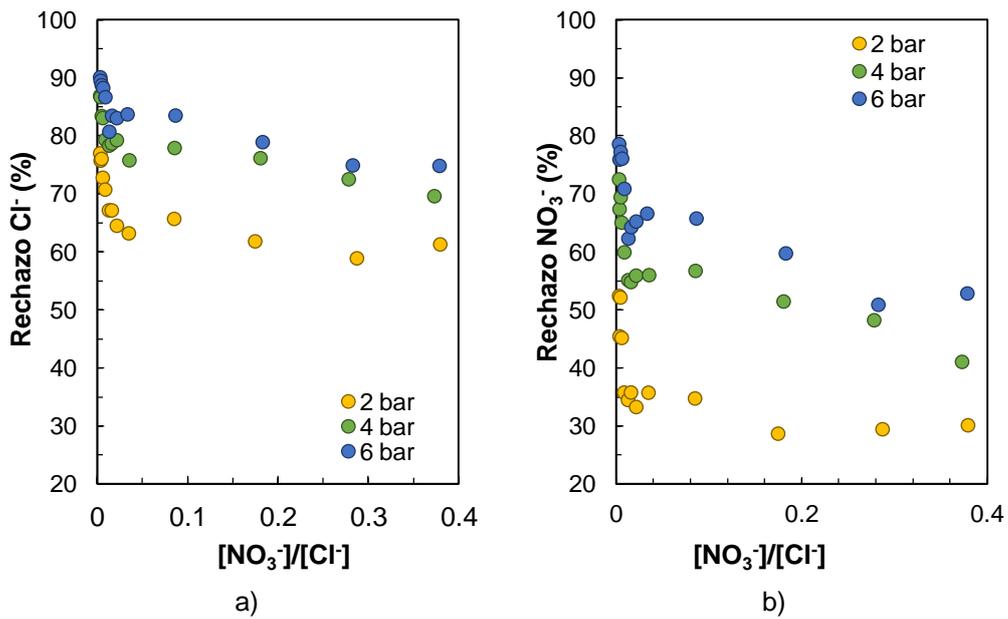


Figura V-35. Rechazo del ion mayoritario (a) y del ion minoritario (b) en función de la fracción de ion minoritario presente en la alimentación para una concentración de ion mayoritario de 30 mEq/L.

4. Conclusiones

- ❖ Los recortes de la membrana ESNA1-LF2 presentan una alta permeabilidad respecto a otras membranas comerciales de nanofiltración.
- ❖ El valor de permeabilidad medio obtenido es de $23.01 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ con una variación entre recortes del 15 %, menor que la estimada por el fabricante entre dos módulos distintos.
- ❖ Atendiendo al orden de rechazo de las disoluciones monosalinas, la membrana se encuentra cargada negativamente en el rango de pH de trabajo (5.8 - 6.2).
- ❖ El rechazo de las disoluciones monosalinas viene principalmente explicado por la teoría de exclusión de Donnan, siendo el orden de rechazo de los aniones $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ y el de cationes $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$.
- ❖ En el caso de disoluciones monosalinas, una mayor concentración en la alimentación provoca un menor rechazo iónico, debido al apantallamiento de la carga superficial de la membrana.
- ❖ La disminución del rechazo iónico con el aumento de la concentración es independiente de la complejidad de la alimentación y se observa tanto para disoluciones monosalinas como para mezclas multiiónicas.
- ❖ Un mayor gradiente de presión conlleva un aumento del rechazo de disoluciones monosalinas, al aumentar el flujo de permeado a través de la membrana, produciendo una dilución de la concentración iónica en el mismo.
- ❖ Este aumento del rechazo iónico con el nivel de presión efectiva se observa para todas las mezclas ensayadas, tanto para disoluciones monosalinas como para mezclas multiiónicas.
- ❖ La densidad de flujo de permeado es proporcional al gradiente de presión efectiva para todas las disoluciones monosalinas y mezclas, así como para todos los niveles de concentración ensayados.
- ❖ La variación del rechazo iónico al añadir un coion a la alimentación se explica mediante la teoría de exclusión de Donnan. Así, el rechazo de los coiones menos rechazados se ve disminuido y el de los más rechazados se ve aumentado.

- ❖ La adición de un contraion a la alimentación provocó un cambio en el orden de rechazo de los cationes, siendo el Na^+ el menos rechazado en este caso. Esta variación se atribuye a la adsorción de iones Mg^{2+} en la superficie de la membrana, provocando una disminución del efecto de carga. Este efecto es mayor cuanto mayor es la concentración del ion Mg^{2+} en la alimentación.
- ❖ Al igual que para las mezclas de tres iones, en las mezclas de cuatro iones es la teoría de exclusión de Donnan la que puede explicar el rechazo observado. La adición de nuevos coiones, hace disminuir el rechazo de los iones menos rechazados y aumentar el rechazo de los iones más rechazados.

5. Bibliografía

- [1] D. Wang, M. Su, Z. Yu, X. Wang, M. Ando, T. Shintani, Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions, *Desalination*. 175 (2005) 219–225.
- [2] X. Wang, W. Wang, D. Wang, Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions, *Desalination*. 145 (2002) 115–122.
- [3] Y. Xu, R.E. Lebrun, Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: Effect of pH, ionic strength and solute type, *J. Memb. Sci.* 158 (1999) 93–104.
- [4] J. Peeters, J. Boom, Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *J. Memb. Sci.* 145 (1998) 199–209.
- [5] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Memb. Sci.* 126 (1997) 91–105.
- [6] S. Choi, Z. Yun, S. Hong, K. Ahn, The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes of the removal of nitrate and fluoride, *Desalination*. 133 (2001) 53–64.
- [7] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, Nanofiltration study of the interaction between bicarbonate and nitrate ions, *Desalination*. 250 (2010) 773–777.
- [8] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: numerical identification of electric and dielectric contributions, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 225–233.
- [9] A. Santafé-Moros, J. Gozálvez-Zafrilla, J. Lora-García, Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane, *Desalination*. 204 (2007) 63–71.
- [10] M. Su, D.X. Wang, X.L. Wang, M. Ando, T. Shintani, Rejection of ions by NF membranes for binary electrolyte solutions of NaCl, NaNO₃,

- CaCl₂ and Ca(NO₃)₂, Desalination. 191 (2006) 303–308.
- [11] J. Garcia-Aleman, J.M. Dickson, Permeation of mixed-salt solutions with commercial and pore-filled nanofiltration membranes: Membrane charge inversion phenomena, *J. Memb. Sci.* 239 (2004) 163–172.
- [12] A. Santafé Moros, Estudio de la influencia del contenido iónico y el pH sobre el comportamiento de la nanofiltración en la potabilización de aguas con exceso de nitratos, Universitat Politècnica de València, 2005.
- [13] G. Hagemeyer, R. Gimbel, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*. 117 (1998) 247–256.
- [14] H.M. Krieg, S.J. Modise, K. Keizer, H.W.J.P. Neomagus, Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal, *Desalination*. 171 (2005) 205–215.
- [15] L. Paugam, S. Taha, G. Dorange, P. Jaouen, F. Quéméneur, Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition, *J. Memb. Sci.* 231 (2004) 37–46.
- [16] M.H.V. Mulder, E.M. van Voorthuizen, J.M.M. Peeters, Membrane characterization, in: A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.), *Nanofiltration - Princ. Appl.*, Elsevier, Oxford, 2005.
- [17] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of chemistry and physics*, Internet, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005. <http://www.hbcpnetbase.com>.
- [18] Hydranautics, ESNA1-LF2-LD (Hoja de especificaciones), (2011). <http://www.membranes.com/docs/8inch/ESNA1-LF2-LD.pdf>.
- [19] A. Llansana, E. Ferrero, V. Ayala, J.J. Malfeito, Characterization of nanofiltration membranes and their evaluation for RO desalination pre-treatment, in: *IDA World Congr.*, Maspalomas, Gran Canaria, 2007.
- [20] I. Escalona, F. Stuber, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Fabregat, J. Font, Fenton coupled with nanofiltration for elimination of tartrazine, *Procedia Eng.* 44 (2012) 1781–1782.

- [21] L. Llenas, X. Martínez-Lladó, A. Yaroshchuk, M. Rovira, J. de Pablo, Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis desalination, *Desalin. Water Treat.* 36 (2011) 310–318.
- [22] E. Negareh, A. Antony, M. Bassandeh, D.E. Richardson, G. Leslie, Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 576–583.
- [23] B. Lew, L. Trachtengertz, S. Ratsin, G. Oron, A. Bick, Brackish groundwater membrane system design for sustainable irrigation: optimal configuration selection using analytic hierarchy process and multi-dimension scaling, *Front. Environ. Sci.* 2 (2014) 1–10.
- [24] C. Bartels, M. Wilf, W. Casey, J. Campbell, New generation of low fouling nanofiltration membranes, *Desalination.* 221 (2008) 158–167.
- [25] J. Yoon, G. Amy, J. Chung, J. Sohn, Y. Yoon, Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes., *Chemosphere.* 77 (2009) 228–35.
- [26] D.-X. Wang, X.-L. Wang, Y. Tomi, M. Ando, T. Shintani, Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 734–743.
- [27] J. Tanninen, M. Mänttari, M. Nyström, Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Memb. Sci.* 283 (2006) 57–64.
- [28] M. Hesampour, J. Tanninen, S.-P. Reinikainen, S. Platt, M. Nyström, Nanofiltration of single and mixed salt solutions: Analysis of results using principal component analysis (PCA), *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 1569–1579.
- [29] D. Nanda, K.-L. Tung, C.-C. Hsiung, C.-J. Chuang, R.-C. Ruaan, Y.-C. Chiang, et al., Effect of solution chemistry on water softening using charged nanofiltration membranes, *Desalination.* 234 (2008) 344–353.
- [30] B. Balannec, M. Vourch, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 195–200.

- [31] V. Yangali-Quintanilla, A. Verliefde, T.-U. Kim, A. Sadmani, M. Kennedy, G. Amy, Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 342 (2009) 251–262.
- [32] Y.-L. Lin, P.-C. Chiang, E.-E. Chang, Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 20–29.
- [33] J. Luo, Y. Wan, Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 372 (2011) 145–153.
- [34] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- [35] M. Diná Alfonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 529–541.
- [36] J. Padova, Ion-solvent interaction. II. Partial molar volume and electrostriction: a thermodynamic approach, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1552–1557.
- [37] A.A. Hussain, S.K. Nataraj, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 321–336.
- [38] P.C.F. Pau, J.O. Berg, W.G. McMillan, Application of Stokes' law to ions in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2671–2679.
- [39] K. Linde, A.-S. Jönsson, Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate, *Desalination*. 103 (1995) 223–232.
- [40] J. Schaep, C. Vandecasteele, Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 188 (2001) 129–136.

- [41] C. Mazzoni, L. Bruni, S. Bandini, Nanofiltration: Role of the electrolyte and pH on Desal DK performances, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2254–2262.
- [42] J.M. Gozávez-Zafrilla, A. Santafé-Moros, J.C. García-Díaz, Crossed mixture–process design approach to model nanofiltration rejection for non-dilute multi-ionic solutions in a given range of solution compositions, *Desalination*. 315 (2013) 61–69.
- [43] G.M. Rios, R. Joulie, S.J. Sarrade, M. Carlès, Investigation of Ion Separation by Microporous Nanofiltration Membranes, *AIChE J.* 42 (1996) 2521–2528.
- [44] T.K. Dey, V. Ramachandhran, B.M. Misra, Selectivity of anionic species in binary mixed electrolyte systems for nanofiltration membranes, *Desalination*. 127 (2000) 165–175.
- [45] P.Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul, Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 12 (1997) 175–181.

VI. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo

1. Introducción

En el Capítulo II se han detallado las ecuaciones utilizadas por el modelo DSPM con efectos dieléctricos para modelizar el proceso de separación con membranas de nanofiltración en función de cinco parámetros: radio de poro (r_p), espesor efectivo ($\Delta x/A_k$), parámetros de carga (X_{dq} y X_{ds}) y constante dieléctrica en el poro (ϵ_p).

A la hora de determinar estos parámetros, bien sea experimentalmente o a través del ajuste de resultados, es útil conocer la importancia de cada uno de ellos en el cálculo de las variables de salida del modelo. De esta manera, se podrá estimar el grado de esfuerzo que debe destinarse a la determinación de cada uno de ellos.

Para modelos sencillos, la influencia de los parámetros en los resultados puede obtenerse directamente a partir del estudio de sus ecuaciones, pero en modelos complejos, puede no ser factible y se debe recurrir a un análisis de sensibilidad paramétrico.

El análisis de sensibilidad establece cómo afectan a las variables de salida de un modelo variaciones relativamente pequeñas en los valores de los parámetros para unas variables de entrada dadas y, así, determinar el orden de importancia de los parámetros. Además, sirve para detectar fallos en la estructura del modelo, por ejemplo si el modelo está sobreparametrizado o si existen parámetros a los que el modelo resulta insensible.

Un análisis de sensibilidad de primer orden suele hacerse ejecutando el modelo para diversos valores del parámetro cuya sensibilidad quiere calcularse, dejando fijos todos los demás. Teniendo en cuenta que la sensibilidad respecto de un parámetro puede depender de los valores adoptados por los demás, para un conocimiento más profundo del modelo se realizaría un análisis de sensibilidad global, estudiando la variación de las variables de respuesta del modelo frente a combinaciones de parámetros. Se trata de un análisis más complejo, ya que el análisis de todas las posibles combinaciones puede resultar inviable en modelos con un elevado número de parámetros, teniendo que recurrir a métodos de Montecarlo o a diseños de experimentos para llevarlo a cabo.

El objetivo que se plantea con este capítulo es el de evaluar la importancia de los cinco parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos en los resultados del mismo. Para ello, se llevará a cabo un análisis de sensibilidad de primer orden para

conocer la influencia general y el grado de importancia de cada uno de los parámetros en las dos variables de salida del modelo: densidad de flujo de permeado y rechazo iónico. Se estudiará también si el tipo de alimentación es un factor importante en la sensibilidad del modelo frente a los parámetros, realizando todo el estudio con distintos iones.

2. Metodología

2.1. Estudio de la influencia individual de cada parámetro en los resultados del modelo

Para estudiar la influencia individual de cada parámetro en las variables de salida del modelo, se realizó un barrido de cada uno en un rango de valores determinado, manteniendo el resto de ellos fijo en un valor de referencia. Se calcularon los valores de densidad de flujo de permeado y rechazo iónico con el modelo DSPM con efectos dieléctricos para cada uno de estos grupos de parámetros y para distintas alimentaciones.

En la Tabla VI-I se muestran los rangos de valores estudiados para cada parámetro así como el valor de referencia que se ha utilizado para cada uno de ellos cuando se estudia la variación de otros parámetros. Los rangos seleccionados son los encontrados habitualmente en la bibliografía para membranas de nanofiltración comerciales [1–6].

Tabla VI-I. Rango de valores de cada parámetro analizado para evaluar su influencia en las variables de salida del modelo.

Parámetro	Rango de valores	Valor de referencia
r_p (nm)	0.35 – 1.50	0.6
$\Delta x/A_k$ (μm)	0.025 - 2	0.5
X_{dq}	-30 - +30	-5
X_{ds}	0 - 1	0.5
ϵ_p	25 - 80	40

Debido a la dependencia de algunos de los parámetros del modelo con respecto a la alimentación utilizada, se han seleccionado distintas alimentaciones para realizar los cálculos con el modelo. Se seleccionaron distintas sales de las utilizadas experimentalmente en el Capítulo V. Para cubrir un mayor rango de rechazos, se seleccionaron sales con un anión y catión monovalente (NaCl), con un anión divalente y un catión monovalente (Na_2SO_4), con un anión monovalente y un catión divalente (MgCl_2) y con un anión y catión divalente (MgSO_4). La concentración total se fijó en 22.5 mEq/L en todos los casos.

A la hora de realizar las simulaciones, se establecieron unas condiciones de operación fijas: velocidad transversal de 2 m/s, temperatura de 25 °C, pH de 6 y una presión de 6 bar. Se trata de valores típicos en la operación de membranas de nanofiltración y similares a las utilizadas en el estudio experimental realizado en el laboratorio (Capítulo V).

2.2. Determinación del orden de importancia de los parámetros en los resultados del modelo

Para determinar el grado de importancia de los distintos parámetros en las variables de salida se compararon las variaciones en las variables de salida cuando el parámetro correspondiente se modificaba en un $\pm 20\%$ con respecto a su valor de referencia.

Se han definido dos casos con distintas alimentaciones: una disolución de NaCl con una concentración de 22.5 mEq/L y una mezcla equinormal de NaCl y MgCl_2 con una concentración total de 25 mEq/L.

Para poder evaluar el cambio en el rechazo para distintos valores de densidad de flujo de permeado para cada grupo de parámetros, se ensayaron distintas presiones, en un rango de 1.5 a 20 bar. En cuanto al resto de condiciones operativas, se fijaron en los mismos valores que en el estudio general (apartado 2.1).

3. Discusión de resultados

3.1. Influencia individual de cada parámetro en la densidad de flujo de permeado

La ecuación que utiliza el modelo DSPM con efectos dieléctricos para modelizar la densidad de flujo de permeado en función de ciertos parámetros y propiedades de la alimentación (ecuación (II.25)) es lo suficientemente sencilla como para poder estimar la influencia de cada uno de los parámetros incluidos en la misma de manera directa. Aún así, el análisis de sensibilidad se llevó a cabo como si se tratase de un modelo de caja negra, permitiendo encontrar posibles errores en el programa de cálculo.

Analizando la ecuación (II.25), puede verse cómo la densidad de flujo de permeado puede verse afectada por el rechazo si se trabaja a una presión de operación fija. La diferencia de presión efectiva a ambos lados de la membrana tiene en cuenta la presión osmótica que se establece por la diferencia de concentraciones en el alimento y en el permeado. Así, si la variación de los distintos parámetros hace variar el rechazo iónico, este efecto se observará también en la densidad de flujo de permeado. Por ejemplo, con rechazos más altos, la concentración iónica en el permeado será menor, aumentando la diferencia de presión osmótica y, por lo tanto, disminuyendo la presión efectiva para una misma presión aplicada. Así, para no confundir los efectos de los parámetros sobre ambas variables, en este apartado se estudiará el efecto de los distintos parámetros sobre la permeabilidad de la membrana (densidad de flujo de permeado entre presión efectiva aplicada).

3.1.1. Radio de poro

Los resultados de la permeabilidad de la membrana al variar los valores de radio de poro con las distintas alimentaciones se muestran en la Figura VI-1. Estos resultados son consistentes con lo esperado al observar la ecuación (II.25), por la cual se espera una relación cuadrática entre ambas variables. Desde el punto de vista físico, se trata de una relación lógica al considerarse una membrana porosa; un mayor radio de poro proporcionará una mayor superficie para el paso del líquido a través de la membrana, obteniéndose un mayor caudal de permeado.

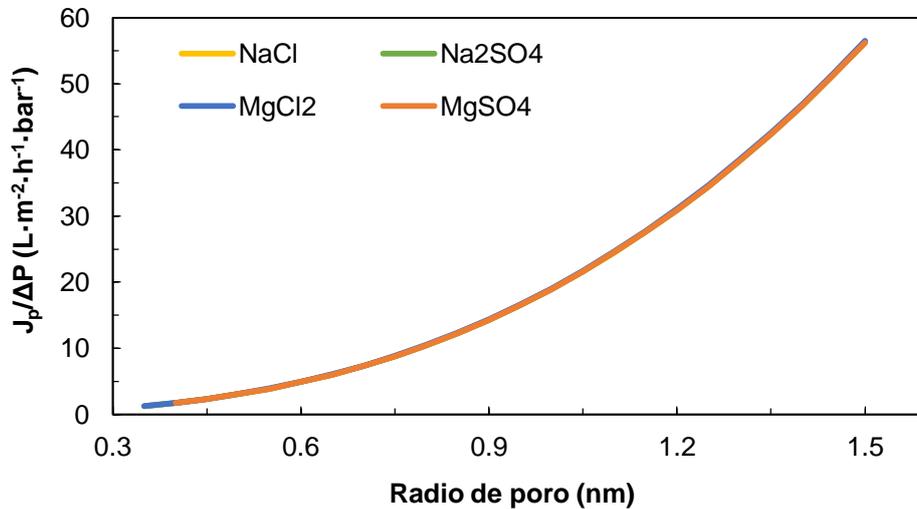


Figura VI-1. Influencia del radio de poro en la densidad de flujo de permeado.

Al haber representado los valores de permeabilidad, se ha anulado el efecto del rechazo en J_p y, por ello, no existe diferencia en la influencia observada para las distintas alimentaciones.

3.1.2. Espesor efectivo

Los resultados obtenidos al evaluar el efecto de la variación del parámetro $\Delta x/A_k$ en la permeabilidad de la membrana se muestran en la Figura VI-2. Dichos resultados son concordantes con la ecuación (II.25) que recogen una relación inversamente proporcional entre ambas variables. Así, mayores valores de $\Delta x/A_k$ corresponden con menores valores de caudal de permeado. Desde el punto de físico esto puede explicarse mediante un modelo de resistencias: un mayor espesor efectivo de la membrana ofrecerá una mayor resistencia al paso del líquido a través de la misma.

Se observa que, para valores muy bajos del parámetro $\Delta x/A_k$ la sensibilidad de la variable J_p hacia el mismo es muy elevada, mientras que por encima de cierto valor (aproximadamente $0.5 \mu m$) no se observa apenas variación en la densidad de flujo de permeado al incrementar el espesor efectivo.

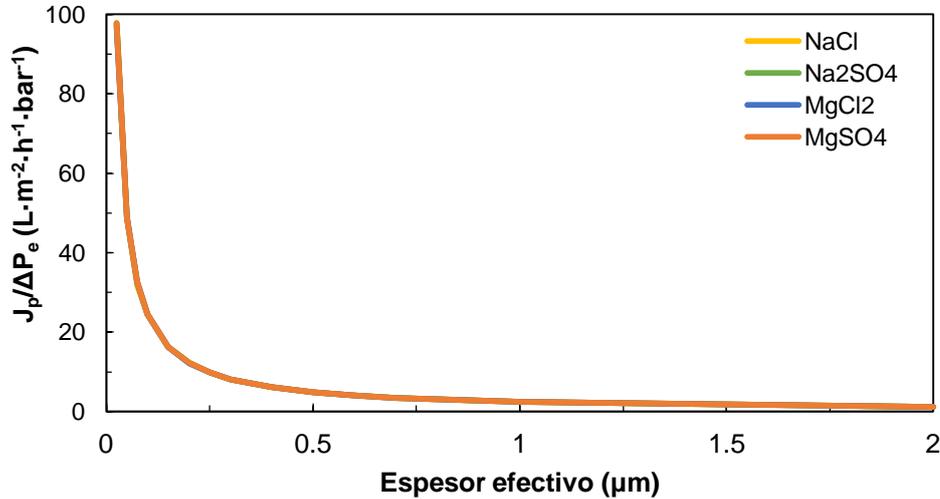


Figura VI-2. Influencia del espesor efectivo en la densidad de flujo de permeado.

3.1.3. Parámetros de carga y constante dieléctrica

Analizando la ecuación (II.25) utilizada para modelizar la densidad de flujo de permeado, no se espera una influencia directa de los parámetros de carga ni de la constante dieléctrica en la misma. Dichas variables tendrán efecto en el rechazo iónico y, por lo tanto en el gradiente de presión osmótica que se establece a ambos lados de la membrana. Al representar la variación de la permeabilidad de la membrana, el efecto de dichos parámetros en J_p se anularía.

En la Figura VI-3 se recoge la variación de la permeabilidad calculada para los distintos rangos de los parámetros X_{dq} , X_{ds} y ϵ_p . Con estos resultados, se puede confirmar que dichos parámetros no tienen influencia en la densidad de flujo de permeado calculada con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.

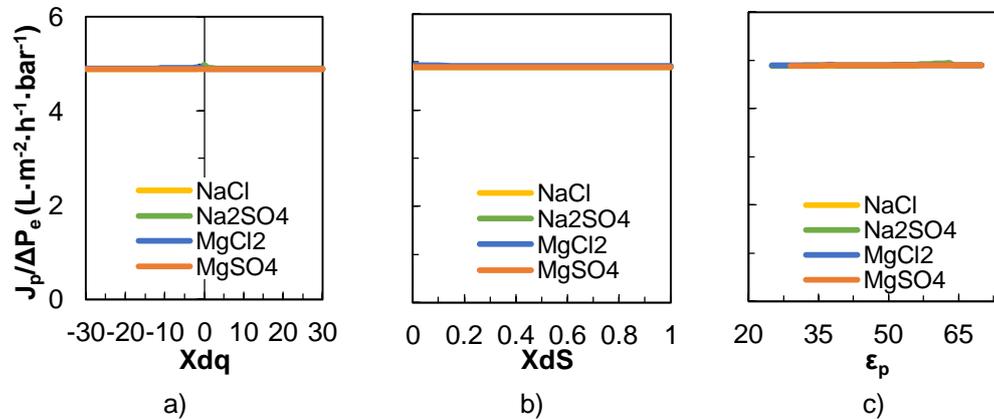


Figura VI-3. Influencia de distintos parámetros del modelo en la permeabilidad de la membrana. a) X_{dq} b) X_{dS} c) ϵ_p .

3.2. Influencia individual de cada parámetro en el rechazo

3.2.1. Radio de poro

Como se ha comprobado en el apartado anterior, el radio de poro tiene una influencia significativa en el cálculo de la densidad de flujo de permeado. Así, al representar el rechazo obtenido para diferentes valores de radio de poro no se compararán rechazos obtenidos para un mismo valor de densidad de flujo de permeado. Por ello, se ha elegido representar la variación del rechazo iónico calculado en función de la densidad de flujo de permeado, para distintos valores de radio de poro. Esta representación se recoge, para las distintas sales simples estudiadas, en la Figura VI-4. Puede observarse como un aumento del tamaño de poro de la membrana provoca una disminución del rechazo calculado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.

El comportamiento observado parece lógico si se tiene en cuenta únicamente los efectos estéricos en el rechazo de iones por parte de la membrana. Cuanto mayor sea el radio de poro, mayor será la facilidad de los iones de pasar a través de la misma y, por lo tanto, el rechazo disminuirá.

Con todas las sales estudiadas la tendencia observada es la misma aunque en el caso de las sales con SO_4^{2-} el rango de variación observada es muy baja, con rechazos por encima del 99.9 % en todos los casos. El mayor rechazo del ion SO_4^{2-}

se explica porque, además de por ser un ión de mayor tamaño (Tabla V-VIII) debido a efectos de cargas, al estar simulando una membrana con carga negativa. Así aunque se percibe el efecto de la variación del tamaño del radio de poro en su rechazo, los efectos estéricos no parecen ser predominantes en los altos rechazos del SO_4^{2-} .

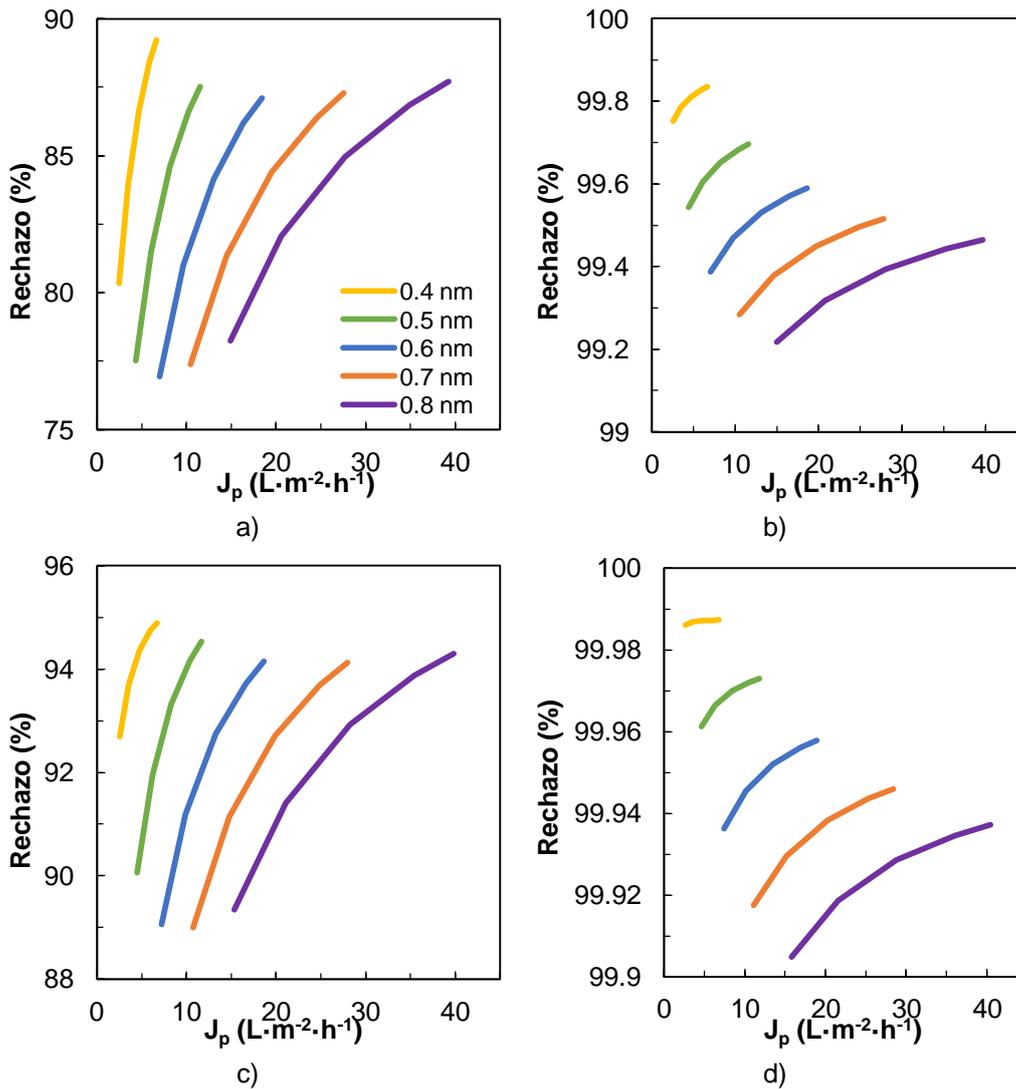


Figura VI-4. Influencia del radio de poro en el rechazo de sales simples para distintos valores de densidad de flujo de permeado con las distintas alimentaciones estudiadas.

a) NaCl b) Na_2SO_4 c) MgCl_2 d) MgSO_4

3.2.2. Espesor efectivo

En el caso de la variación del espesor efectivo de la membrana, los resultados recogidos en la Figura VI-5 confirman que dicho parámetro no tiene influencia en el rechazo calculado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.

El modelo utiliza este parámetro para calcular la permeabilidad de la membrana y, por lo tanto sólo tiene un papel importante en el cálculo de la densidad de flujo de permeado.

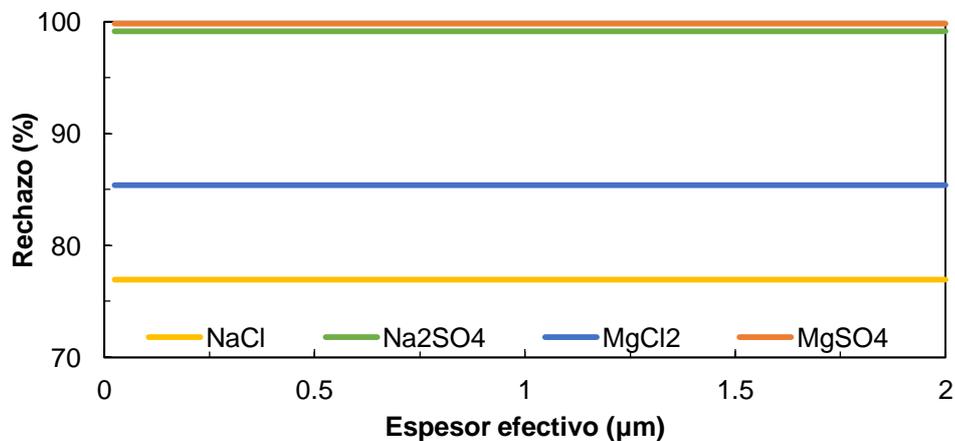


Figura VI-5. Influencia del espesor efectivo en el rechazo.

3.2.3. Parámetros de carga

En el caso de los parámetros de carga se debe tener en cuenta la influencia de cada uno de ellos en el cálculo de la densidad de carga total de la membrana. Según la ecuación (II.24) para un valor de X_{ds} y concentración total dados, la dependencia de la densidad de carga de la membrana con el parámetro X_{dq} sería lineal. Por otro lado, la variación de la densidad de carga total con respecto al parámetro X_{ds} para un valor dado de X_{dq} y concentración total, es exponencial.

Las variaciones obtenidas en el rechazo de distintas sales simples con la variación del parámetro X_{dq} se muestran en la Figura VI-6, donde están recogidos los rechazos calculados tanto para una membrana con densidad de carga negativa, positiva y cero. Las tendencias observadas son distintas dependiendo de la

alimentación, al estar gobernado el efecto Donnan por la valencia del coion presente en la alimentación, como ya se ha comentado en el Capítulo V.

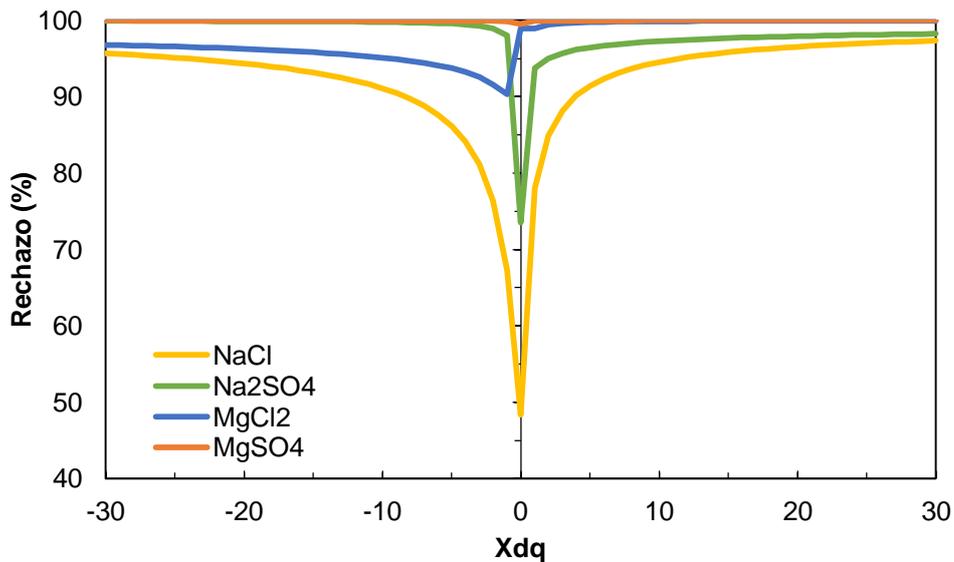


Figura VI-6. Influencia del parámetro de carga X_{dq} en el rechazo de las distintas sales.

Así, se pueden observar dos tendencias distintas: la de las sales simétricas con anión y catión de igual valencia (NaCl y MgSO₄) y la de las asimétricas (MgCl₂ y Na₂SO₄). En el primer caso, se observa un comportamiento prácticamente simétrico, donde el rechazo es similar para una membrana de carga positiva y negativa. En el caso del MgCl₂, se observa un mayor rechazo de la sal cuando la carga de la membrana es positiva que cuando es negativa, ya que la membrana es más efectiva para rechazar iones divalentes que monovalentes. De la misma manera, con la sal Na₂SO₄ el rechazo con una membrana negativa es mucho mayor que con una membrana de carga positiva.

En el caso de $X_{dq} = 0$, se estaría simulando una membrana sin carga, por lo que el efecto Donnan se vería anulado, estando el rechazo sólo modelizado por la suma de los efectos estéricos y dieléctricos. La disminución del rechazo observada en el caso del NaCl y el Na₂SO₄ explicarían la importancia del efecto de carga en el rechazo de estas dos sales. Por otro lado, en una membrana sin carga, el mayor

tamaño y menor difusividad (Tabla V-VIII) del ion Mg^{2+} hacen aumentar el rechazo en el caso del $MgCl_2$ respecto al de otras sales.

Los resultados de rechazo obtenidos al variar el parámetro X_{dS} para las distintas sales estudiadas se recogen en la Figura VI-7. Estos resultados se enmarcan dentro de los obtenidos en el caso del parámetro X_{dq} , al estar observando realmente el efecto de la variación de densidad de carga de la membrana en el rechazo. En el rango de variación del parámetro X_{dS} , la membrana simulada siempre tiene carga negativa, no llegándose a obtenerse los valores de carga cero que, como se ha observado en la Figura VI-6, es donde se observa una mayor variación en los resultados. De esta manera, aunque la influencia del parámetro X_{dS} en la densidad de carga de la membrana es exponencial y, por lo tanto, puede llegar a ser de gran importancia, en el caso del rango estudiado y la concentración total fijada, las variaciones observadas no son muy elevadas, salvo en el caso de la sal NaCl, cuyo rechazo, como ya se ha visto anteriormente, es en donde más participan los efectos de carga.

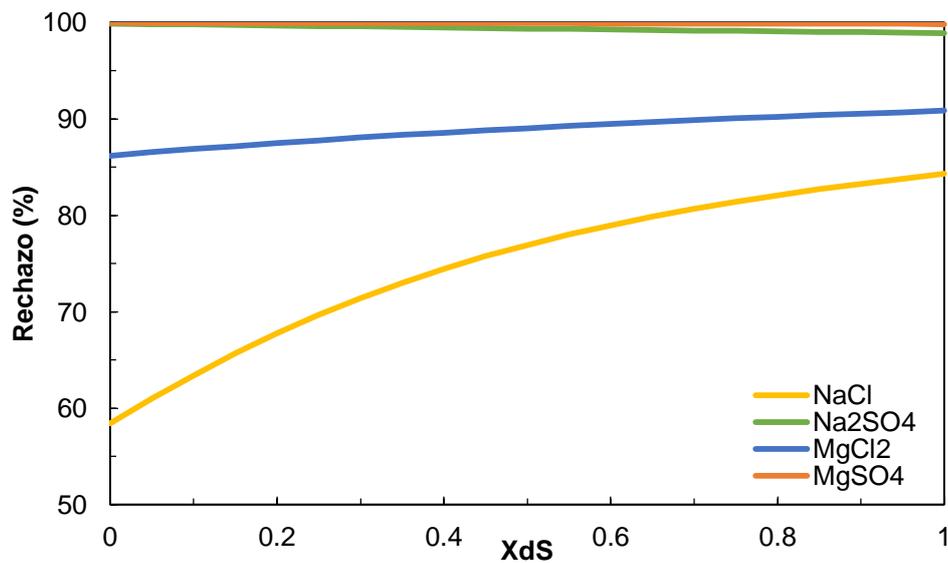


Figura VI-7. Influencia del parámetro X_{dS} en el rechazo.

3.2.4. Constante dieléctrica

La variación de los valores de rechazo calculados en el rango del parámetro ϵ_p estudiado se recoge en la Figura VI-8. Puede observarse una tendencia general en dichos resultados, con valores del rechazo calculado más bajos para valores de la constante dieléctrica elevados.

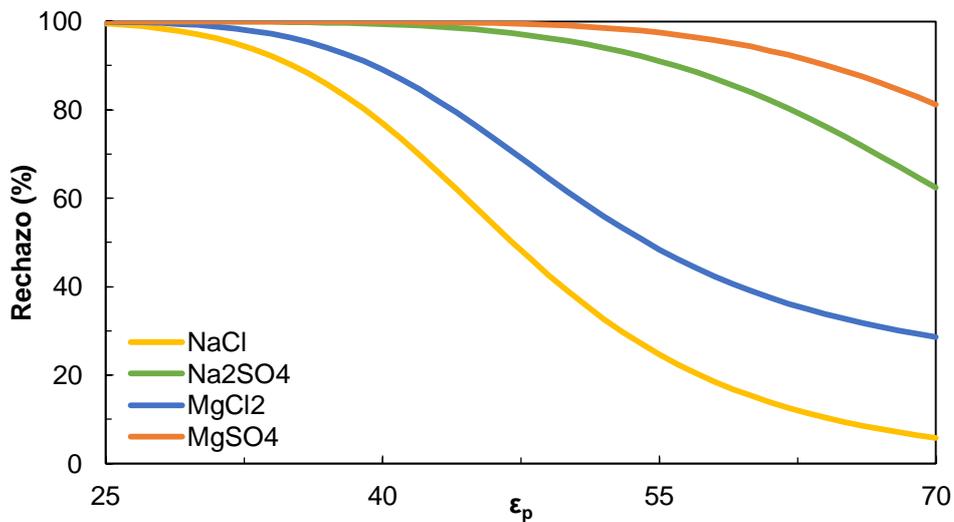


Figura VI-8. Influencia de la constante dieléctrica en el rechazo.

Analizando la ecuación (II.17) que define el mecanismo de separación a través de la membrana debido a los efectos dieléctricos, se puede esperar que estos se ven anulados cuando la constante dieléctrica en el poro iguale la constante dieléctrica en el seno de la alimentación. Para disoluciones diluidas se puede asumir un valor de constante dieléctrica cercano al del agua pura ($\epsilon=80$) [5]. Así pues, al acercarnos a ese valor, los efectos dieléctricos serán menos importantes, con lo que el rechazo observado será únicamente consecuencia de los efectos estéricos y eléctricos, disminuyendo su influencia.

Atendiendo a las diferencias observadas en las distintas alimentaciones, cabe destacar que el efecto dieléctrico es importante en todas ellas, llegándose a obtener cambios significativos en el rechazo incluso en sales altamente rechazadas, como Na_2SO_4 y MgSO_4 , aunque la disminución necesaria para observar algún cambio en el

rechazo es mayor que en el caso de NaCl y MgCl₂. La sal menos afectada es el MgSO₄, en cuyo rechazo priman los efectos de carga y estéricos.

3.3. Importancia de los distintos parámetros en las variables de salida del modelo

Una vez estudiada de manera general cómo afectan los distintos parámetros a las dos variables de salida del modelo, el estudio se centró en evaluar el orden de importancia de cada uno de los parámetros en las mismas.

De manera estricta la sensibilidad de una función f frente a los cambios de un parámetro p , Sf/p , se define, alrededor de un parámetro de referencia p_0 , como en la ecuación (VI.1), donde x son otras variables o parámetros fijos. No obstante, como se ha visto en el apartado anterior, las variables R y J_p están relacionadas entre sí, por lo que para determinar la sensibilidad del modelo hacia los distintos parámetros se ha seguido la metodología descrita en el apartado 2.2, utilizada previamente por otros autores [7–9].

$$S_{f/p} = \left. \frac{\partial f(p, x)}{\partial p} \right|_{p_0} \quad (\text{VI.1})$$

Como ejemplo de sal simple, se ha seleccionado NaCl al ser la sal en la que se ha observado la mayor variación en el apartado anterior. Los resultados de la variación en los resultados del modelo se muestran en la Figura VI-9 para un aumento (a) y una disminución (b) del 20 % de los parámetros de referencia.

En la Figura VI-9 se observa cómo la mayor variación en el comportamiento de la membrana simulada se obtiene al variar los valores de la constante dieléctrica en el poro. Así pues, para las condiciones y concentración total simuladas, los efectos dieléctricos serían los más importantes en el rechazo de NaCl. En segundo lugar de importancia estaría el radio de poro y , por lo tanto los efectos estéricos.

Sorprende la poca influencia de la variación de los parámetros de carga en el rechazo calculado con el modelo. Esto puede ser debido a que, como se ha visto en el estudio general del apartado anterior, los mayores efectos de dichos parámetros tienen lugar para membranas sin o con bajos valores de carga.

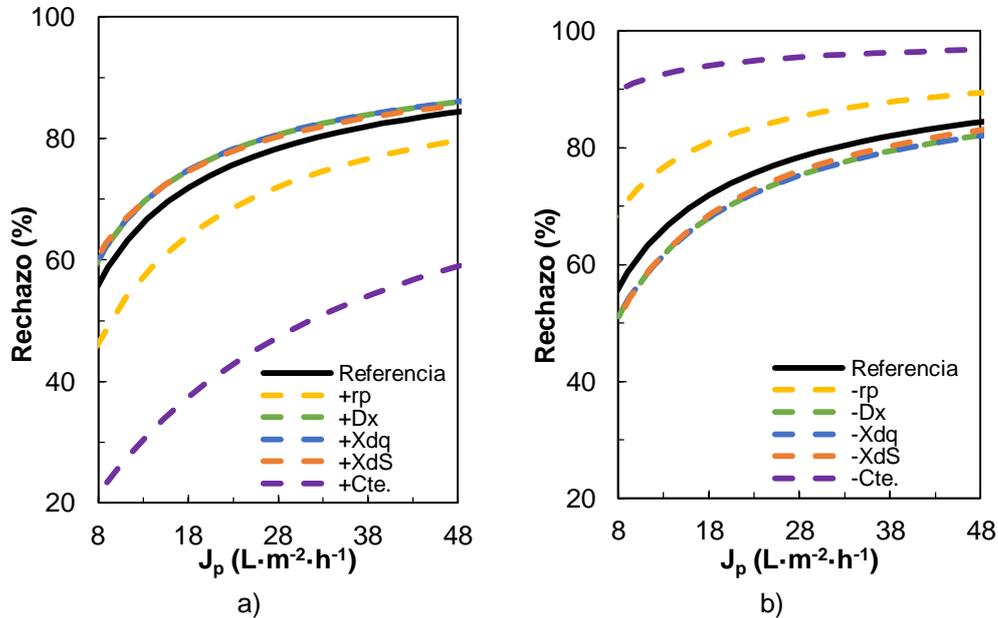


Figura VI-9. Variación del rechazo de NaCl para distintas densidades de flujo de permeado al aumentar (a) y disminuir (b) en un 20 % el valor de los parámetros de referencia.

Como los resultados obtenidos con el modelo dependen de la alimentación utilizada, se repitió el estudio con una alimentación más compleja, para comparar la sensibilidad del rechazo de distintos iones con respecto a los parámetros del modelo. Los resultados obtenidos para la mezcla de NaCl y MgCl se muestran en la Figura VI-10.

No se observa una gran diferencia entre los resultados obtenidos para una alimentación de tres iones respecto de los obtenidos con la alimentación de NaCl, al menos para el rango de condiciones de operación ensayadas. El orden de importancia de los parámetros continúa siendo el mismo, observándose los mayores cambios al variar la constante dieléctrica y el radio de poro. El orden de magnitud de las variaciones observadas es similar para los tres iones.

Estos resultados son los mismos obtenidos por Labban y colaboradores para simulaciones con la misma mezcla iónica que hacen extensivas sus conclusiones para mezclas iónicas de distinta concentración y composición [8].

De esta manera, se concluye que, en los rangos de concentración y condiciones operativas de esta tesis, los mayores esfuerzos a la hora de determinar los

parámetros del modelo deben ser puestos en el caso de la constante dieléctrica y del radio de poro, ya que la falta de precisión en los mismos puede llevar a grandes errores a la hora de realizar cálculos con el modelo.

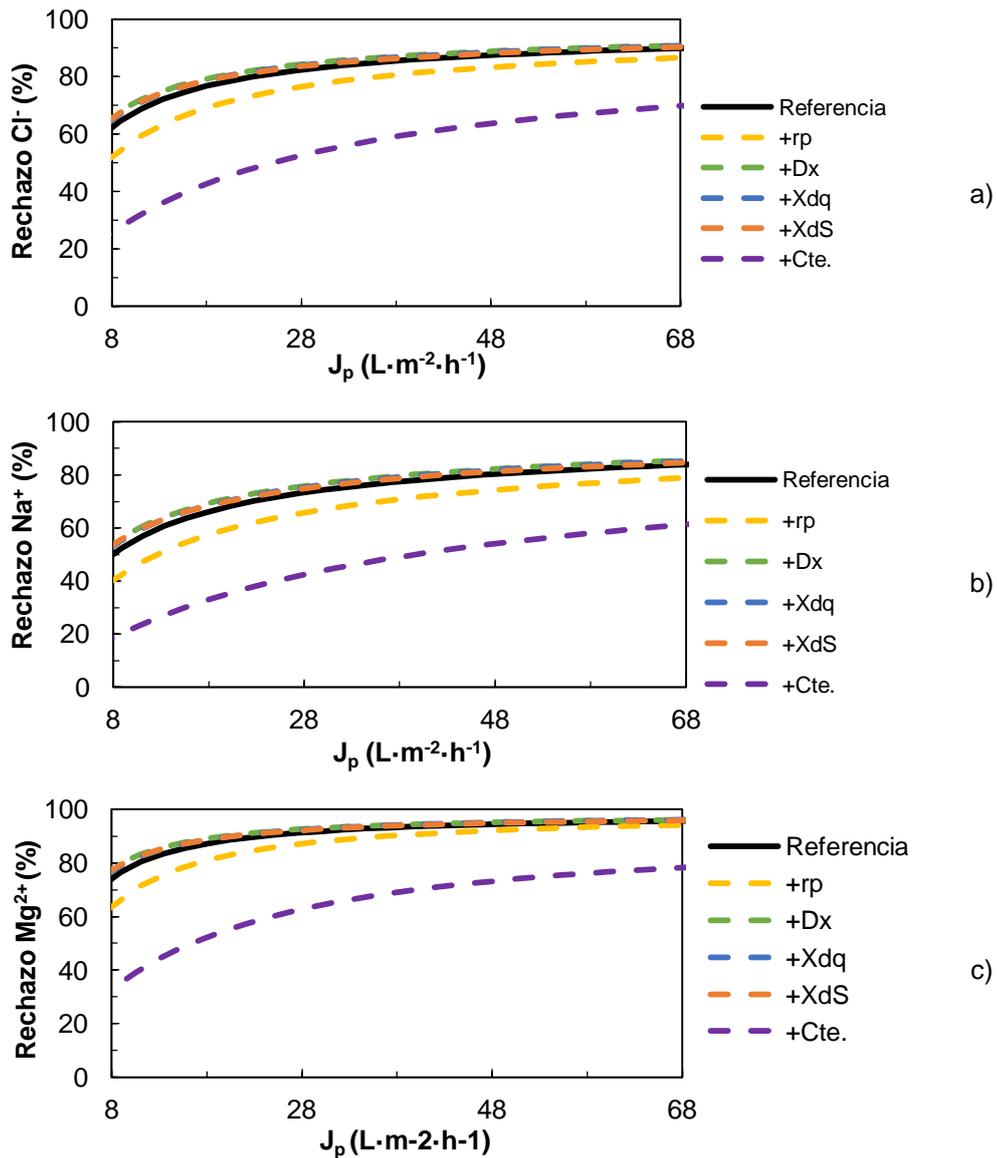


Figura VI-10. Variación del rechazo de Cl^- (a), Na^+ (b) y Mg^{2+} (c) para distintas densidades de flujo de permeado al aumentar en un 20 % el valor de los parámetros de referencia.

4. Conclusiones

- ❖ De los cinco parámetros del modelo, sólo los parámetros r_p y $\Delta x/A_k$ tienen una influencia significativa en el cálculo de la densidad de flujo de permeado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.
- ❖ Para mayores valores de r_p se obtienen mayores valores de la densidad de flujo de permeado, mientras que en el caso de $\Delta x/A_k$ se observa el efecto contrario, al aumentar los valores del mismo, la densidad de flujo de permeado disminuye.
- ❖ El rechazo iónico permanece inalterable ante los cambios en el parámetro $\Delta x/A_k$, mientras que el resto de los parámetros del modelo influyen en el mismo.
- ❖ Mayores valores de r_p y ϵ_p hacen disminuir el rechazo de la membrana mientras que valores de X_{dq} y X_{ds} que conlleven un valor absoluto de la densidad de carga de la membrana más alto, aumentan el rechazo de la misma.
- ❖ En el caso de la densidad de flujo de permeado, el uso de distintas alimentaciones no influye en los resultados obtenidos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos.
- ❖ En el caso del rechazo, sin embargo, la influencia de los distintos parámetros es de distinta magnitud según la alimentación utilizada. De manera general, al simular una membrana de carga negativa, la variación de los parámetros afecta en menor grado al rechazo de las sales con SO_4^{2-} .
- ❖ Mediante un análisis de sensibilidad de primer grado se puede concluir que, para las concentraciones y condiciones de operación ensayadas, el parámetro más influyente en los resultados obtenidos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos es ϵ_p , seguido de r_p . Los efectos de la variación de los parámetros de carga y el espesor efectivo de la membrana son de una magnitud considerablemente menor.

5. Bibliografía

- [1] A. Santafé Moros, Estudio de la influencia del contenido iónico y el pH sobre el comportamiento de la nanofiltración en la potabilización de aguas con exceso de nitratos, Universitat Politècnica de València, 2005.
- [2] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, Transfer of monovalent salts through nanofiltration membranes: A model combining transport through pores and the polarization layer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6752–6761.
- [3] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- [4] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2823–2832.
- [5] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3303–3326.
- [6] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut, Prediction of single salt rejection by NF membranes: an experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination*. 315 (2013) 37–45.
- [7] C.F. Garcia-Olmos, Aplicación de la osmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de aguas para calderas, Universidad de Oviedo, 2002.
- [8] O. Labban, C. Liu, T.H. Chong, J.H. Lienhard V, Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening, *J. Memb. Sci.* 521 (2017) 18–32.
- [9] S.-C. Tu, V. Ravindran, W. Den, M. Pirbazari, Predictive membrane transport model for nanofiltration processes in water treatment, *AIChE J.* 47 (2001) 1346–1362.

VII. Obtención de los parámetros del modelo de forma individual

1. Introducción

Algunas de las técnicas experimentales de caracterización de membranas de manera directa han sido desarrolladas recientemente o aún no se encuentran optimizadas para determinar los parámetros del modelo de forma correcta. Es por ello que, tradicionalmente, se ha procedido a la determinación de estos parámetros de manera indirecta a través de datos experimentales del comportamiento de la membrana.

El radio de poro es uno de los primeros parámetros utilizados en la caracterización y modelado de membranas, siendo común a muchos de los modelos descritos en el Capítulo II. Por ello, su determinación indirecta ha sido ampliamente estudiada y los métodos utilizados para ello son los más conocidos y documentados, con respecto al resto de parámetros. Utiliza datos experimentales de la nanofiltración de compuestos sin carga, basándose en que, de los distintos mecanismos implicados en el transporte de solutos a través de la membrana, sólo el efecto estérico es el responsable del rechazo de compuestos sin carga.

Así, partiendo de la ecuación de Nernst-Planck extendida (ecuación (II.15)), y, sin considerar los efectos eléctricos y dieléctricos, se obtiene una ecuación simplificada (ecuación (VII.1)) para modelizar el transporte de estos compuestos sin carga. Integrando esta expresión, y a través del número de Peclet modificado (ecuación (VII.2)) y del término adimensional β_i (ecuación (VII.3)) se obtiene una ecuación ((VII.4)) que permite calcular el rechazo de solutos neutros, a partir de condiciones operativas y de los términos $K_{i,c}$, β_i , $P_{e,i}$ y ϕ_i que, en última instancia, dependen del valor del radio de poro y de características del soluto utilizado como su radio de Stokes, su difusividad y su volumen molar parcial.

$$J_i = -D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{c_i D_{i,p} V_i}{RT} \frac{dP}{dx} + K_{i,c} c_i J_v \quad (\text{VII.1})$$

$$P_{e,i} = \frac{(K_{i,c} - \beta_i) r_p^2 \Delta P_e}{8\eta D_{i,p}} \quad (\text{VII.2})$$

$$\beta_i = \frac{8\eta D_{i,p} V_i}{RT r_p^2} \quad (\text{VII.3})$$

$$R_i = 1 - \frac{(K_{i,c} - \beta_i)\Phi_i}{1 - [1 - (K_{i,c} - \beta_i)\Phi_i]e^{-Pe_i}} \quad (\text{VII.4})$$

Existen distintas aproximaciones a la solución de estas ecuaciones para determinar r_p . El método más sencillo utiliza, para ello, el concepto de rechazo límite (R_{lim}) que se define como el valor de rechazo máximo que no se ve superado por más que se aumente la presión aplicada. Al tener lugar a densidades de flujo de permeado elevadas, cuando se alcance el rechazo límite, el número de Peclet tenderá a infinito, con lo que la ecuación (VII.4) se puede simplificar de tal manera (ecuación (VII.5)), que a partir del valor de R_{lim} , se puede determinar directamente el valor del radio de poro. Este método, por su simplicidad, ha sido ampliamente utilizado en estudios de otros autores [1–4].

$$R_{lim} = 1 - (K_{i,c} - \beta_i)\Phi_i \quad (\text{VII.5})$$

De una forma más rigurosa, el valor de radio de poro se puede obtener a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (VII.4) cuando se disponen de datos de rechazo para unas determinadas condiciones operativas (P y T) y de ciertas características de los solutos (r_s , $D_{i,\infty}$, V_i), siendo el único parámetro a ajustar r_p . Utilizando estas ecuaciones o a partir de versiones más simplificadas de la ecuación de Nernst-Planck, son muchos los autores que han utilizado también esta técnica para la determinación del tamaño de poro de membranas de nanofiltración [5–8].

Cabe destacar que, en las ecuaciones anteriormente indicadas, no aparece el parámetro $\Delta x/A_k$ ya que ha sido sustituido por la ecuación (II.23). Algunos autores optan por obtener este parámetro en el mismo ajuste en el que se obtiene el valor de r_p y no realizar esta sustitución [9–11]. Si se utiliza la ecuación (VII.4) para obtener el valor del r_p , se deberá conocer la permeabilidad al agua de la membrana para calcular el valor de $\Delta x/A_k$ con la ecuación (II.23). Este método también ha sido previamente utilizado por otros autores [12,13]. Si el espesor efectivo se calcula por separado, el ajuste por el que se obtiene el valor de r_p es más robusto pero se necesitan ensayos experimentales adicionales para determinar la permeabilidad al agua de la membrana [14].

Como se ha desarrollado en el Capítulo II no todos los modelos de nanofiltración tienen en cuenta los efectos dieléctricos, por lo que la determinación de la constante

dieléctrica en el poro no ha sido tan estudiada como la del resto de parámetros y los intentos por determinar su valor de manera indirecta son más recientes. Uno de los métodos más extendidos pasa por determinar ϵ_p mediante ajuste de datos experimentales una vez se han determinado el resto de parámetros, bien de manera indirecta o directa [3,4,15,16].

Utilizando únicamente métodos indirectos para la determinación de todos los parámetros, el procedimiento habitual para la determinación de la constante dieléctrica en el poro, una vez conocidos los valores de r_p y $\Delta x/A_k$, pasa por el ajuste de datos experimentales donde los efectos de carga hayan sido anulados, bien por trabajar en condiciones en las que la carga sea cero (punto isoelectrico de la membrana) [17–21] o bien porque la carga de la membrana está sometida al fenómeno de apantallamiento por disoluciones iónicas muy concentradas [22].

En cuanto a la determinación indirecta de la carga de la membrana de manera individual, el método a seguir es calcular su valor una vez han sido obtenidos el resto de parámetros del modelo. Para ello, la estrategia más habitual es la de utilizar datos de rechazo de una sal simple a distintos niveles de presión [19]. No todos los autores tienen en cuenta la influencia de la concentración de la alimentación en la carga de la membrana pero, en el caso de que así sea, y el parámetro de carga se desdoble en los parámetros X_{dq} y X_{ds} , deben de ser probados distintos niveles de concentración [21–23].

Atendiendo a estas consideraciones teóricas, el objetivo de este capítulo es el de determinar los parámetros del modelo de manera indirecta e individual a partir de datos de ensayos experimentales con distintas alimentaciones, siguiendo las estrategias que se han venido usando de manera tradicional para tal fin. Se obtendrá un único conjunto de parámetros para modelizar la membrana ESNA1-LF2, validando la caracterización realizada mediante la comparación de los resultados predichos y los resultados experimentales para una alimentación y condiciones de operación concretas.

2. Metodología

La secuencia utilizada para la determinación individual de los parámetros se esquematiza en la Figura VII-1. Cada una de las etapas utilizadas pasará a detallarse en los subapartados a continuación.

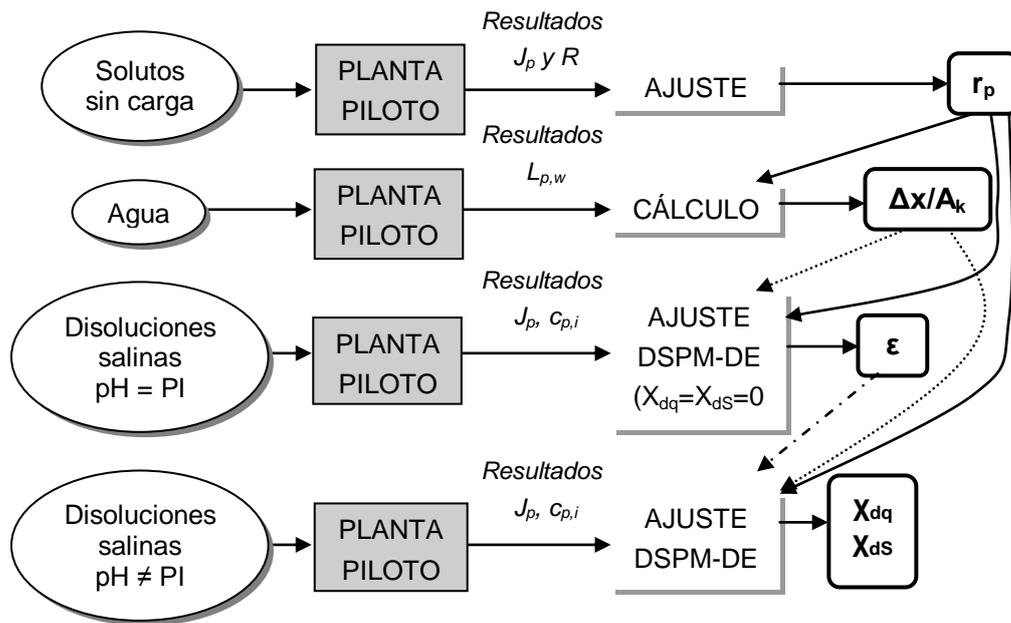


Figura VII-1. Esquema de la estrategia seguida para obtener los parámetros del modelo.

2.1. Determinación del radio de poro

Se realizaron ensayos experimentales con 500 mg/L de glucosa y 500 mg/L de maltosa por separado, a la misma temperatura (25 °C) y velocidad tangencial (2 m/s) y presiones en el rango de 2 a 9 bar.

Se tomaron muestras de alimentación y permeado a cada presión tras estabilización y se analizó su concentración en azúcar, obteniéndose así valores de densidad de flujo de permeado y rechazo para cada ensayo.

Los resultados obtenidos se ajustaron a las ecuaciones (VII.5) y (VII.4), dependiendo de si se usa el concepto de rechazo límite o no. Para realizar este ajuste se utilizó la herramienta *lsqcurvefit* del programa MATLAB, seleccionándose el

algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los valores de las propiedades de los solutos necesarias para aplicar las ecuaciones anteriores se muestran en la Tabla VII-I.

Tabla VII-I. Valores de radio de Stokes, difusividad y volumen molar para la glucosa y la maltosa.

	r_s (nm)	$D_{\infty} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	$V_i \cdot 10^{-4}$ (m ³ /mol)
Glucosa	0.365 ^[13]	0.6900 [13]	1.10 [7]
Maltosa	0.470 ^[14]	0.5245 [14]	2.22 [24]

El valor r_p considerado finalmente será el promedio entre los valores obtenidos para la glucosa y para la maltosa.

2.2. Determinación del espesor efectivo de la membrana

La determinación del parámetro $\Delta x/A_k$ se realizó de manera independiente una vez obtenido el valor de tamaño de poro de la membrana. Para cada recorte utilizado durante los ensayos expuestos en el Capítulo V, se determinó un valor de $\Delta x/A_k$ a partir del valor de su permeabilidad al agua, utilizando la ecuación (II.23).

2.3. Determinación de la constante dieléctrica de poro

Como se ha reflejado en la Figura VII-1, se ha seleccionado la estrategia de utilizar los resultados obtenidos al trabajar con alimentaciones cuyo pH corresponde al punto isoeléctrico de la membrana para obtener, mediante ajuste, el valor de la constante dieléctrica en el poro. De esta manera, la determinación del punto isoeléctrico de la membrana es un paso previo para poder obtener dicho parámetro.

2.3.1. Determinación del punto isoeléctrico de la membrana

Se prepararon dos disoluciones de KCl de diferente concentración: 0.05 M y 0.01 M. Se seleccionó la sal KCl por ser la sal más simétrica en cuanto a los tamaños de los iones que la componen. Una vez introducida la disolución en el tanque de alimentación de la planta piloto, se varió el pH de las mismas en el rango de 2.5 a 8. La presión del sistema se fijó en 10 bar, obteniéndose datos de densidad de flujo de

permeado y rechazo conductimétrico tras la estabilización a cada pH. El punto isoeléctrico de la membrana se corresponde con aquel valor de pH en el que el rechazo observado es mínimo.

2.3.2. Selección de los resultados experimentales y ajuste

Una vez obtenido el punto isoeléctrico de la membrana, se seleccionaron, de entre los ensayos detallados en el Capítulo V, aquellos cuya alimentación tiene un pH igual al del punto isoeléctrico ± 0.1 , en este caso en el rango de 5.9 a 6.1.

De entre dichos ensayos se seleccionaron los ensayos realizados con $MgCl_2$ a distintos niveles de concentración y presión, por ser esta la sal simple con un mayor número de ensayos realizados con un pH igual al punto isoeléctrico de la membrana.

Con los resultados de estos ensayos se ajustó el modelo DSPM con efectos dieléctricos para determinar únicamente el parámetro ϵ_p . Los valores de r_p y $\Delta x/A_k$ se corresponden con los determinados previamente y los parámetros de carga X_{dq} y X_{ds} quedan igualados a cero, por la propia definición del punto isoeléctrico.

2.4. Determinación de los parámetros de carga de la membrana

La determinación de los parámetros de carga se realizó una vez se habían obtenidos el resto de parámetros. De entre los ensayos detallados en el Capítulo V cuyas alimentaciones tenían un pH distinto del punto isoeléctrico de la membrana (fuera del rango 5.9 - 6.1, en este caso), se seleccionaron los realizados con $NaNO_3$ por ser la alimentación con un mayor número de ensayos realizados en ese rango de pH y a varios niveles de concentración.

Con los resultados experimentales de estos ensayos se ajustó el modelo para obtener los parámetros de carga X_{dq} y X_{ds} , habiendo fijado el resto de los parámetros en los valores ya determinados.

2.5. Validación de los parámetros del modelo

Para validar los parámetros obtenidos según la metodología anterior, se utilizó el modelo DSPM con efectos dieléctricos para calcular el rechazo y densidad de flujo de permeado para una mezcla iónica y condiciones determinadas, que, a su vez, fueron determinados experimentalmente.

Se utilizó una disolución de NaCl, NaNO₃ y MgSO₄ con una concentración 10 mM de Cl⁻, 15 mM de NO₃⁻, 12.5 mM de SO₄²⁻, 25 mM de Na⁺ y 12.5 mM de Mg²⁺. Se alimentó la planta experimental descrita en el Capítulo IV y se siguió la metodología allí descrita para obtener datos de densidad de flujo de permeado y rechazo de cada uno de los iones para 5 niveles de presión: 5, 7, 9.5, 12 y 13 bar. La velocidad de flujo en la planta quedó fijada en 2 m/s, mientras que la temperatura y el pH de la alimentación se regularon a valores de 25 °C y 6, respectivamente.

Para comprobar estos resultados con los obtenidos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos, se utilizó el programa de cálculo descrito en el Capítulo IV en su modo cálculo, introduciendo las concentraciones iónicas de la alimentación y las condiciones operativas utilizadas en el ensayo experimental y el grupo de parámetros obtenidos en este capítulo. Para determinar la diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos por simulación se calculó el error relativo medio (ERM) entre los valores calculados con el modelo ($y_{mod,i}$) y los obtenidos experimentalmente ($y_{exp,i}$) para un total de n ensayos según la ecuación (VII.6).

$$ERM = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{mod,i} - y_{exp,i}}{y_{exp,i}} \right| \cdot 100}{n} \quad (VII.6)$$

3. Discusión de resultados

3.1. Obtención del radio de poro

Los resultados experimentales para los ensayos con glucosa y maltosa se recogen en la Figura VII-2, donde se puede observar cómo la maltosa es rechazada en mayor grado, debido a su mayor peso molecular y a su mayor tamaño (Tabla VII-I). Por otro lado, en el caso de la maltosa, el rango de presiones utilizadas fue menor puesto que el rechazo límite se obtuvo con valores menores.

Observando la Figura VII-2, se pueden determinar el rechazo límite en el caso de la glucosa y la maltosa, obteniendo los valores de 97.1 y 96.7 %, respectivamente. De esta manera, y aplicando la ecuación (VII.5), se obtienen valores de radio de poro de 0.438 y 0.569. Utilizando el ajuste a la ecuación (VII.4), se han obtenido valores de radio de poro de 0.455 y 0.568 para la glucosa y la maltosa, respectivamente,

mostrándose los resultados de la simulación con dichos valores en comparación con los resultados experimentales en la Figura VII-3.

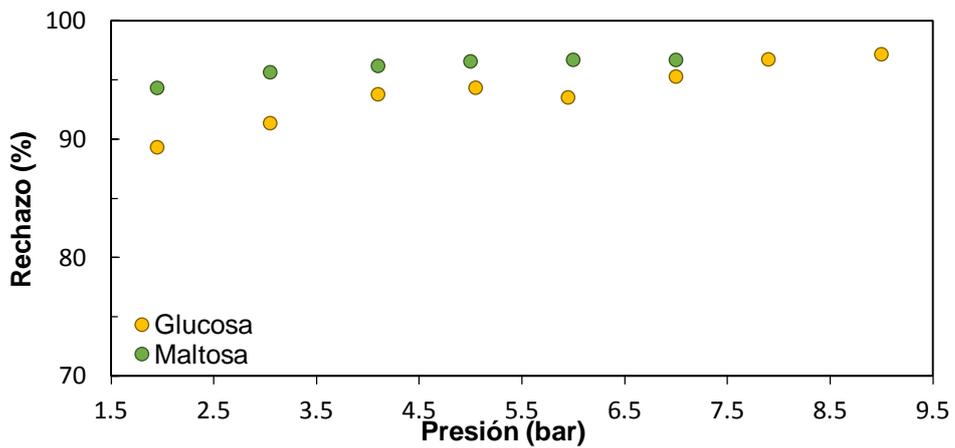


Figura VII-2. Resultados experimentales para las alimentaciones de glucosa y maltosa.

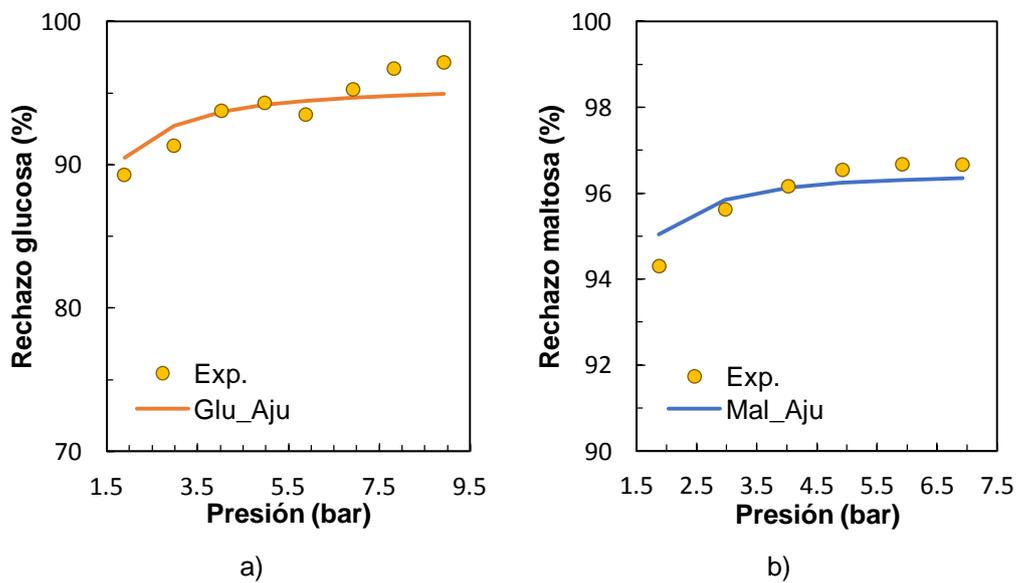


Figura VII-3. Comparación entre los resultados obtenidos con simulación y los resultados experimentales para los ensayos con glucosa (a) y con maltosa (b).

Un resumen de los valores de r_p se encuentra en la Tabla VII-II.

Tabla VII-II. Valores de radio de poro obtenidos según el soluto y el método utilizados.

Método de cálculo	Valores de r_p (nm)	
	Glucosa	Maltosa
Rechazo límite	0.438	0.569
Ajuste a ecuación (VII.4)	0.455	0.568

Cabe destacar que la diferencia entre los resultados obtenidos con el método del rechazo límite y el ajuste de datos experimentales no es demasiado elevada, sobre todo en el caso de la maltosa, donde, como se puede observar en la Figura VII-2, se ha alcanzado claramente el estado estacionario a altas presiones.

Atendiendo a los resultados, cabe destacar la diferencia de valores obtenidos para los dos solutos empleados. Este fenómeno ha sido observado por otros autores en distintos trabajos anteriores y es debido a que no existe un único tamaño de poro en un recorte de membrana, si no que existe una distribución de tamaños de poro. La solución más extendida es tomar como valor del radio de poro el promedio de los valores obtenidos [2,13,25,26]; mientras que otros autores utilizan un mayor número de compuestos sin carga, para poder hallar dicha distribución de tamaño de poro [14].

En este caso, se ha optado por calcular el valor promedio de los obtenidos con maltosa y glucosa. En el caso de la glucosa, no se ha tenido en cuenta el valor obtenido por el método del rechazo límite, al existir una diferencia con el valor obtenido con el otro método y no poder asegurarse que se haya alcanzado el rechazo límite en dicho caso.

Así pues, el valor obtenido es de **0.512 nm**, algo más alto que el obtenido por Llenas y colaboradores (0.49 nm) para la misma membrana mediante el método del rechazo límite, utilizando disoluciones de glucosa, glicerina y 2-propanol [25].

3.2. Obtención del espesor efectivo

Los valores de permeabilidad al agua de cada recorte y los del parámetro $\Delta x/A_k$ obtenido a partir de ellos, se encuentran recogidos en la Tabla VII-III.

En el caso de este parámetro, no hace falta escoger un único valor entre los 4 obtenidos, cuando vaya a ser utilizado con fines predictivos se usará un valor u otro según el recorte cuyo comportamiento quiera ser predicho. En el caso de querer

predecir el comportamiento de un nuevo recorte, deberá caracterizarse la permeabilidad de la muestra de membrana.

Tabla VII-III. Valores de permeabilidad al agua y espesor efectivo de la membrana para distintos recortes utilizados en ensayos experimentales.

Recorte	$L_{p,w}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)	$\Delta x/A_k$ (μm)
1	24.95	0.0580
4	26.92	0.0538
5	20.11	0.0720
6	20.07	0.0721

3.3. Obtención de la constante dieléctrica

En la Figura VII-4 se observan los resultados de los ensayos realizados para determinar el punto isoeléctrico de la membrana a través de la influencia del pH en el rechazo de KCl y la densidad de flujo molar del ion. Atendiendo a los resultados, puede observarse como el rechazo aumenta con el pH salvo un mínimo local para valores cercanos a 5.5 y 6 según la concentración de KCl sea de 0.05 o 0.01 M, respectivamente. Este comportamiento es análogo al observado por Childress y Elimelech [27] con la membrana NF-55 y disoluciones de NaCl. El aumento del rechazo observado con el pH se atribuye a una mayor repulsión del ion Cl^- al aumentar la carga de la membrana. La disminución del rechazo por debajo del punto isoeléctrico la explican a través de un mayor paso de iones H^+ a través de la membrana, que conlleva un aumento de Cl^- en el permeado para mantener la condición de electroneutralidad.

Además, para poder identificar más claramente la influencia del pH y determinar el punto isoeléctrico de la membrana, se representa la variación del flujo individual del ion a través de la membrana (Figura VII-4 b)), calculado a partir de la densidad de flujo de permeado y de la concentración molar de cada ion en el permeado. Así, puede confirmarse que el valor del punto isoeléctrico es de 6 con la alimentación de 0.05 M y de, entre 5 y 5.5 con la alimentación de 0.01 M. Esta diferencia que, si bien puede ser atribuida a la precisión de la medida de pH, también se observa en [28] y se explica por la adsorción de iones en la superficie de la membrana en el caso de mayores concentraciones en la alimentación y que puede hacer variar ligeramente la carga de la misma. En el mismo estudio [28], explican que la carga de la membrana

es proporcional a la concentración de la alimentación a valores de pH elevados, siendo mayor para concentraciones más bajas. De esta manera, se explica el mayor rechazo observado para valores por encima del punto isoeléctrico para la alimentación con 0.01 M de KCl con respecto a la de 0.05 M.

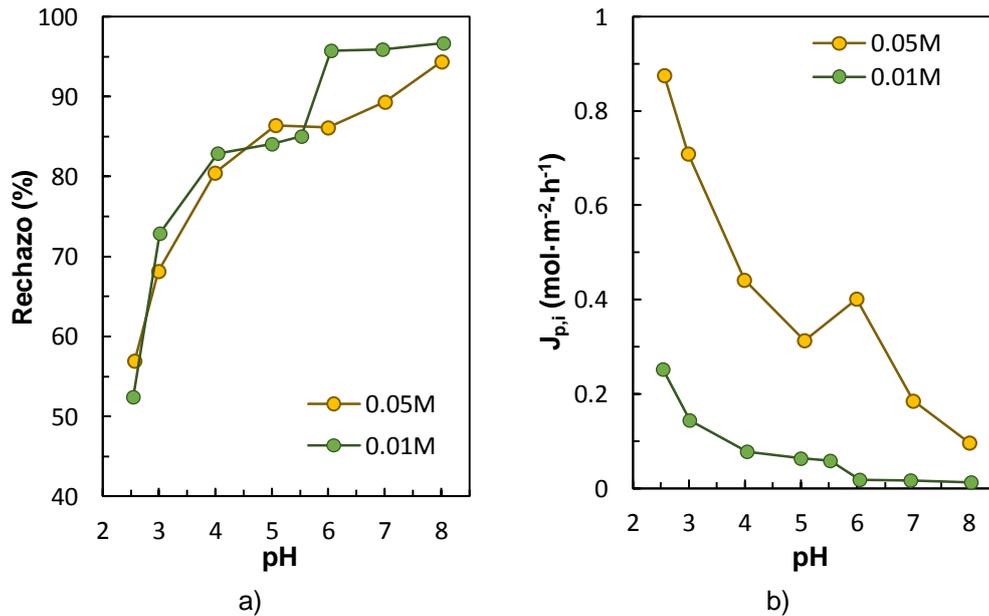


Figura VII-4. Influencia del pH en el rechazo (a) y la densidad de flujo molar de cada ion (b)) para los ensayos realizados con KCl.

Atendiendo a los resultados, se concluye que el punto isoeléctrico de la membrana se encuentra en el rango de 5.5 a 6 sin poder alcanzarse mayor precisión debido a las limitaciones por parte de la medida del pH y la estabilización de la misma durante los ensayos. Así, se selecciona un valor de punto isoeléctrico igual a 6, al estar la concentración con la que se ha hallado más cerca de las utilizadas en los ensayos con disoluciones iónicas.

Para determinar mediante ajuste el valor de la constante dieléctrica en el poro, se tomaron los resultados de los ensayos realizados con un pH de alimentación entre 5.9 y 6.1.

El método seguido por otros autores para obtener ϵ_p mediante ajuste es el de obtener datos experimentales para una sal simple a una concentración determinada y

varios niveles de presión [17,18]. En nuestro caso, para seguir la misma metodología con los datos disponibles, se seleccionaron aquellos experimentos con sales simples realizados en el punto isoeléctrico de la membrana y, de entre ellos, se seleccionaron los ensayos realizados con $MgCl_2$, por ser la sal para la que más ensayos cumplían dicha condición, con un total de 5 ensayos. Esta decisión se tomó para realizar el ajuste con una única alimentación y no cometer imprecisiones debidas a una falta de datos suficiente. Se utilizaron, por lo tanto, los resultados de los ensayos realizados con una concentración total de 25, 40, 55 y 70 mEq/L a 5 y 10 bar. Se ajusta, por lo tanto, el modelo con los resultados experimentales de dichos ensayos y fijando los valores de $r_p = 0.512$, $X_{dq} = 0$, $X_{dS} = 0$ y $\Delta x/A_k$ correspondiente al recorte de membrana utilizado.

Se obtuvo un valor para la constante dieléctrica de **62.7**. El ERM en el ajuste, calculada con la ecuación (VII.6), fue del 12 % para el rechazo y del 18 % para la densidad de flujo de permeado.

El valor obtenido se encuentra dentro del rango de 32 - 74 observado en estudios previos de otros autores para distintas membranas de nanofiltración [3,4,20,29,30]. Se trata de un rango muy amplio por la gran diversidad de características de estas membranas, pero no se ha encontrado la determinación de este parámetro para esta membrana en concreto para poder comparar. Según se ha visto en el Capítulo VI, cuanto mayor sea el valor de la constante dieléctrica, menor será la contribución de los efectos dieléctricos al transporte de iones a través de la membrana. De esta manera, comparando el valor obtenido con el rango encontrado en la bibliografía, no se espera un gran efecto de los efectos dieléctricos en el comportamiento de la membrana ESNA1-LF2.

3.4. Obtención de los parámetros de carga

En el caso del ajuste de resultados experimentales para obtener los parámetros de carga de la membrana, se han seleccionado los datos obtenidos con $NaNO_3$ por ser la alimentación con un mayor número de experimentos realizados con pH distinto del punto isoeléctrico de la membrana y con distintos niveles de concentración, necesarios para el ajuste de ambos parámetros de carga. Los ensayos utilizados para realizar este ajuste fueron realizados a un pH medio de 6.2, bastante cercano al punto isoeléctrico de la membrana por lo que no se espera que la densidad de carga de la membrana sea muy elevada. Se utilizaron los ensayos realizados con $NaNO_3$ a 10,

25, 55 y 70 mEq/L a 5 y 10 bar. El ERM, calculado según la ecuación (VII.6) para el ajuste de los datos fue del 4 % para el rechazo y del 7 % para la densidad de flujo de permeado.

Con los datos obtenidos, la densidad de carga de la membrana podría expresarse como en la ecuación (VII.7).

$$X_d = -75.67 \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |z_i| C_{i,A} \right)^{0.62} \quad (VII.7)$$

Así, la densidad de carga de la membrana para alimentaciones con concentraciones entre 10 y 70 mEq/L utilizadas en los ensayos de la presente tesis, se encontraría entre -0.315 y -1.054 Eq/L. Se trata de valores elevados con respecto a los encontrados en la bibliografía, para alimentaciones con pH no muy diferentes a los del punto isoeléctrico de la membrana. Por esta razón, aunque se ha obtenido un buen ajuste en la obtención de los parámetros, puede que estos parámetros no tengan un verdadero significado físico, sobreestimando la densidad de carga de la membrana.

3.5. Validación de los parámetros obtenidos

La comparación de los resultados obtenidos experimentalmente y calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los parámetros obtenidos en este capítulo para la mezcla iónica $Mg^{2+}/Na^+/Cl^-/NO_3^-/SO_4^{2-}$, se muestran en la Figura VII-5 para la densidad de flujo de permeado y el rechazo total. Se ha optado por evaluar el rechazo total obtenido con la membrana por ser la variable elegida para optimizar el ajuste en el Capítulo VIII y así poder comparar. No obstante, se realizará una validación más amplia con distintas alimentaciones y evaluando el rechazo obtenido para distintos iones en el Capítulo IX.

El ERM entre los valores predichos por el modelo y los valores experimentales, calculada mediante la ecuación (VII.6) es del 7 % en el caso de la densidad de flujo de permeado y del 24 % en el caso del rechazo. Como puede verse, el modelo con el grupo de parámetros obtenido durante el presente capítulo no es capaz de modelizar correctamente el rechazo de la mezcla multiiónica ensayada, al subestimar los valores de rechazo obtenido en un 24 %.

Según las tendencias observadas en el Capítulo VI, los valores de rechazo calculados más bajos que los experimentales pueden ser debidos a haber obtenido un valor de radio de poro o constante dieléctrica más altos que los reales o una densidad de carga menor que la que realmente tiene la membrana. Para mejorar la precisión de la determinación del radio de poro se podría caracterizar la membrana mediante una distribución de tamaño de poro con un número elevado de solutos sin carga de distintos pesos moleculares y para mejorar la precisión de la determinación de la constante dieléctrica (que a su vez influye en la precisión del ajuste de los parámetros de carga) se podría realizar la determinación del punto isoeléctrico de la membrana de manera directa mediante la medida del potencial zeta de la misma. Esto cae fuera del objetivo de este capítulo, que pretende determinar los parámetros del modelo con medidas indirectas.

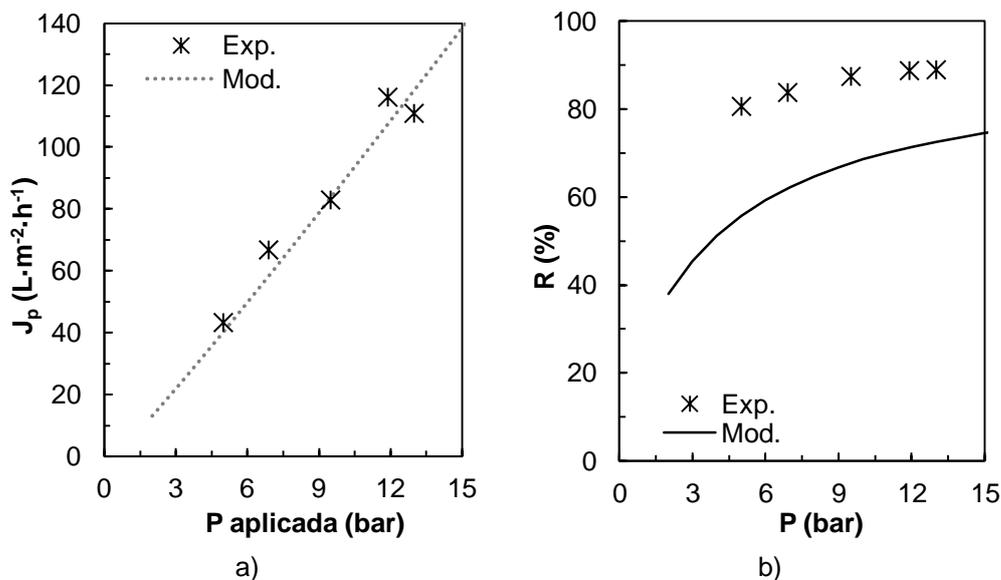


Figura VII-5. Comparación entre los resultados obtenidos por simulación con el modelo DSPM con efectos dieléctricos y los obtenidos experimentalmente para una alimentación de 50 mEq/L de Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻. a) Densidad de flujo de permeado b) Rechazo total.

Parámetros utilizados: $r_p = 0.512$ nm $\Delta x/A_k = 0.0721$ μm $\epsilon_p = 62.66$ $X_{dq} = -75.67$ $X_{dS} = 0.62$.

El buen ajuste obtenido en el caso de la densidad de flujo de permeado es debido al cálculo del parámetro $\Delta x/A_k$ de manera independiente con el valor de la permeabilidad obtenido para el grupo de ensayos a modelizar. De esta manera, los

posibles errores en la determinación del radio de poro (el otro parámetro involucrado en el cálculo de la densidad de flujo de permeado según el análisis realizado en el Capítulo VI) son compensados.

4. Conclusiones

- ❖ Mediante la determinación indirecta e individual, la membrana ESNA1-LF2 queda determinada por los siguientes valores de los parámetros del modelo DSPM-DE:

$$r_p = 0.512 \text{ nm}$$

$$\varepsilon_p = 62.66$$

$$X_{dq} = -75.67$$

$$X_{dS} = 0.62$$

- ❖ El valor de $\Delta x/A_k$ se determinará en cada caso a partir del dato de permeabilidad al agua del recorte utilizado.
- ❖ Al validar el grupo de parámetros obtenido para la simulación de la nanofiltración de una mezcla multiiónica no se han obtenido buenos resultados en el cálculo del rechazo, con un error relativo medio frente a los valores experimentales del 24 %. En el caso de la densidad de flujo de permeado sí se han obtenido buenos resultados, al introducir el dato de la permeabilidad experimental en la determinación del parámetro $\Delta x/A_k$.

5. Bibliografía

- [1] W. Bowen, A. Mohammad, Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance—a general assessment, *Chem. Eng. Res. Des.* 76 (1998) 885–893.
- [2] A.W. Mohammad, R. Kadir Basha, C.P. Leo, Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention, *J. Food Eng.* 97 (2010) 510–518.
- [3] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *J. Memb. Sci.* 252 (2005) 77–88.
- [4] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *J. Memb. Sci.* 287 (2007) 102–110.
- [5] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut, Prediction of single salt rejection by NF membranes: an experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination.* 315 (2013) 37–45.
- [6] N.S. Kotrapanavar, A.A. Hussain, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, M.N. Nadagouda, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes for neutral and charged solutes, *Desalination.* 280 (2011) 174–182.
- [7] A.A. Hussain, S.K. Nataraj, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 321–336.
- [8] J.E. Almazán, E.M. Romero-Dondiz, V.B. Rajal, E.F. Castro-Vidaurre, Nanofiltration of glucose: Analysis of parameters and membrane characterization, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 485–493.
- [9] J. Luo, Y. Wan, Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 372 (2011) 145–153.
- [10] J.A. Otero, G. Lena, J.M. Colina, P. Prádanos, F. Tejerina, A. Hernández, Characterisation of nanofiltration membranes. Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques, *J. Memb. Sci.* 279 (2006) 410–417.
- [11] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- [12] B. Saliha, F. Patrick, S. Anthony, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 3789–3798.
- [13] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Memb. Sci.* 126 (1997) 91–105.
- [14] J.A. Otero, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, P. Prádanos, J.I. Calvo, et al., Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 309 (2008) 17–27.

- [15] A.I. Cavaco Morão, A. Szymczyk, P. Fievet, A.M. Brites Alves, Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process, *J. Memb. Sci.* 322 (2008) 320–330.
- [16] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2823–2832.
- [17] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1121–1137.
- [18] D.L. Oatley, L. Llenas, N.H.M. Aljohani, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, et al., Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes, *Desalination*. 315 (2013) 100–106.
- [19] E. Chilyumova, J. Thöming, Nanofiltration of bivalent nickel cations — model parameter determination and process simulation, *Desalination*. 224 (2008) 12–17.
- [20] D.L. Oatley, L. Llenas, R. Pérez, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation., *Adv. Colloid Interface Sci.* 173 (2012) 1–11.
- [21] W.R. Bowen, B. Cassey, P. Jones, D.L. Oatley, Modelling the performance of membrane nanofiltration - Application to an industrially relevant separation, *J. Memb. Sci.* 242 (2004) 211–220.
- [22] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer, *AIChE J.* 53 (2007) 1952–1969. doi:10.1002/aic.11207.
- [23] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, Transfer of monovalent salts through nanofiltration membranes: A model combining transport through pores and the polarization layer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6752–6761.
- [24] P. Khanuja, V.R. Chourey, a a Ansari, C.S.N.P.G. College, Apparent molar volume and viscometric study of carbohydrate in aqueous solution, 3 (2012) 948–952.
- [25] L. Llenas, X. Martínez-Lladó, A. Yaroshchuk, M. Rovira, J. de Pablo, Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis desalination, *Desalin. Water Treat.* 36 (2011) 310–318.
- [26] K.Y. Wang, T.-S. Chung, The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their applications in the separation of Cephalexin, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 37–50.
- [27] A.E. Childress, M. Elimelech, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3710–3716.
- [28] D.L. Oatley-Radcliffe, S.R. Williams, M.S. Barrow, P.M. Williams, Critical appraisal of current nanofiltration modelling strategies for seawater desalination and further insights on dielectric exclusion, *Desalination*. 343 (2014) 154–161.
- [29] A. Escoda, S. Déon, P. Fievet, Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes, *J. Memb.*

- Sci. 378 (2011) 214–223.
- [30] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: numerical identification of electric and dielectric contributions, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 225–233.
- [31] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3303–3326.

**VIII. Obtención simultánea de los
parámetros del modelo.
Búsqueda de la mejor combinación
de experimentos mediante
resultados obtenidos por
simulación.**

1. Introducción

En anteriores capítulos se han descrito brevemente las técnicas experimentales que permiten determinar los parámetros de la membrana (Capítulo II), y se ha detallado el procedimiento para obtenerlos individualmente de manera indirecta (Capítulo VII). La posibilidad de obtener todos los parámetros simultáneamente a través de un conjunto de datos experimentales ya ha sido probada por otros autores [1–5] y presenta la principal ventaja de necesitar un menor número de ensayos experimentales a tal efecto.

La opción más extendida para la determinación simultánea de los parámetros del modelo mediante ajuste es utilizar datos experimentales de sales simples, validando el uso de los parámetros sólo para la sal utilizada [1,4]. Sin embargo, diferentes autores han probado la validez de los parámetros así obtenidos para predecir los resultados con otras sales o incluso mezclas de sales [2,3,5], obteniendo, en general, malos resultados. Cabe suponer, por lo tanto, que los parámetros del modelo así determinados no son completamente independientes de la alimentación y las condiciones de operación utilizadas durante el ensayo [6], con lo que las características de los experimentos utilizados para ajustar el modelo deben de ser similares a las de las alimentaciones con las cuales se va a utilizar el modelo con fines predictivos. De esta manera, la selección de qué experimentos realizar parece un punto clave en la determinación indirecta de los parámetros del modelo.

En la búsqueda de un conjunto óptimo de experimentos para caracterizar la membrana se desea que su realización no consuma demasiado tiempo ni sea costosa económicamente por lo que el número de experimentos a realizar debe de ser el mínimo posible para obtener la información y la composición de las alimentaciones debe de ser lo más sencilla posible. Por otro lado, dicha composición debe ser lo más similar, aunque más simple, a la del agua a tratar.

El método más completo para realizar la búsqueda del grupo óptimo de ensayos pasaría por la realización experimental de un gran número de experimentos; la definición de distintas combinaciones con dichos experimentos; la obtención de los parámetros del modelo con el ajuste de los resultados de cada una de dichas combinaciones y la validación de cada grupo de parámetros así obtenidos en la predicción de resultados experimentales. La aproximación aquí propuesta requería de la realización de un menor número de experimentos, utilizando resultados obtenidos

por simulación con el modelo DSPM con efectos dieléctricos. Esta aproximación se basa en la idea de que, cuanto mayor sea la similitud entre el comportamiento de dos grupos ante una misma perturbación, se obtendrá una mejor predicción del comportamiento de uno de ellos a través del otro. Así, se definen dos grupos con alimentaciones distintas pero ambas en el rango de las aguas de interés:

- ❖ Un grupo de control seleccionado de entre las aguas objeto de estudio.
- ❖ Un grupo de caracterización cuya alimentación se encuentre en el mismo rango pero cuya complejidad sea menor.

Se asume que un buen grupo de caracterización podrá predecir correctamente el comportamiento del grupo de control si las variaciones de los parámetros del modelo afectan por igual a ambos grupos. Para ello, los parámetros del modelo se variarán en un determinado rango y se realizará un análisis de sensibilidad de los resultados obtenidos para ambos grupos.

Para ejemplificar el procedimiento descrito, las aguas que conforman el grupo de estudio serán las aguas naturales subterráneas de la Comunidad Valenciana que, de acuerdo con la información proporcionada por el Instituto Geológico y Minero de España [7], se caracterizan por sus bajos niveles de salinidad, entre 500 y 1500 mg/L, y por ser el calcio, el sulfato, el cloruro y el bicarbonato los iones con una mayor presencia.

Con todo lo explicado, el objetivo de este capítulo es realizar un estudio simplificado, mediante resultados obtenidos por simulación, con el que obtener un conjunto óptimo de experimentos para determinar los parámetros del modelo de forma simultánea mediante ajuste del modelo DSPM con efectos dieléctricos, para su uso con fines predictivos en aguas del rango de las aguas salobres de la Comunidad Valenciana.

Los resultados de este capítulo se encuentran recogidos en el artículo “*Efficient fitting of nanofiltration model parameters for a specified groundwater type by selecting suitable characterization data-sets*” de la revista *Desalination and Water Treatment* 2014 (1-10).

2. Metodología

Un esquema de la metodología seguida para la búsqueda de la mejor combinación de experimentos para la determinación simultánea de los parámetros del modelo mediante ajuste del modelo DSPM-DE se recoge en la Figura VII-1.

Con el objetivo de seleccionar la mejor combinación de experimentos que prediga el comportamiento de la membrana frente a un determinado tipo de aguas, se analizaron los resultados obtenidos mediante simulación para dos tipos de grupos:

- Un grupo de control, formado por una muestra reducida del universo de estudio, las aguas salobres subterráneas de la Comunidad Valenciana.
- Los diferentes grupos de caracterización, formados por combinaciones de sales a distintos niveles de concentración y bajo distintas condiciones experimentales. La composición de estos grupos debe de ser más simple que la del grupo de control pero encontrarse en su mismo rango de concentración iónica.

La simulación se llevó a cabo dando a los distintos parámetros valores en los rangos típicos para membranas de nanofiltración y unos valores de referencia determinados para cada uno de ellos, estudiándose la diferencia observada entre los resultados de referencia y el resto para el grupo de control y los grupos de caracterización. Analizando la correlación entre cómo afecta la variación de parámetros al grupo de control y los distintos grupos de caracterización, se escogió el mejor grupo de caracterización, siendo aquel cuyo comportamiento más se asemeja al del grupo de control.

Una vez obtenida la combinación de experimentos óptimos, éstos se llevaron a cabo experimentalmente en la planta piloto y los resultados obtenidos se utilizaron para obtener los parámetros característicos del modelo DSPM con efectos dieléctricos mediante ajuste. El conjunto de parámetros así obtenido fue validado comparando los resultados experimentales obtenidos para una mezcla multiiónica con los predichos por el modelo para la misma alimentación.

A continuación se pasa a describir con mayor detalle cada una de las etapas de la metodología propuesta.

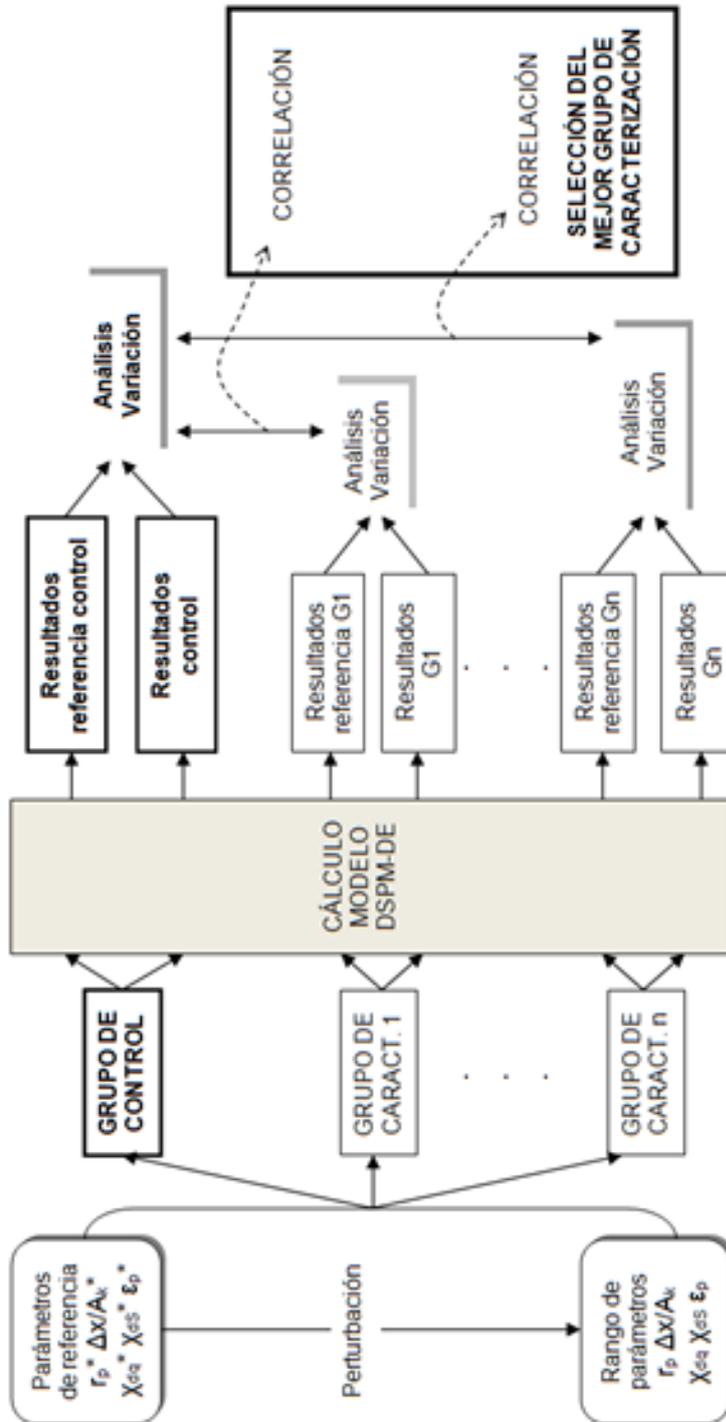


Figura VIII-1. Esquema de la metodología utilizada para la determinación de la mejor combinación de ensayos que permita caracterizar la membrana mediante ajuste del modelo DSPM-DE.

2.1. Definición del grupo de control

Para definir el grupo de control se seleccionó un conjunto de 58 aguas subterráneas de las Comunidad Valenciana de las que se disponía datos reales de su composición [7]. El análisis de los datos disponibles mostró que los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} eran los mayoritarios, representando siempre más del 95 % de la concentración total, por lo que fueron los incluidos en la definición de la alimentación del grupo de control. El rango de concentración para cada uno de estos iones en las aguas utilizadas como grupo de control se encuentra en la Tabla VIII-I. La concentración iónica total de las aguas subterráneas estudiadas se encuentra en el rango de 13 a 42 mEq/L.

Tabla VIII-I. Rango de concentraciones para los iones mayoritarios del grupo de control.

	Concentración mínima (mol/L · 10 ⁻³)	Concentración máxima (mol/L · 10 ⁻³)	Concentración promedio (mol/L · 10 ⁻³)
Ca²⁺	2.00	5.08	3.35
Na⁺	0.43	6.61	2.29
Mg²⁺	0.12	3.78	1.62
K⁺	0.03	0.13	0.08
HCO₃⁻	1.80	6.75	3.73
Cl⁻	0.45	6.43	2.73
SO₄²⁻	0.50	4.71	2.14
NO₃⁻	0.81	1.58	1.10
CO₃²⁻	0.02	0.10	0.09

Se calcularon con el modelo DSPM con efectos dieléctricos los datos de densidad de flujo y la composición de permeado de las 58 alimentaciones del grupo de control con cada uno de los grupos de valores de los parámetros definidos para el estudio. La simulación se realizó para tres niveles de presión: 5, 10 y 15 bar, representativos del rango utilizado en operaciones de nanofiltración. El resto de condiciones de operación se mantuvieron constantes: 25 °C de temperatura, pH 6 y velocidad transversal de 2 m/s.

2.2. Definición de los grupos de caracterización

Cumpliendo la premisa de que los grupos de caracterización deben de tener una composición menos compleja que la del grupo de control, se han seleccionado sólo 4 iones de entre los presentes en las aguas de dicho grupo. Se seleccionaron Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} y SO_4^{2-} siendo los dos primeros representantes de los iones monovalentes y los últimos, de los divalentes.

Aunque su concentración es mayor en las aguas de estudio, el ion Ca^{2+} se descartó como representativo de los cationes por su tendencia a formar depósitos en las plantas de nanofiltración, y así evitar los problemas de ensuciamiento a la hora de llevar a cabo los ensayos de caracterización óptimos de manera experimental.

Con los iones que formarán parte de la alimentación seleccionados, cada grupo de caracterización queda definido por su concentración total, su composición iónica y la presión de operación.

Se fijaron dos niveles de concentración total para los grupos de caracterización que se correspondieron con el nivel mínimo y máximo de la concentración total del grupo de control: 13 y 42 mEq/L. La composición de las distintas alimentaciones de los grupos de caracterización se estableció de tal forma que se utilizasen mezclas binarias; mezclas iónicas ternarias, con un catión y una mezcla equinormal de aniones, o viceversa; y mezclas iónicas cuaternarias, donde los cuatro iones se encuentran presentes en la misma proporción.

Para la presión de operación se utilizó el nivel mínimo y el máximo de los utilizados con el grupo de control: 5 y 15 bar. Al igual que con dicho grupo, el resto de condiciones operativas quedaron fijadas $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$, $v= 2\text{ m/s}$.

Combinando los diferentes niveles de concentración, composición iónica y presión, se obtuvieron un total de 36 casos, recogidos en la Tabla VIII-II. Para obtener los distintos grupos de caracterización, se realizaron combinaciones de estos casos individuales. Se generaron grupos de 2, 3, 4 y 5 casos mediante combinaciones sin repetición, (ecuación (VIII.1) en donde m es el número total de experimentos (36) y n el tamaño del grupo de combinaciones), obteniéndose un total de 630, 7140, 58905 y 376992 grupos de 2, 3, 4 y 5 casos, respectivamente.

$$C_{m,n} = \binom{m}{n} = \frac{m!}{n! \cdot (m-n)!} \quad (\text{VIII.1})$$

Tabla VIII-II. Composición y condiciones operativas de los casos individuales que forman parte de los distintos grupos de caracterización.

Caso	C _T (mN)	P (bar)	X _{Mg2+}	X _{Na+}	X _{SO42-}	X _{Cl-}	Caso	C _T (mN)	P (bar)	X _{Mg2+}	X _{Na+}	X _{SO42-}	X _{Cl-}
1	13	5	0	1	1	0	19	42	5	0	1	1	0
2	13	5	0	1	0.5	0.5	20	42	5	0	1	0.5	0.5
3	13	5	0	1	0	1	21	42	5	0	1	0	1
4	13	5	0.5	0.5	1	0	22	42	5	0.5	0.5	1	0
5	13	5	0.5	0.5	0.5	0.5	23	42	5	0.5	0.5	0.5	0.5
6	13	5	0.5	0.5	0	1	24	42	5	0.5	0.5	0	1
7	13	5	1	0	1	0	25	42	5	1	0	1	0
8	13	5	1	0	0.5	0.5	26	42	5	1	0	0.5	0.5
9	13	5	1	0	0	1	27	42	5	1	0	0	1
10	13	15	0	1	1	0	28	42	15	0	1	1	0
11	13	15	0	1	0.5	0.5	29	42	15	0	1	0.5	0.5
12	13	15	0	1	0	1	30	42	15	0	1	0	1
13	13	15	0.5	0.5	1	0	31	42	15	0.5	0.5	1	0
14	13	15	0.5	0.5	0.5	0.5	32	42	15	0.5	0.5	0.5	0.5
15	13	15	0.5	0.5	0	1	33	42	15	0.5	0.5	0	1
16	13	15	1	0	1	0	34	42	15	1	0	1	0
17	13	15	1	0	0.5	0.5	35	42	15	1	0	0.5	0.5
18	13	15	1	0	0	1	36	42	15	1	0	0	1

El caudal y composición de permeado para cada uno de estos grupos fue calculado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos y los distintos grupos de parámetros.

2.3. Definición del rango de parámetros

En primer lugar se definió el rango de valores para cada uno de los parámetros del modelo así como el valor que actuaría como valor de referencia (Tabla VIII-III). Para ello, se buscó en la bibliografía los valores habituales para distintas membranas de nanofiltración.

Se trata de rangos más reducidos que los establecidos en el Capítulo VI para estudiar la sensibilidad del modelo a los parámetros. En este caso, no se ha seleccionado todo el rango de valores posibles, si no aquel en el que se encuentran más frecuentemente los parámetros de las membranas comerciales. El rango fijado para el radio de poro de la membrana fue de 0.39 - 0.60 nm [8–14]. En el caso del espesor efectivo, se fijó un rango de 0.33 - 1.90 μm [8,9,15,16] y para la constante dieléctrica en el poro se estudió un rango de 33 - 43 [17,18]. A partir de los valores habituales para la densidad de carga de la membrana y en el rango de concentración iónica estudiado (13 - 42 mEq/L), se utilizó la ecuación (II.24) para determinar el rango de los parámetros de carga, que se definió en -0.5 – -0.1 para el caso de X_{dq} y en 0.9 – 1.5 para X_{ds} . Como valor de referencia de cada parámetro se seleccionó el valor medio del rango.

Tabla VIII-III. Rango de valores y valor de referencia utilizados para cada parámetro.

	Valor mínimo	Valor máximo	Valor de referencia
r_p (nm)	0.39	0.60	0.49
$\Delta x/A_k$ (μm)	0.33	1.90	1.11
X_{dq}	-0.5	-0.1	-0.3
X_{ds}	0.9	1.5	1.2
ϵ_p	33	43	38

Para obtener los grupos de parámetros para realizar las simulaciones, se generaron valores de parámetros utilizando una distribución de probabilidad uniforme alrededor del valor de referencia. Para escoger el número de grupos de parámetros a

evaluar, se utilizó la fórmula de Wilks, que estimó que eran necesarias 93 ejecuciones del método de Monte Carlo para llevar a cabo un estudio de sensibilidad e incertidumbre y conseguir una probabilidad de 0.95 para un nivel de confianza de 0.95 es de 93 [19]. Así pues, se generaron 93 grupos de parámetros con los que se evaluaron tanto el grupo de control como los distintos grupos de caracterización.

2.4. Obtención del mejor grupo de caracterización

Para evaluar la variación de cada variable, densidad de flujo de permeado y rechazo total (ecuación (VIII.2)), al variar el grupo de parámetros utilizado, se calculó el error cuadrático medio (ecuaciones (VIII.3) y (VIII.4)), a partir de las diferencias entre las variables obtenidas con cada uno de los diferentes grupos de parámetros (del 1 al NP= 93) y el obtenido para el grupo de parámetros de referencia.

$$R_{tot} = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{NC} c_{p,i}}{\sum_{i=1}^{NC} c_{A,i}} \right) \cdot 100 \quad (VIII.2)$$

$$ECMJ_k = \frac{\sum_{i=1}^{NP} (J_{p,i} - J_p^*)^2}{NP} \quad (VIII.3)$$

$$ECMR_k = \frac{\sum_{i=1}^{NP} (R_{tot,i} - R_{tot}^*)^2}{NP} \quad (VIII.4)$$

Una vez analizada la influencia del cambio de parámetros en cada variable para el grupo de control y cada grupo de caracterización k , se estudió la correlación entre el ECM de cada grupo de caracterización con el del grupo de control mediante el coeficiente de determinación R^2 , definido en las ecuaciones (VIII.5) y (VIII.6), donde $\sigma(x,y)$ representa la covarianza entre dos variables y σ la desviación estándar.

$$R^2(J)_k = \left(\frac{\sigma(ECMJ_k, ECMJ_{GC})}{\sigma(ECMJ_k) \cdot \sigma(ECMJ_{GC})} \right)^2 \cdot 100 \quad (VIII.5)$$

$$R^2(R)_k = \left(\frac{\sigma(ECMR_k, ECMR_{GC})}{\sigma(ECMR_k) \cdot \sigma(ECMR_{GC})} \right)^2 \cdot 100 \quad (VIII.6)$$

Cuanto mayor sea el coeficiente de determinación para un grupo de caracterización, existirá una mayor similitud entre la variación observada en dicho

grupo y en el grupo de caracterización para las distintas variables al variar el grupo de parámetros utilizado y, por lo tanto, más válido será dicho grupo de caracterización para predecir el comportamiento de la membrana frente a composiciones en el rango del grupo de control.

2.5. Obtención de los parámetros del modelo

De entre los grupos de caracterización estudiados, se eligió el mejor de entre los grupos con 2, 3, 4 y 5 combinaciones de experimentos y se realizaron experimentalmente cada uno de los experimentos individuales que conformaban dichos grupos de caracterización óptimos. Se utilizó la composición y condiciones operativas definidas en la Tabla VIII-II que correspondieran y, con los resultados obtenidos experimentalmente en planta piloto, se ajustó el modelo DSPM con efectos dieléctricos para obtener los parámetros del modelo.

2.6. Validación de los parámetros obtenidos

La metodología y los resultados experimentales utilizados para la validación de los parámetros obtenidos mediante la estrategia definida en el presente capítulo es la misma que la seguida con los parámetros obtenidos de manera individual, detallada en el apartado 2.5 del Capítulo VII.

3. Discusión de resultados

3.1. Evaluación de los grupos de caracterización

Atendiendo a lo descrito en los apartados 2.2 y 2.4, a partir de los casos individuales se obtuvo un elevado número de grupos de caracterización cuya eficacia a la hora de predecir el comportamiento de las aguas salobres fue evaluado en función de su capacidad para predecir el cambio en la densidad de flujo de permeado y el rechazo total del grupo de control, mediante los parámetros $R^2(J)_k$ y $R^2(R)_k$. En la Tabla VIII-IV puede observarse el comportamiento de los grupos de caracterización según su tamaño, donde R^2_{\min} y R^2_{\max} son los valores mínimo y máximo para cada variable y tamaño y $R^2_{95\%}$ es el valor de R^2 por encima del cual se encuentran el 95 % de las combinaciones del grupo.

Tabla VIII-IV. Evaluación de los diferentes grupos de caracterización según su tamaño a partir de datos de coeficiente de determinación.

	2 Casos	3 Casos	4 Casos	5 Casos
$R^2(J)_{\min}$	79.65	81.71	83.69	86.84
$R^2(J)_{\max}$	100	100	100	100
$R^2(J)_{95\%}$	91.68	94.88	96.02	96.59
$R^2(R)_{\min}$	15.57	15.62	15.86	16.20
$R^2(R)_{\max}$	90.26	93.07	93.97	94.38
$R^2(R)_{95\%}$	26.60	45.37	56.72	65.41

A la vista de los resultados cabe pensar que un mayor número de experimentos lleva a una mejor caracterización de la membrana, al obtenerse, tanto en el caso de la densidad de flujo de permeado como en el rechazo total, valores más altos del coeficiente R^2 . Se probó por tanto con grupos con un gran número de casos, hasta una única combinación con los 36 casos. En la Figura VIII-2 se puede observar la tendencia que sigue el valor $R^2_{95\%}$ en función del número de casos utilizados. Se observa que cuanto mayor es el número de casos, mayor es la probabilidad de obtener una buena correlación con respecto al comportamiento del grupo de control, tanto en el caso de la densidad de flujo de permeado como en el del rechazo total, siendo peor la correlación en este último caso.

Sin embargo, atendiendo a los resultados mostrados en la Figura VIII-3, cabe concluir que se pueden obtener mejores resultados utilizando combinaciones con un menor número de experimentos, al obtenerse valores de R^2 máximo de mayor magnitud, por lo que un buen ajuste de parámetros del modelo no debe pasar, obligatoriamente, por realizar un elevado número de experimentos si no por la buena selección de los mismos. También es necesario destacar que, en el caso de la densidad de flujo de permeado, es más sencillo obtener buenos resultados que en el caso del rechazo total, con lo que será ésta última la variable crítica a la hora de seleccionar el mejor grupo de caracterización.

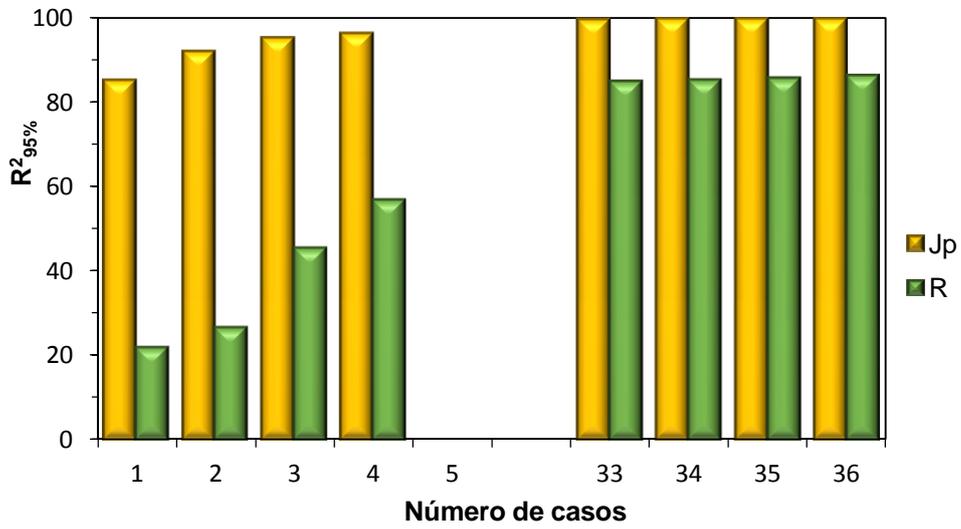


Figura VIII-2. Valor de R^2 alcanzado por el 95% de las combinaciones en función del número de casos en el grupo de caracterización.

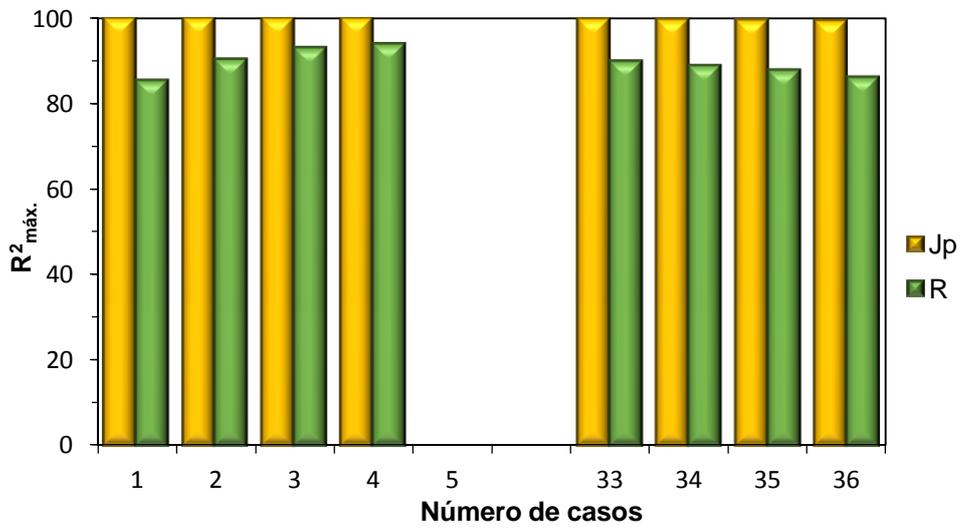


Figura VIII-3. Valor de R^2 máximo alcanzado en función del número de casos en el grupo de caracterización.

3.2. Selección de las mejores combinaciones de experimentos para la determinación de parámetros

Al ser el valor de R^2 para la densidad de flujo de permeado alto en todos los casos, la variable utilizada para elegir la mejor combinación de experimentos ha sido el coeficiente R^2 para el caso del rechazo total. Así, se ha elegido como grupo óptimo de cada tamaño aquel con el valor más alto de $R^2(R)$, que corresponde con los valores máximos mostrados en la Tabla VIII-IV. Elegir como variable de optimización el valor de $R^2(R)$, no conlleva bajos valores de $R^2(J)$ en los grupos seleccionados, pues el valor de $R^2(J)$ para los grupos óptimos es, en todos los casos, mayor que 99.28 %.

En la Tabla VIII-V se recogen los casos individuales que forman parte de las 10 mejores combinaciones de cada tamaño, así como su frecuencia de repetición, destacando los que son comunes a todos los tamaños de grupo en negrita. A la vista de los resultados mostrados, cabe destacar la repetición de muchos de los casos individuales en estos grupos de caracterización, con lo que parece que ciertas composiciones de alimentación y condiciones de operación funcionan mejor a la hora de caracterizar el grupo de control.

Revisando en la Tabla VIII-II las características de estos casos individuales con mayor frecuencia en las mejores combinaciones, se puede observar que tanto el nivel mínimo y máximo de concentración y presión se encuentran representados en ellos. En cuanto a la composición de sales, llama la atención la ausencia de alimentaciones Mg^{2+}/SO_4^{2-} entre las alimentaciones de estos mejores casos, por lo que parece que la combinación Na^+/SO_4^{2-} da mejores resultados entre las alimentaciones con SO_4^{2-} . Este comportamiento puede ser atribuido a la menor concentración tanto del catión Mg^{2+} como el ión SO_4^{2-} en la composición del agua de control (Tabla VIII-I).

Tabla VIII-V. Frecuencia de los casos individuales en las 10 mejores combinaciones de cada tamaño.

2 casos		3 casos		4 casos		5 casos	
Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia
26	5	1	8	1	10	1	10
6	4	15	4	6	7	4	10
2	2	26	4	4	5	6	8
11	2	36	4	19	4	26	4
27	2	11	3	26	4	8	3
8	1	6	2	2	3	9	3
9	1	19	2	8	3	19	3
12	1	2	1	9	3	22	3
36	1	8	1	22	1	2	2
		18	1			10	2
						18	1
						35	1

Realizando el mismo estudio con los conjuntos con menor valor de $R^2(R)$, se encuentran, así mismo, coincidencias, como puede observarse en la Tabla VIII-VI, donde se han recogido los casos individuales que forman parte de los 10 grupos de caracterización con menor valor de $R^2(R)$ para cada tamaño.

En primer lugar, cabe destacar que existe una mayor repetición que en el caso de los conjuntos que ofrecen mejores resultados. Por otro lado, revisando las características de dichos casos en la Tabla VIII-II, cabe destacar que, si bien están presentes los dos niveles de presión ensayados, la mayoría de los casos presentes en la Tabla VIII-VI fueron calculados para una presión de 15 bar. En lo concerniente a la composición de la alimentación, si en los casos con mejores resultados estaba presente el sistema Na^+/SO_4^{2-} para las mezclas de dos iones con SO_4^{2-} , en los grupos con peores valores de $R^2(R)$ se encuentran presentes todos los casos realizados con el sistema Mg^{2+}/SO_4^{2-} . Por otro lado, otra de las composiciones de alimentación más presente en los grupos con peores valores de $R^2(R)$ es la formada por los cuatro iones (caso 23), por lo que parece que se pueden lograr mejores resultados con alimentaciones más simples.

Obtención simultánea de los parámetros del modelo. Resultados obtenidos por simulación.

Tabla VIII-VI. Frecuencia de los casos individuales en las 10 peores combinaciones de cada tamaño.

2 casos		3 casos		4 casos		5 casos	
Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia	Caso	Frecuencia
23	6	23	10	23	10	23	10
16	3	16	5	16	7	7	8
17	3	34	5	7	5	16	8
18	2	7	3	25	4	34	8
34	2	25	3	31	3	25	7
7	1	13	2	13	1	13	4
13	1	31	2			31	4
25	1					17	1
31	1						

De entre todos los grupos de caracterización con mayores valores de R^2 , se ha seleccionado el mejor de cada tamaño como aquel con el mayor valor de $R^2(R)$. Las características de cada uno de estos grupos óptimos se recogen en la Tabla VIII-VII.

En cada grupo de caracterización así obtenido se encuentran los 4 iones elegidos y los dos niveles de concentración utilizados, por lo que el grupo recoge la información sobre la influencia de la concentración y la composición en las variables de salida. En el caso de la presión, salvo en el grupo de caracterización con 3 casos, sólo se encuentran ensayos con el nivel más bajo de presión, por lo que parece que será necesaria la adición de la determinación de la permeabilidad de la membrana para añadir la información sobre la influencia de la presión en la densidad de flujo de permeado.

Tabla VIII-VII. Características de los grupos de composición óptimos.

Grupo	Casos	Alimentación	C _A (mEq/L)	Presión (bar)
C2	6	Na ⁺ /Mg ²⁺ /Cl ⁻	13	5
	26	Mg ²⁺ /Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	42	5
C3	1	Na ⁺ /SO ₄ ²⁻	13	5
	15	Na ⁺ /Mg ²⁺ /Cl ⁻	13	15
	36	Mg ²⁺ /Cl ⁻	42	15
C4	1	Na ⁺ /SO ₄ ²⁻	13	5
	4	Na ⁺ /Mg ²⁺ /SO ₄ ²⁻	13	5
	6	Na ⁺ /Mg ²⁺ /Cl ⁻	13	5
	26	Mg ²⁺ /Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	42	5
C5	1	Na ⁺ /SO ₄ ²⁻	13	5
	4	Na ⁺ /Mg ²⁺ /SO ₄ ²⁻	13	5
	6	Na ⁺ /Mg ²⁺ /Cl ⁻	13	5
	9	Mg ²⁺ /Cl ⁻	13	5
	19	Na ⁺ /SO ₄ ²⁻	42	5

3.3. Determinación de los parámetros del modelo

Una vez obtenidos los grupos de caracterización óptimos, se realizaron experimentalmente los casos individuales necesarios y, con los resultados de cada grupo de caracterización, se ajustó el modelo DSPM con efectos dieléctricos para obtener los parámetros del modelo simultáneamente. Se obtuvieron 4 grupos de parámetros distintos, según se utilizasen los resultados de 2, 3, 4 o 5 ensayos experimentales. Los parámetros obtenidos se recogen en la Tabla VIII-VIII. El mayor ERM en el ajuste de estos resultados fue de 1.93 %, calculado según la ecuación (VII.6).

Obtención simultánea de los parámetros del modelo. Resultados obtenidos por simulación.

Tabla VIII-VIII. Parámetros obtenidos con cada uno de los grupos óptimos de caracterización.

Grupo de caracterización	r_p (nm)	$\Delta x/A_k$ (μm)	ϵ_p	Xdq	XdS
C2	0.386	0.071	40.189	-4.983	0.559
C3	0.362	0.055	42.281	-5.674	0.678
C4	0.454	0.072	37.827	-4.159	0.823
C5	0.360	0.047	43.100	-6.086	0.756

Puede observarse como no existe una gran diferencia entre los parámetros obtenidos con uno y otro grupo de caracterización, salvo en el caso del grupo con 4 casos experimentales, con el cual se obtiene un valor de radio de poro ligeramente superior y una constante dieléctrica algo más alta que en el resto de casos.

Comparando los valores de la Tabla VIII-VIII con los obtenidos en el Capítulo VII, se observa una gran diferencia. Los valores de r_p y ϵ_p , más bajos en este caso, asegurarían mayores valores de rechazo, según la influencia de ambos parámetros observada en el Capítulo VI. En cuanto a los valores de carga obtenidos en este caso, con ellos la densidad de carga global de la membrana sería menor, encontrándose dentro del rango más habitual descrito en la bibliografía.

3.4. Validación de los parámetros del modelo

Los resultados obtenidos para la simulación de la densidad de flujo de permeado y rechazo total, para la alimentación multiiónica utilizada para validar los parámetros obtenidos, en comparación con los resultados experimentales se muestran en la Figura VIII-4. Además de los resultados obtenidos con los parámetros correspondientes al ajuste de los distintos grupos de caracterización óptimos, se han representado los resultados obtenidos con los parámetros obtenidos con el grupo de caracterización que ofrecía el menor valor de $R^2(R)$. Se trata de un grupo de caracterización de 2 casos, con el que se han obtenido los siguientes valores para los parámetros del modelo: $r_p= 2.68$ nm, $\Delta x/A_k= 10.39$ μm , $Xdq=-7.71$ $XdS= 0.06$ y $\epsilon_p =48.66$ ($ERM_{\text{ajuste}}= 4.6 \cdot 10^{-4}$ %).

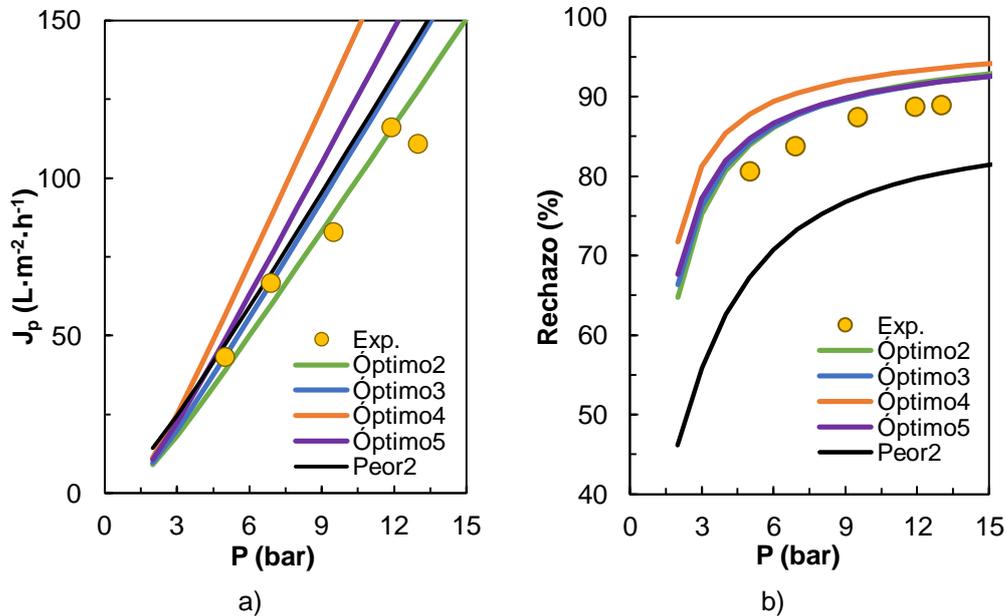


Figura VIII-4. Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante cálculo con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los parámetros obtenidos con distintos grupos de caracterización para una mezcla multiiónica formada por $Na^+/Mg^{2+}/Cl^-/NO_3^-/SO_4^{2-}$.

a) Densidad de flujo de permeado b) Rechazo total.

A la vista de los resultados puede concluirse, en primer lugar, que la metodología propuesta ordena correctamente los grupos de caracterización ensayados, al obtenerse resultados mucho más similares a los experimentales con los grupos de caracterización óptimos que con aquellos que presentan menores valores de R^2 . Esto es aplicable en los resultados de rechazo al ser la variable escogida para la ordenación de los grupos de caracterización. Sin embargo, en el caso de la densidad de flujo de permeado, no existe se obtienen mejores resultados en el caso de los grupos de caracterización óptimos.

Para ilustrar la exactitud con la que cada grupo de caracterización predice el comportamiento experimental de la membrana, los valores de ERM, calculados según la ecuación (VII.6), se muestran en la Tabla VIII-IX para cada variable y grupo de caracterización representado.

Obtención simultánea de los parámetros del modelo. Resultados obtenidos por simulación.

Tabla VIII-IX. Diferencias porcentuales entre los valores de densidad de flujo de permeado y rechazo total obtenidos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos y los experimentales para distintos grupos de caracterización.

Grupo de caracterización	ERM (J_p) (%)	ERM(R) (%)
C2 óptimo	8.62	3.78
C3 óptimo	12.17	3.68
C4 óptimo	47.66	6.53
C5 óptimo	26.66	3.94
C2 peor	16.19	12.09

Aunque en el Capítulo IX se realizará una comparación más exhaustiva entre ambos métodos de determinación de los parámetros del modelo, comparando los valores de la Tabla VIII-IX con los del Capítulo VII, puede observarse cómo los parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo con la metodología aquí propuesta, caracterizan el comportamiento de la membrana ante la mezcla multiiónica estudiada de manera mucho más exacta para la variable rechazo, ya que en el aquel caso el ERM era del 20 %. Sin embargo, al realizar todo el estudio para minimizar el error en el rechazo, los resultados a la hora de modelizar la densidad de flujo de permeado mediante los parámetros aquí obtenidos son bastante peores que en caso del ajuste individual realizado en el Capítulo VII, donde se obtuvo un ERM frente a los valores experimentales del 7 %.

Es por esto que, análogamente a la metodología seguida en el capítulo anterior, se optó por determinar el parámetro $\Delta x/A_k$ mediante la ecuación (II.23), siendo necesario añadir la determinación experimental de la permeabilidad de la membrana a los ensayos necesarios para caracterizar la misma. Mediante este cálculo y conociendo los valores del parámetro r_p para los grupos de caracterización óptimos, se han obtenido los valores de $\Delta x/A_k$ mostrados en la Tabla VIII-X.

Tabla VIII-X. Valores del parámetro $\Delta x/A_k$ para cada recorte de membrana y grupo de caracterización, calculados a partir del dato experimental de permeabilidad al agua.

Recorte de membrana	$\Delta x/A_k$ (μm)			
	C2	C3	C4	C5
1	0.0288	0.0248	0.0428	0.0245
4	0.0267	0.0230	0.0397	0.0227
5	0.0358	0.0307	0.0532	0.0304
6	0.0358	0.0308	0.0533	0.0304

Con estos nuevos valores del espesor efectivo de la membrana se recalculó la densidad de flujo de permeado teórica para el ensayo de validación, mostrándose los resultados en la Figura VIII-5, junto con las desviaciones porcentuales correspondientes. Es clara la mejora obtenida, por lo que introducir la determinación experimental de la permeabilidad al agua de la membrana en los ensayos a realizar para caracterizar la membrana parece conveniente para obtener una buena predicción tanto de la densidad de flujo de permeado como del rechazo.

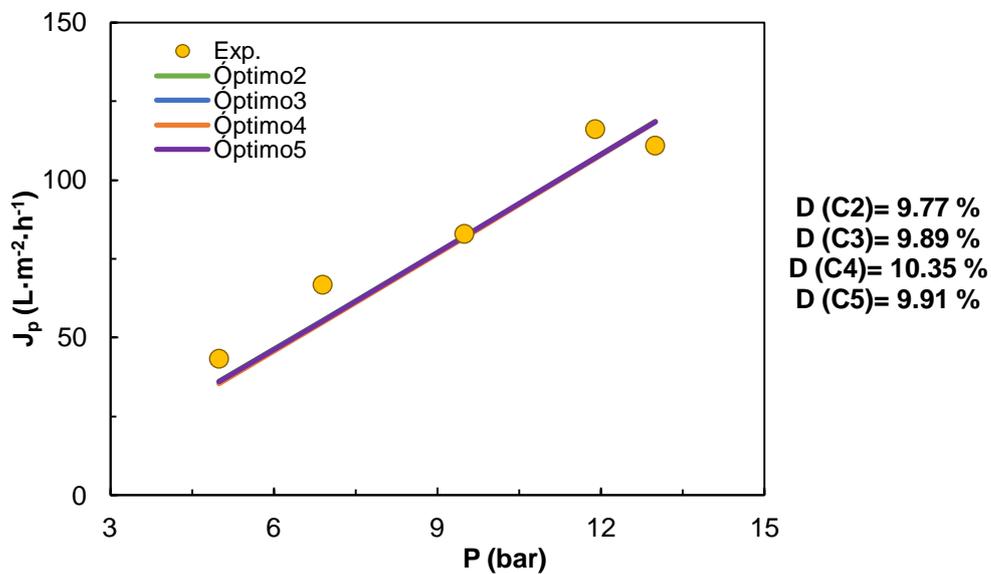


Figura VIII-5. Comparación entre la densidad de flujo de permeado experimental y la obtenida con el modelo DSPM con efectos dieléctricos una vez recalculado el parámetro $\Delta x/A_k$ a partir del valor experimental de permeabilidad al agua.

Según los resultados obtenidos, se puede concluir que la metodología seguida para la obtención de grupos de caracterización óptimos para modelizar el comportamiento de la membrana frente a mezclas multiiónicas a partir de un bajo número de ensayos con alimentaciones mezcla de 2 y 3 iones es satisfactoria.

En cuanto a las diferencias observadas entre los grupos de caracterización con distintos números de ensayos no son significativas, obteniéndose resultados similares con grupos de 2 o 5 ensayos. Añadiendo el ensayo de determinación de permeabilidad al agua, una membrana podría quedar caracterizada con la realización de 3 ensayos experimentales. De esta manera, al querer minimizar el esfuerzo para caracterizar la membrana y puesto que con el grupo de caracterización de menor tamaño se obtienen resultados igual de favorables que con el resto, se selecciona este grupo como el óptimo para caracterizar la membrana.

Durante todo el capítulo se ha hecho referencia al rechazo total, ya que se ha optimizado la selección de grupos de caracterización con respecto a esta variable. No obstante, si existe interés especial en el rechazo de un ión en particular, se puede optimizar la búsqueda de grupos de caracterización para predecir el comportamiento de la membrana frente a dicho ion. Por otro lado, la validación de los parámetros obtenidos para simular el comportamiento de los distintos iones estudiados experimentalmente en el Capítulo V se realizará más ampliamente en el siguiente capítulo.

También cabe destacar que, si bien la validación experimental de la capacidad de modelizar el comportamiento de la membrana con los grupos de caracterización óptimos mediante la metodología propuesta han sido validados para la membrana ESNA1-LF2, al no haber introducido en la determinación de dichos grupos resultados experimentales de la misma, estos mismos grupos de caracterización podrían ser adecuados para modelizar el comportamiento de otras membranas, siempre que sus parámetros se encuentren dentro del rango establecido en la Tabla VIII-III.

4. Conclusiones

- ❖ La metodología desarrollada en el presente capítulo permite la evaluación de un gran número de grupos de caracterización de una manera rápida y sencilla.
- ❖ Se obtiene una buena correlación en la variación observada en la densidad de flujo de permeado del grupo de control con la práctica totalidad de los grupos de caracterización, obteniendo valores de $R^2(J)$ por encima del 99 % en un 69 % de los casos.
- ❖ En el caso del rechazo, los resultados son peores, obteniendo valores máximos de $R^2(R)$ cercanos al 90%.
- ❖ Un mayor número de experimentos otorga una mayor probabilidad de obtener buenos resultados pero, un número muy alto de experimentos no lleva a mayores valores de R^2 por lo que la selección de un buen grupo de experimentos es clave a la hora de caracterizar una membrana.
- ❖ Los casos individuales que forman parte de los mejores y peores grupos de caracterización son limitados, repitiéndose en varios de ellos. Esto parece indicar que existen unas condiciones óptimas para la caracterización de la membrana para predecir el comportamiento frente a alimentaciones concretas.
- ❖ Al utilizar únicamente para su determinación resultados obtenidos por simulación, los grupos de caracterización obtenidos son independientes de la membrana a utilizar por lo que serían válidos para distintas membranas cuyos parámetros se encuentren dentro del rango estudiado.
- ❖ Los parámetros determinados con los resultados experimentales de cada uno de estos grupos de caracterización no varían demasiado entre sí, por lo que no parece necesario un gran número de experimentos para caracterizar la membrana.
- ❖ La validación de los parámetros así obtenidos para una mezcla multiiónica formada por Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^{2-} y SO_4^{2-} obtuvo buenos resultados para el rechazo total, con desviaciones inferiores al 7 % en todos los casos.
- ❖ En el caso de la densidad de flujo de permeado, es necesario añadir el dato de permeabilidad al agua experimental para disminuir el error

cometido en el cálculo. Se consigue, así que el error relativo medio de la densidad de flujo de permeado calculada con respecto a la experimental sea menor del 10 %.

- ❖ Al no existir diferencias significativas entre los grupos de caracterización, se selecciona el grupo formado por 2 casos como el óptimo para caracterizar la membrana. Añadiendo la determinación experimental de la permeabilidad al agua de la membrana, serían necesarios 3 ensayos para poder caracterizar correctamente una membrana.
- ❖ Los valores de los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos para la membrana ESNA1-LF2 obtenidos mediante el ajuste simultáneo con la metodología propuesta son:
 - $r_p = 0.386 \text{ nm}$
 - $\epsilon_p = 40.189$
 - $X_{dq} = -4.98$
 - $X_{dS} = 0.56$
- ❖ El valor de $\Delta x/Ak$ se determinará en cada caso a partir del dato de permeabilidad al agua del recorte utilizado.

5. Bibliografía

- [1] J.A. Otero, G. Lena, J.M. Colina, P. Prádanos, F. Tejerina, A. Hernández, Characterisation of nanofiltration membranes. Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques, *J. Memb. Sci.* 279 (2006) 410–417.
- [2] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, J. Lora-García, Applicability of the DSPM with dielectric exclusion to a high rejection nanofiltration membrane in the separation of nitrate solutions, *Desalination*. 221 (2008) 268–276.
- [3] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3303–3326.
- [4] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Memb. Sci.* 126 (1997) 91–105.
- [5] D. Vezzani, S. Bandini, Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination*. 149 (2002) 477–483.
- [6] J. Straatsma, G. Bargeman, H.C. van der Horst, J. a. Wesselingh, Can nanofiltration be fully predicted by a model?, *J. Memb. Sci.* 198 (2002) 273–284.
- [7] Instituto Geológico y Minero de España, Sistema de información del agua subterránea, (n.d.). www.igme.es.
- [8] J. Luo, Y. Wan, Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 372 (2011) 145–153.
- [9] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Memb. Sci.* 247 (2005) 11–20.
- [10] M. Diná Alfonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 529–541.
- [11] N.C. Nguyen, S.-S. Chen, H.-T. Hsu, C.-W. Li, Separation of three divalent cations (Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) by NF membranes from pHs 3 to 5, *Desalination*. 328 (2013) 51–57.
- [12] D.-X. Wang, X.-L. Wang, Y. Tomi, M. Ando, T. Shintani, Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 734–743.

- [13] D. Nanda, K.-L. Tung, C.-C. Hsiung, C.-J. Chuang, R.-C. Ruaan, Y.-C. Chiang, et al., Effect of solution chemistry on water softening using charged nanofiltration membranes, *Desalination*. 234 (2008) 344–353.
- [14] Y.-L. Lin, P.-C. Chiang, E.-E. Chang, Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 20–29.
- [15] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1121–1137.
- [16] A.I. Cavaco Morão, A. Szymczyk, P. Fievet, A.M. Brites Alves, Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process, *J. Memb. Sci.* 322 (2008) 320–330.
- [17] N.S. Kotrappanavar, A.A. Hussain, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, M.N. Nadagouda, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes for neutral and charged solutes, *Desalination*. 280 (2011) 174–182.
- [18] A.A. Hussain, S.K. Nataraj, M.E.E. Abashar, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 321–336.
- [19] S. Wilks, Determination of sample sizes for setting tolerance limits, *Ann. Math. Stat.* (1941) 91–96.

IX. Validación de los parámetros del modelo. Comparación entre las dos estrategias de obtención de los parámetros.

1. Introducción

En el Capítulo VII y el Capítulo VIII de la presente tesis se han obtenido dos grupos de parámetros diferentes para caracterizar la membrana ESNA1-LF2 y poder ser utilizados con fines predictivos con el modelo DSPM-DE. Aunque ya se ha realizado una validación previa de ambos grupos de parámetros para una mezcla multiiónica, se quiere validar si con el mismo grupo de parámetros se pueden obtener buenos resultados para alimentaciones de distinta complejidad en el rango de composiciones de las utilizadas para obtener los parámetros del modelo.

Por ello, el objetivo de este capítulo es el de comparar los resultados calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con el grupo de parámetros obtenido mediante ajuste individual y mediante ajuste simultáneo con los obtenidos experimentalmente para las distintas alimentaciones y condiciones operativas ensayadas en el Capítulo V.

2. Metodología

2.1. Simulación de ensayos con alimentaciones de distinta complejidad

Con el programa utilizado para realizar cálculos con el modelo DSPM con efectos dieléctricos se han simulado todos los ensayos que se realizaron experimentalmente en planta piloto y cuyos resultados se han discutido en el Capítulo V. Para ello, se introdujeron las concentraciones de cada ion y la presión aplicada en cada caso. Estos cálculos fueron repetidos con el grupo de parámetros obtenidos de manera individual (Capítulo VII) y de manera simultánea (Capítulo VIII). En el caso del parámetro $\Delta x/A_k$ se seleccionó el correspondiente al recorte de membrana con el que se hubiesen realizado los ensayos experimentales.

Para evaluar la discrepancia entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo con uno y otro grupo de parámetros se calculó el ERM mediante la ecuación (VII.6).

3. Discusión de resultados

3.1. Cálculo de los ensayos con sales simples

El ERM cometido en el cálculo de la densidad de flujo de permeado para las distintas sales simples con cada grupo de parámetros respecto a los obtenidos experimentalmente, se recoge en la Tabla IX-I.

Tabla IX-I. Error relativo medio entre los resultados de densidad de flujo de permeado experimentales y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para las sales simples.

	ERM (J_p) individual (%)	ERM (J_p) simultáneo (%)
CaCl₂	7.1	5.7
Ca(NO₃)₂	8.7	9.5
NaCl	10.2	6.4
NaNO₃	13.7	10.6
Na₂SO₄	10.6	10.4
MgCl₂	29.5	18.8
Mg(NO₃)₂	26.4	16.6
MgSO₄	22.6	22.1

En primer lugar, cabe destacar la diferencia entre los valores obtenidos en los ensayos con el recorte 5 y el recorte 6. Los ensayos con CaCl₂, Ca(NO₃)₂, NaCl, NaNO₃ y Na₂SO₄ se realizaron con el recorte de membrana 5, obteniéndose errores más pequeños en ambos casos que en los ensayos realizados con el recorte 6 (MgCl₂, Mg(NO₃)₂ y MgSO₄). Para poder visualizar la magnitud del error cometido, en la Figura IX-1 se muestran los resultados de densidad de flujo de permeado experimental y calculado para NaNO₃ y MgCl₂, los casos con el mayor valor de ERM para uno y otro recorte.

En la Figura IX-1 puede observarse cómo el error cometido es similar con ambos grupos de parámetros y que es mayor para un nivel de presión más elevado. Ambas observaciones pueden ser explicadas por un valor de permeabilidad al agua más elevado del real. El valor de $L_{p,w}$ utilizado para calcular el parámetro $\Delta x/A_k$ fue el determinado experimentalmente con el recorte de membrana nuevo. El hecho de que los valores de densidad de flujo de permeado sean menores de lo que se espera

puede ser debido a una disminución de la permeabilidad al agua tras repetidos usos de la membrana. Este hecho puede ser confirmado con el distinto valor obtenido para el error cometido para cada sal, que han sido realizadas en distintos momentos. Así, aunque en el Capítulo X se profundizará en el estudio de la variación en el tiempo de los parámetros de la membrana, parece necesario realizar determinaciones periódicas de la permeabilidad al agua de la misma, al ser utilizada para el cálculo de $\Delta x/Ak$.

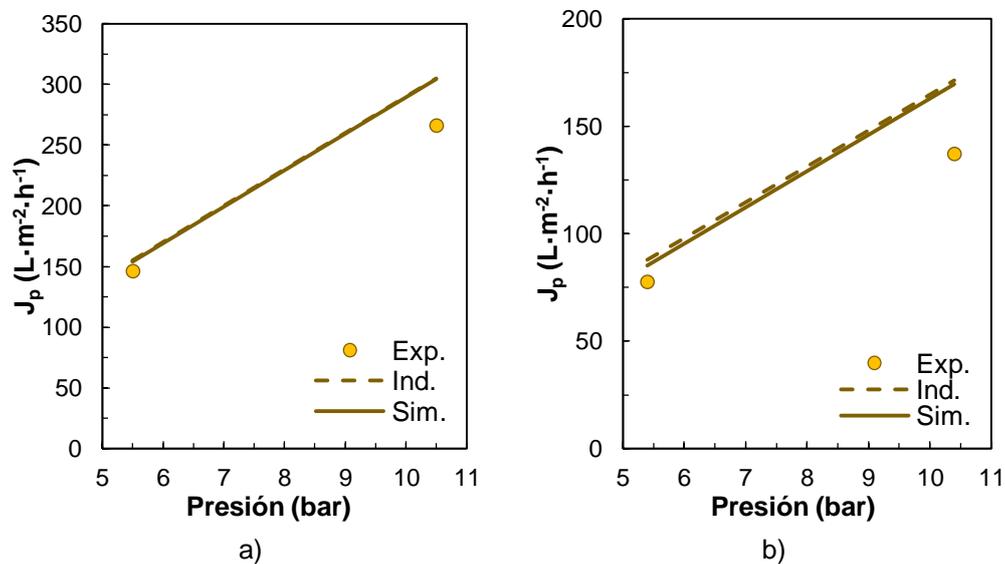


Figura IX-1. Valores de densidad de flujo de permeado experimentales y calculados con ambos grupos de parámetros. (Ind, para los parámetros obtenidos mediante ajuste individual, Sim. ara los parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo)
a) $NaNO_3$ 10 mEq/L b) $MgCl_2$ 10 mEq/L.

En el caso del error cometido en el cálculo del rechazo, en la Figura IX-2 y la Figura IX-3 se representan los valores experimentales, junto con los obtenidos por el modelo DSPM con efectos dieléctricos y ambos grupos de parámetros para todas las sales, al existir tendencias muy diferentes.

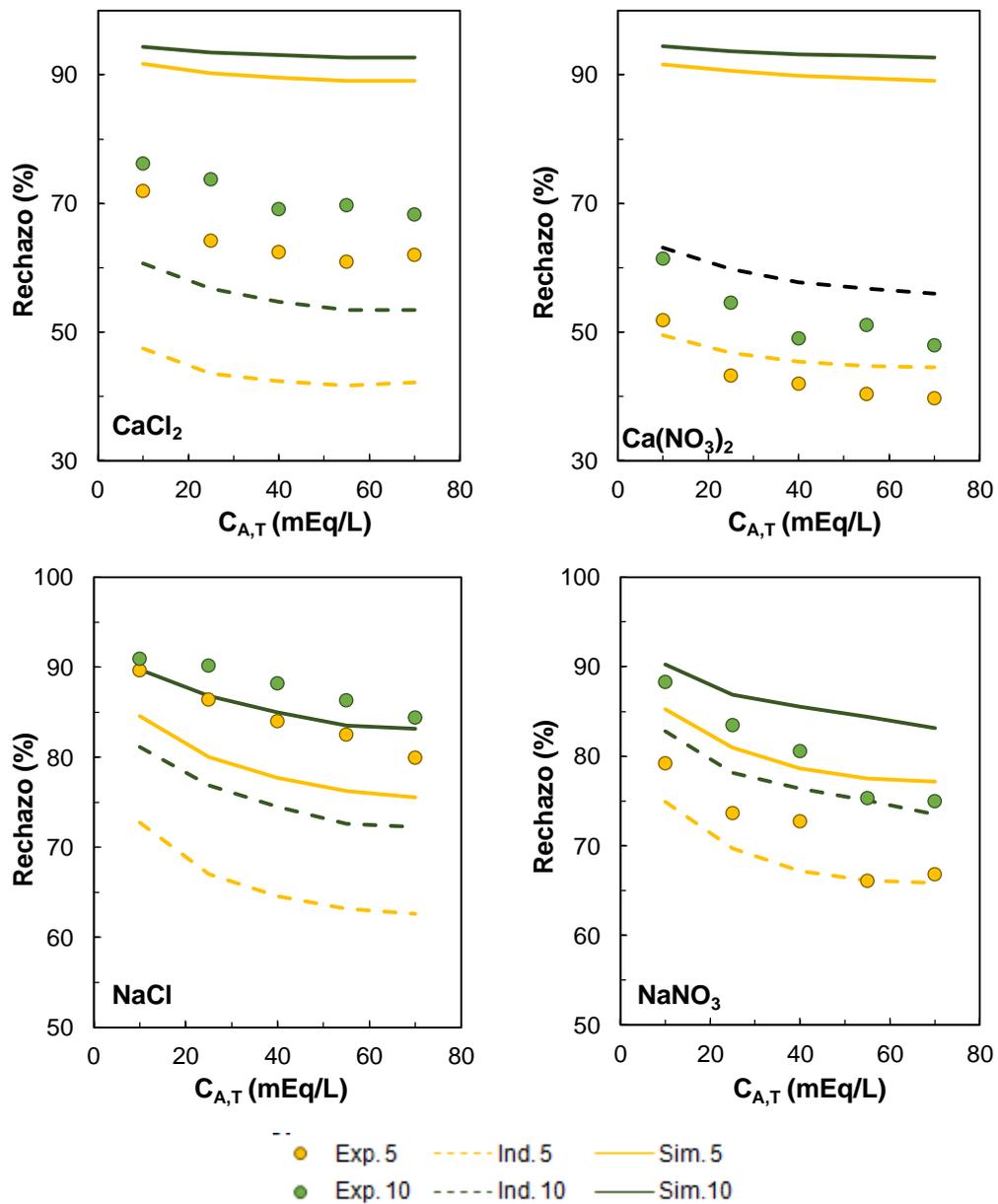


Figura IX-2. Comparación entre los valores de rechazo experimental (Exp. 5 y Exp. 10 para los datos a 5 y 10 bar) y los calculados con los dos grupos de parámetros para las distintas sales simples estudiadas.

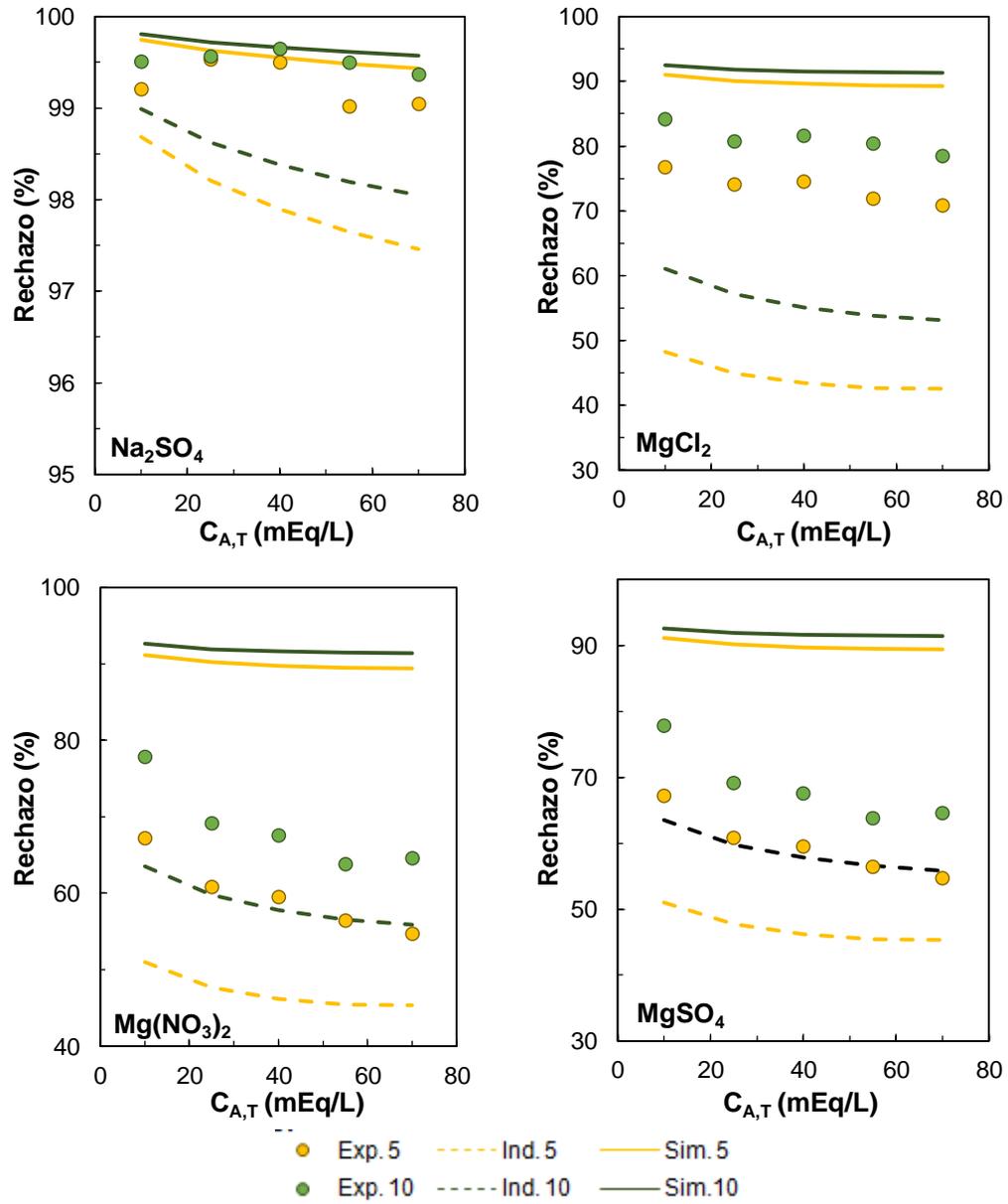


Figura IX-3. Comparación entre los valores de rechazo experimental y los calculados con los dos grupos de parámetros para las distintas sales simples estudiadas (continuación).

En general, con ninguno de los dos grupos de parámetros se obtienen buenos resultados al predecir el rechazo experimental de las sales simples en las condiciones estudiadas. El rechazo calculado con el grupo de parámetros obtenido mediante determinación individual es menor que el experimental, mientras que el calculado con el grupo de parámetros obtenido mediante ajuste simultáneo del modelo, es mayor que el obtenido experimentalmente, para la mayoría de las sales. Este hecho ya se había observado en los resultados de la validación de cada grupo de parámetros con una mezcla multiiónica (apartado 2.5 del Capítulo VII y apartado 2.6 del Capítulo VIII) para el ajuste individual y simultáneo respectivamente), pero, con dicha alimentación, los resultados de los parámetros obtenidos por ajuste simultáneo eran claramente mejores que los del ajuste individual.

En la Tabla IX-II se recogen las desviaciones entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo para cada sal y grupo de parámetros. El ERM entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo para todas las sales es del 14 % para el grupo de parámetros obtenido individualmente. Este error es menor que el obtenido en el Capítulo VII para una mezcla multiiónica, por lo que la obtención de parámetros mediante ajuste individual parece ser más adecuado para la simulación de sales simples, al utilizar los resultados de las mismas en el ajuste.

Tabla IX-II. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para sales simples.

	ERM (R) individual (%)	ERM (R) simultáneo (%)
CaCl₂	27.12	35.49
Ca(NO₃)₂	10.16	93.64
NaCl	18.12	4.73
NaNO₃	4.02	9.33
Na₂SO₄	1.18	0.23
MgCl₂	35.33	17.67
Mg(NO₃)₂	17.61	42.87
MgSO₄	22.58	2.36

En cuanto al grupo de parámetros obtenido mediante ajuste simultáneo, el ERM entre los resultados experimentales y los calculados con el modelo para todas las sales simples es del 26 %. Este error es más elevado que el cometido al simular el rechazo para una mezcla multiiónica con el que se validó el grupo de parámetros en el Capítulo VIII.

Según lo comentado en el Capítulo V, el orden en el rechazo de los aniones para un mismo catión con la membrana ESNA1-LF2 y las condiciones de operación ensayadas fue $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. En el caso de los resultados obtenidos con el modelo el orden fue $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ con ambos grupos de parámetros. Como ya se comentó en el Capítulo V, este parecería el orden lógico de acuerdo con las propiedades de los iones. Sin embargo, experimentalmente, el NO_3^- se ve menos rechazado que el Cl^- , existiendo distintas teorías para dicha discrepancia, como ya se ha comentado en el apartado 3.2.1 del Capítulo V.

El orden de rechazo de los cationes para un mismo anión fue, experimentalmente $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ que coincide con el orden de rechazo observado en los resultados del modelo con el grupo de parámetros obtenido individualmente. Sin embargo, el orden de rechazo de los cationes con el grupo de parámetros obtenido de manera simultánea es el contrario, es decir, las sales con catión Ca^{2+} son las más rechazadas.

3.2. Cálculo de los ensayos con mezclas de tres iones

En el caso de la densidad de flujo de permeado, los resultados son similares a los obtenidos en el apartado anterior, por lo que sólo se discutirán los resultados relativos al rechazo para las mezclas de tres iones.

En la Tabla IX-III se recogen las desviaciones medias entre los valores de rechazo experimental y los calculados con el modelo con los dos grupos de parámetros. Se muestran los datos de rechazo total por ser la variable para la que se optimizó la búsqueda de parámetros mediante ajuste simultáneo. Puede observarse como, en todos los casos, el ERM es menor en el caso de los parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo. Por otro lado, cabe destacar que los resultados no son homogéneos para las distintas alimentaciones, existiendo grandes diferencias en los errores cometidos al simular cada una de ellas.

Tabla IX-III. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para mezclas de tres iones.

	ERM (R_{tot}) individual (%)	ERM (R_{tot}) simultáneo (%)
$Na^+ Cl^- NO_3^-$	13.01	5.53
$Na^+ Cl^- SO_4^{2-}$	18.80	8.55
$Na^+ NO_3^- SO_4^{2-}$	8.57	5.12
$Mg^{2+} Cl^- NO_3^-$	34.56	20.09
$Mg^{2+} Cl^- SO_4^{2-}$	30.63	5.92
$Mg^{2+} NO_3^- SO_4^{2-}$	21.79	14.69
$Na^+ Mg^{2+} Cl^-$	36.44	2.01
$Na^+ Mg^{2+} NO_3^-$	25.82	13.08
$Na^+ Mg^{2+} SO_4^{2-}$	1.34	0.97

Analizando la validez de cada grupo de parámetros al calcular el rechazo individual de cada ion, en la Tabla IX-IV se recogen las desviaciones del rechazo de cada uno de ellos calculado con el modelo frente al obtenido experimentalmente para las distintas mezclas estudiadas. Al igual que en el rechazo total, se observa como los resultados varían en función de la alimentación utilizada, con lo que un único grupo de parámetros no parece poder asegurar buenos resultados a la hora de modelizar un gran número de alimentaciones. Por otro lado, analizando las diferencias entre ambos grupos de parámetros, en general, se obtienen mejores resultados con el grupo de parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo.

Tabla IX-IV. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para cada ion en las mezclas de tres iones.

	ERM (Na ⁺)		ERM (Mg ²⁺)		ERM (Cl ⁻)		ERM (NO ₃ ⁻)		ERM (SO ₄ ²⁻)	
	(%)		(%)		(%)		(%)		(%)	
	Ind.	Sim.	Ind.	Sim.	Ind.	Sim.	Ind.	Sim.	Ind.	Sim.
Na ⁺ Cl ⁻ NO ₃ ⁻	13	5.5	-	-	21	7.1	8	12	-	-
Na ⁺ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	16	7.4	-	-	34	16	-	-	0.4	0.5
Na ⁺ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻	7	4.4	-	-	-	-	17	11	0.2	0.3
Mg ²⁺ Cl ⁻ NO ₃ ⁻	-	-	35	20	41	12	26	31	-	-
Mg ²⁺ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	-	-	25	5.1	54	10	-	-	0.9	1.3
Mg ²⁺ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻	-	-	18	12	-	-	42	28	0.8	1.3
Na ⁺ Mg ²⁺ Cl ⁻	34	2.8	40	1.7	37	1.9	-	-	-	-
Na ⁺ Mg ²⁺ NO ₃ ⁻	20	19	33	6.7	-	-	27	12	-	-
Na ⁺ Mg ²⁺ SO ₄ ²⁻	2.2	1.4	0.1	0.3	-	-	-	-	1.1	0.9

Para ilustrar la magnitud de los errores cometidos, en la Figura IX-4 se muestran los resultados experimentales y los calculados con el modelo DSPM y ambos grupos de parámetros para el caso de la alimentación de Na⁺ Mg²⁺ Cl⁻, en la que existe una gran diferencia entre ambos grupos de parámetros y para la alimentación de Na⁺ NO₃⁻ SO₄²⁻ donde el error cometido con ambos es similar.

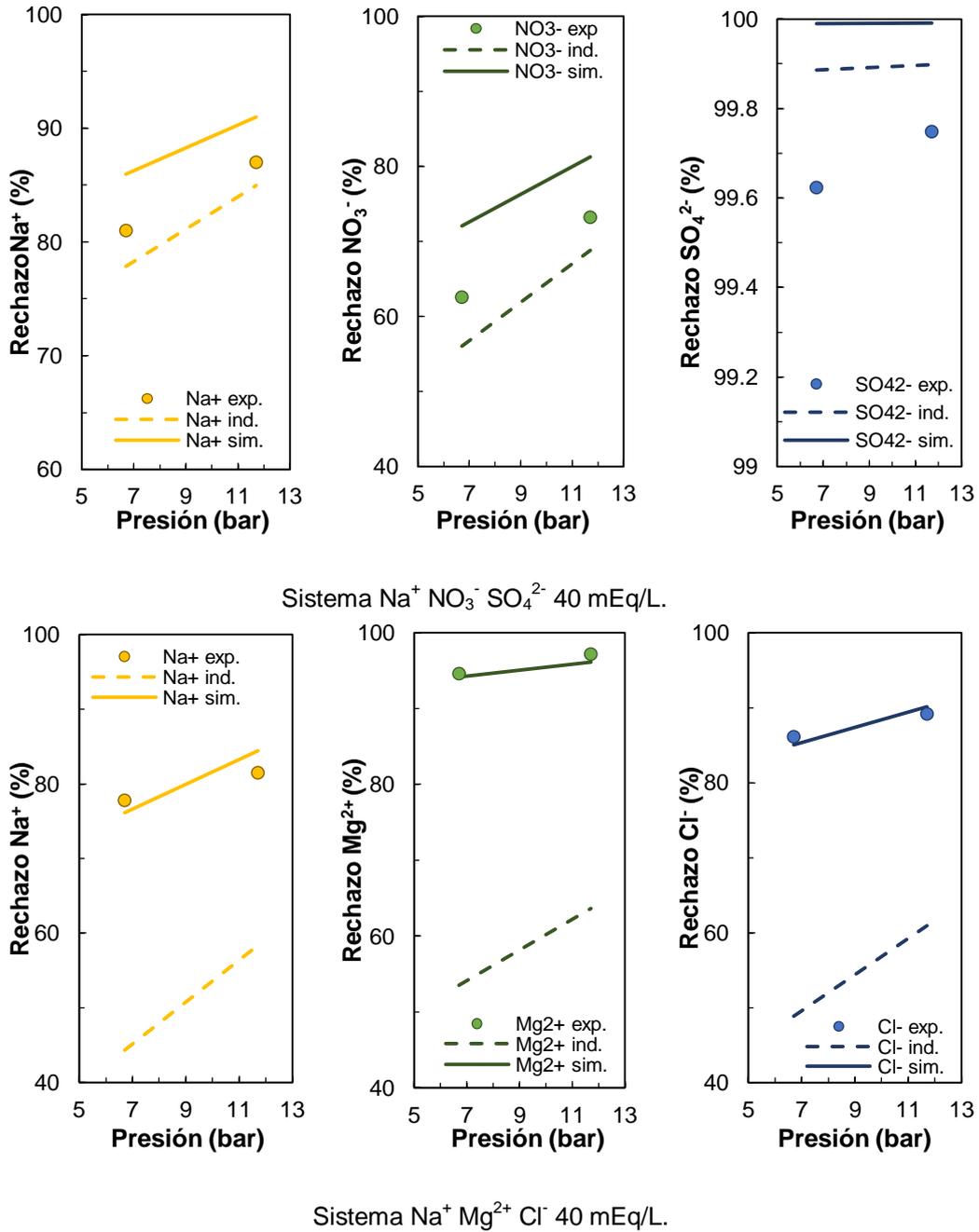


Figura IX-4. Comparación entre los valores de rechazo experimental de cada ion y los calculados con los dos grupos de parámetros para mezclas de 3 iones.

3.3. Cálculo de los ensayos con mezclas de cuatro iones

El ERM en el cálculo del rechazo total para cada una de las alimentaciones ensayadas con cuatro iones y cada grupo de parámetros se muestra en la Tabla IX-V. A su vez, se muestran los errores cometidos en el cálculo del rechazo individual de cada ion con respecto a los resultados experimentales.

Tabla IX-V. Error relativo medio entre los resultados de rechazo experimental y los calculados con el modelo DSPM con efectos dieléctricos con los dos grupos de parámetros para las mezclas de cuatro iones estudiadas.

		Na⁺ Cl⁻ NO₃⁻ SO₄²⁻	Mg²⁺ Cl⁻ NO₃⁻ SO₄²⁻
ERM (R_{tot}) (%)	Ind.	23.8	42.3
	Sim.	13.7	5.7
ERM (R Na⁺) (%)	Ind.	21.8	-
	Sim.	12.6	-
ERM (R Mg²⁺) (%)	Ind.	-	38.2
	Sim.	-	5.0
ERM (R Cl⁻) (%)	Ind.	34.7	57.5
	Sim.	19.8	9.1
ERM (R NO₃⁻) (%)	Ind.	29.6	51.4
	Sim.	17.5	6.1
ERM (R SO₄²⁻) (%)	Ind.	0.3	0.6
	Sim.	0.4	1.0

Igual que en el resto de casos, salvo en el de las sales simples, el ERM es menor en el caso del grupo de parámetros obtenido mediante ajuste simultáneo. Los errores cometidos son de un rango similar que en el de las mezclas de tres iones y dependen de la alimentación estudiada. La representación de los resultados experimentales así como de los calculados con el modelo para el rechazo total de ambas alimentaciones se muestra en la Figura IX-5, para los ensayos con una concentración total de 40 mEq/L.

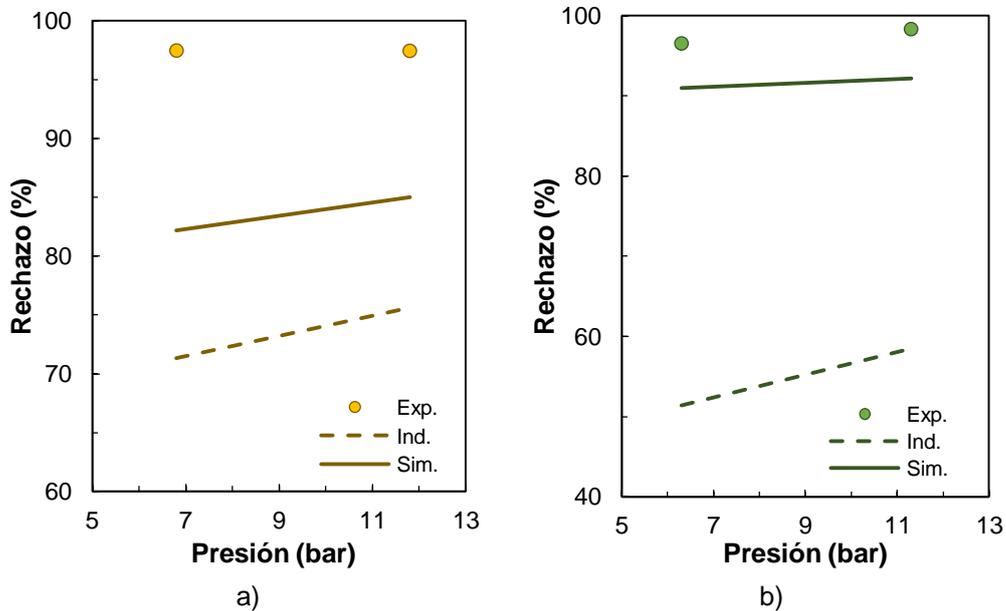


Figura IX-5. Comparación entre los valores de rechazo total experimental y los calculados con los dos grupos de parámetros para mezclas de 4 iones.
 a) Mezcla Na^+ Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} b) Mezcla Mg^{2+} Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} .

4. Conclusiones

- ❖ En general, los resultados obtenidos con el modelo con ambos grupos de parámetros no consiguen replicar los obtenidos experimentalmente con exactitud para todas las alimentaciones estudiadas.
- ❖ En el caso de la densidad de flujo de permeado, los resultados dependen en gran medida de la permeabilidad al agua determinada experimentalmente y para lograr una mayor exactitud, ésta debería ser determinada periódicamente para un mismo recorte de membrana, para no sobreestimar el caudal de permeado calculado con el dato de la permeabilidad al agua para una membrana nueva.

- ❖ En el caso del rechazo para alimentaciones con sales simples, se obtienen mejores resultados con el grupo de parámetros obtenido mediante ajuste individual, aunque la desviación entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo depende mucho de la alimentación.
- ❖ Con el grupo de parámetros obtenido mediante ajuste simultáneo los resultados a la hora de simular el rechazo de las sales simples son peores, invirtiendo incluso el orden de rechazo de los cationes frente al experimental.
- ❖ En el caso de las mezclas de tres y cuatro iones, se obtienen mejores resultados con el grupo de parámetros obtenido mediante ajuste simultáneo, sobre todo al evaluar el rechazo total con la membrana, variable para la cual se había optimizado la búsqueda de la mejor combinación de experimentos para obtener los parámetros.
- ❖ A la hora de simular el rechazo individual de cada ion, los resultados siguen siendo en general mejores con el grupo de parámetros obtenidos mediante ajuste simultáneo, si bien existen grandes diferencias dependiendo del ion y de la mezcla estudiada.
- ❖ Como conclusión general, no se podría utilizar una única combinación de parámetros para la simulación del comportamiento de la membrana ESNA1-LF2 frente a disoluciones en un amplio rango de concentraciones y composiciones, si bien con la metodología propuesta para la obtención de la mejor combinación de experimentos para la determinación simultánea de los parámetros del modelo, se consiguen obtener buenos resultados en la simulación del rechazo total de muestras multiiónicas.

**X. Estudio del efecto del
ensuciamiento orgánico en las
propiedades de la membrana**

1. Introducción

El ensuciamiento de las membranas es uno de los principales problemas a la hora de implantar esta tecnología por lo que el estudio de este fenómeno es fundamental para poder controlarlo y limitar sus efectos. Se ha de conocer el efecto de los compuestos causantes del ensuciamiento de la membrana en el rendimiento de la misma, su caudal de permeado y su capacidad selectiva.

A lo largo de esta tesis se han analizado distintas estrategias para determinar los parámetros característicos del modelo DSPM con efectos dieléctricos pero también ha de tenerse en cuenta cómo éstos pueden evolucionar a lo largo del tiempo, con los cambios y daños que la membrana pueda sufrir. Los compuestos causantes del ensuciamiento de la membrana pueden variar las propiedades de la superficie de la misma por lo que ha de tenerse en cuenta que los valores de los parámetros obtenidos cuando ésta es nueva, puedan dejar de ser útiles en la predicción del comportamiento de la misma a lo largo del tiempo.

Dentro de la clasificación realizada en el Capítulo I de los tipos de ensuciamiento atendiendo al tipo de compuestos que lo causan, este capítulo se centra en estudiar el ensuciamiento de tipo orgánico que puede tener lugar en membranas de nanofiltración. En las aguas salobres naturales, la presencia de compuestos orgánicos se debe, fundamentalmente, a la descomposición de materia orgánica en forma, mayoritariamente, de sustancias húmicas, ácidos hidrofílicos y compuestos orgánicos simples [1]. El rango de concentraciones de estos compuestos en las aguas salobres naturales es muy variado pero puede definirse el rango de 0-20 mg/L como el más habitual. [2]

Son muchos los estudios sobre los efectos del ensuciamiento en general [3–7] y el orgánico en particular [8–11] en el comportamiento de las membranas de nanofiltración y se han evaluado ampliamente los cambios producidos en las características de la membrana mediante técnicas analíticas [12–14] o mediante la evaluación de su rendimiento [15,16], pero la gran mayoría de estos estudios han sido llevados a cabo con membranas convencionales, no con las denominadas membranas de bajo ensuciamiento, cuyas características superficiales han sido optimizadas para minimizar los efectos del ensuciamiento en su rendimiento.

Por todo esto, el objetivo de este capítulo es el estudio del ensuciamiento orgánico en una membrana de bajo ensuciamiento. Se pretende conocer la influencia que tiene este fenómeno en las propiedades permeoselectivas de la membrana así como saber si los parámetros característicos de la misma se ven afectados por el contacto prolongado con los compuestos orgánicos más comúnmente encontrados en las aguas salobres naturales.

2. Metodología experimental

Se han utilizado tres recortes diferentes de la membrana ESNA1-LF2 que han sido caracterizados mediante ensayos con sales y, posteriormente, utilizados con disoluciones sintéticas de compuestos orgánicos. El esquema seguido en la realización de los ensayos ha sido el siguiente:

- ❖ Colocación de un nuevo recorte.
- ❖ Compactación con agua desionizada a 16 bar hasta estabilización de flujo.
- ❖ Caracterización de la membrana limpia:
 - Determinación de la permeabilidad al agua.
 - Realización de los ensayos de caracterización con sales para obtener los parámetros de la membrana.
 - Realización de ensayos a distintas presiones con una mezcla multiiónica, utilizada posteriormente en los ensayos de ensuciamiento.
- ❖ Ensayos de ensuciamiento:
 - Adición de los compuestos orgánicos.
 - Mediciones periódicas del caudal de permeado y el rechazo iónico y toma de muestras de alimentación y permeado.
- ❖ Aclarado con agua osmotizada.
- ❖ Caracterización de la membrana sucia:
 - Determinación de la permeabilidad al agua.
 - Realización de ensayos de caracterización con sales para obtener los parámetros de la membrana.
 - Realización de ensayos a distintas presiones con una mezcla multiiónica.

En todos los ensayos del presente capítulo se ha utilizado la planta piloto descrita en el Capítulo IV y las condiciones operativas de pH, temperatura y caudal de alimentación estuvieron fijadas en 6, 25 °C y 300 L/h, respectivamente.

2.1. Caracterización de la membrana

La caracterización de la membrana se ha llevado a cabo mediante la medición de la densidad de flujo de permeado y rechazo iónico frente a diferentes alimentaciones salinas.

En primer lugar, se han caracterizado los recortes en términos de permeabilidad al agua, según la metodología expuesta en el Capítulo IV.

Para obtener los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos se ha realizado el conjunto de 5 experimentos obtenidos como mejor combinación a tal efecto en el Capítulo VIII. Con los resultados obtenidos, se ajustaron los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos mediante el programa de cálculo descrito en el Capítulo IV.

Para caracterizar la membrana en términos de selectividad iónica antes y después de los ensayos de ensuciamiento, se ha trabajado con la mezcla iónica que se utilizó como base electrolítica en los mismos, formada por 5 mEq/L de NaNO₃, 7.5 mEq/L de MgSO₄ y 10 mEq/L de NaCl. Para conocer la selectividad iónica de los recortes nuevos y tras el periodo de ensuciamiento, se ensayó esta alimentación a 5 niveles de presión: 6, 8, 10.5, 13 y 14.5 bar.

2.2. Ensayos de ensuciamiento

La alimentación utilizada para simular el ensuciamiento orgánico que puede tener una membrana de nanofiltración en el tratamiento de aguas naturales se compuso de una mezcla de sales a la que se le añadieron dos compuestos orgánicos: ácido húmico y alginato de sodio. Se escogieron dichos compuestos por ser los principales representantes de la parte hidrofóbica e hidrofílica de las sustancias orgánicas del agua, respectivamente [17]. Para analizar el efecto de la concentración de los compuestos orgánicos, se realizaron ensayos con 15, 30 y 60 mg/L de cada uno de los dos compuestos.

Para dotar de cierta fuerza iónica a la alimentación, se utilizó una mezcla compuesta por 5 mEq/L de NaNO₃, 7.5 mEq/L de MgSO₄ y 10 mEq/L de NaCl. Se escogió una mezcla de sales y no una sola sal para poder analizar si existe una

variación en la selectividad de la membrana frente a los distintos iones a lo largo del ensayo de ensuciamiento.

Para analizar el efecto de la concentración de los compuestos orgánicos, se realizaron ensayos con 15, 30 y 60 mg/L de cada uno de los dos compuestos, esto es con una concentración total de 30, 60 y 120 mg/L de materia orgánica. Se trata de concentraciones más altas que las encontradas en las aguas naturales para acelerar el proceso de ensuciamiento, al tratarse de una membrana de bajo ensuciamiento.

La presión aplicada se fijó en 11 bar y se mantuvo constante durante todo el ensayo. En primer lugar se añadieron las sales y se determinó el caudal del permeado y el rechazo individual y total. Tras su estabilización, se añadieron las cantidades de ácido húmico y alginato de sodio necesarias para alcanzar la concentración deseada y se mantuvieron las condiciones operativas constantes durante un mes, duración total de cada ensayo. Durante este tiempo, se determinó periódicamente (aproximadamente cada hora) el caudal de permeado y el rechazo total. Se tomaron varias muestras al día (mínimo dos) para poder analizar tanto la concentración iónica como la concentración de los compuestos orgánicos.

2.3. Aclarado

El aclarado de la planta piloto una vez finalizados los ensayos de ensuciamiento se realizó trabajando sin recirculación en la misma, con la salida de la corriente de rechazo directamente hacia el desagüe. El caudal utilizado fue de 600 L/h, superior al de trabajo y el proceso se continuó hasta que la conductividad del agua de salida fue la misma que la del agua osmotizada de entrada.

3. Discusión de resultados

3.1. Evolución del rendimiento de la membrana durante los ensayos de ensuciamiento

4.2.1. Densidad de flujo de permeado

La variación observada en la densidad de flujo de permeado durante los tres ensayos de ensuciamiento realizados se recoge en la Figura X-1 donde se representa la relación del flujo de permeado (J_p) en cada momento con respecto a la densidad de flujo inicial (J_{p0}). Así mismo, en la Tabla X-I se muestran los valores iniciales y finales de J_p para cada ensayo y el porcentaje de disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al inicial para una misma presión al término del ensayo.

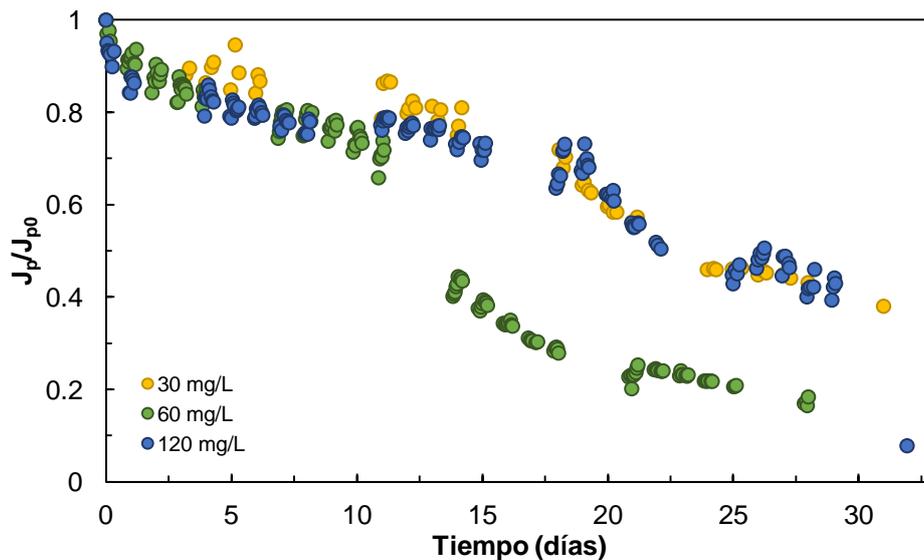


Figura X-1. Variación relativa de la densidad de flujo de permeado con respecto a su valor inicial durante cada ensayo de ensuciamiento. Ensayos con 30, 60 y 120 mg/L de compuestos orgánicos realizados con los recortes de membrana 9, 7 y 8, respectivamente.

Tabla X-1. Resumen de los valores de densidad de flujo iniciales y finales para cada experimento.

	Ensayo 30 mg/L Recorte 9	Ensayo 60 mg/L Recorte 7	Ensayo 120 mg/L Recorte 8
J_0 (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	63.01	72.70	57.90
J_f (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	23.98	12.02	24.89
Caída flujo (%)	62	83	57
Duración (días)	31	28	29

En la Figura X-1 se observan tendencias análogas para todos los ensayos, una primera fase en la que la caída del caudal de permeado es más paulatina, seguida de un descenso brusco del mismo para, posteriormente observarse un descenso más suave del mismo. La principal diferencia observada entre los distintos ensayos es el tiempo en el que se producen las distintas caídas. En el caso de los ensayos realizados con 30 y 120 mg/L, las tendencias son análogas, produciéndose la caída brusca de caudal de permeado a partir del día 17 aproximadamente. Sin embargo, esta caída se observa primero en el caso del ensayo con 60 mg/L para el que se produce en el día 10 de funcionamiento continuado. Analizando los valores de la Tabla X-1, la diferencia observada en los distintos ensayos parece estar más relacionada con la densidad de flujo inicial obtenida en cada uno de los ensayos que con la concentración de compuestos orgánicos utilizada. Así, cuanto mayor fue el caudal de permeado inicial, mayor la caída de flujo observada. Esto coincidiría con los resultados recogidos en [18,19] que concluyen que un mayor flujo de permeado inicial implica unas condiciones hidrodinámicas que favorecen la mayor deposición de los compuestos sobre la superficie de la membrana y un aumento de la polarización de concentración en la misma. Al no observarse una mayor caída de flujo al aumentar la concentración orgánica en la alimentación, parece más importante el efecto de las condiciones hidrodinámicas que el de la polarización por concentración, como se explica en [20], que encontraron despreciable el efecto del aumento en la polarización frente a la mayor tendencia a la deposición por parte de los compuestos orgánicos.

La larga duración de los ensayos para observar las caídas de caudal de permeado mostradas en la Tabla X-1 parecen confirmar el comportamiento de la membrana ESNA1-LF2 como membrana de bajo ensuciamiento, al comparar los resultados con los obtenidos por otros autores con membranas convencionales, donde se observan caídas similares en el rendimiento para períodos de

funcionamiento mucho menores. En [21], se observa una caída de, aproximadamente el 20 % respecto al caudal de permeado inicial al cabo de solamente 12 horas de funcionamiento, para una concentración de alginato de sodio de 100 mg/L con la membrana de nanofiltración NF-270. Con esta misma membrana, Simon y colaboradores, observaron una caída del 75 % al cabo de 24 horas con una alimentación de 20 mg/L de ácido húmico y de cerca del 60 % con una alimentación de 20 mg/L de alginato de sodio [12]. En [22], se estudia el efecto de una alimentación de 20 mg/L de ácido húmico con 3 membranas comerciales distintas (NF-90, NF-270 y TFC-SR2) y todas ellas perdieron más del 60 % de su caudal de permeado inicial en tan solo 18 horas.

4.2.2. Rechazo iónico

Una representación análoga a la de la Figura X-1 para el caso del rechazo total se puede observar en la Figura X-2, donde R_0 es el rechazo total inicial en cada experimento. Se observan pérdidas en el rechazo menores que en el caso de la densidad de flujo de permeado siendo la caída máxima del 15 %, como se recoge en la Tabla X-II. En cuanto a las tendencias, son similares a las observadas para la densidad de flujo de permeado. En este caso, no se observan prácticamente variaciones en el rechazo durante una primera etapa, tras la cual, se observa una caída más o menos lineal del mismo. Análogamente a lo observado de la densidad de flujo de permeado, la caída en el rechazo se observa primero en el caso del ensayo con 60 mg/L de compuestos orgánicos.

Estos resultados coinciden con las ligeras disminuciones en el rechazo observadas por otros autores [23–25]. Esta disminución se explica por la acumulación de compuestos orgánicos en la superficie de la membrana, que hace aumentar el efecto de la polarización de la concentración y la cantidad de sales en la superficie de la membrana, favoreciendo su paso a través de la misma y disminuyendo el rechazo observado.

Otros autores, sin embargo, observan un ligero aumento del rechazo durante los ensayos de ensuciamiento, explicado por la deposición de compuestos orgánicos que bloquean ciertas zonas de la superficie de la membrana donde el paso de sales es más significativo [18,26]. Estos estudios, sin embargo, también destacan que en las membranas más lisas, característica común a las membranas de bajo ensuciamiento [27], el rechazo permanece prácticamente estable.

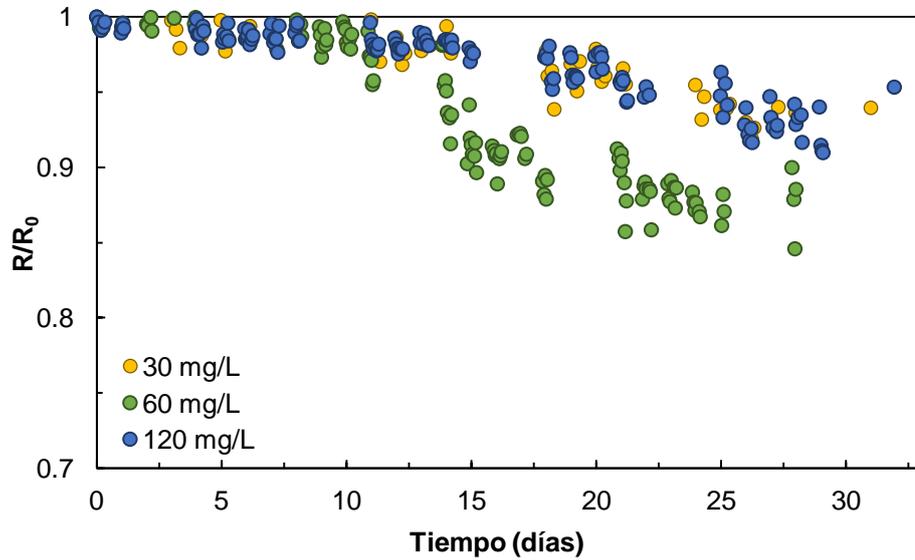


Figura X-2. Variación relativa del rechazo total con respecto al valor inicial durante cada ensayo de ensuciamiento.

Tabla X-II . Resumen de los valores de rechazo total iniciales y finales para cada experimento.

	Ensayo 30 mg/L	Ensayo 60 mg/L	Ensayo 120 mg/L
	Recorte 9	Recorte 7	Recorte 8
R_0 (%)	92.19	85.13	92.03
R_f (%)	86.62	72.01	83.73
Caída (%)	6.0	15	9.0

Así, atendiendo a los resultados observados en la Figura X-2, puede concluirse que la membrana ESNA1-LF2 presenta características que impiden la deposición inicial de compuestos en ciertas zonas de la membrana, al no observarse un aumento inicial del rechazo. Éste se mantiene estable hasta que la densidad de flujo empieza a descender bruscamente. La deposición continuada de compuestos orgánicos crea una capa en la superficie de la membrana que, al hacer descender el caudal de permeado, también disminuye la velocidad tangencial en la superficie, agravando la polarización de la concentración y haciendo disminuir el rechazo de sales.

Análogamente a las variaciones en el rechazo total, se estudió el comportamiento en el rechazo de cada ion de los presentes en la disolución iónica de

la alimentación. Los resultados se muestran en la Figura X-3, Figura X-4 y Figura X-5 para los ensayos correspondientes a una alimentación con 30, 60 y 120 mg/L de compuestos orgánicos, respectivamente.

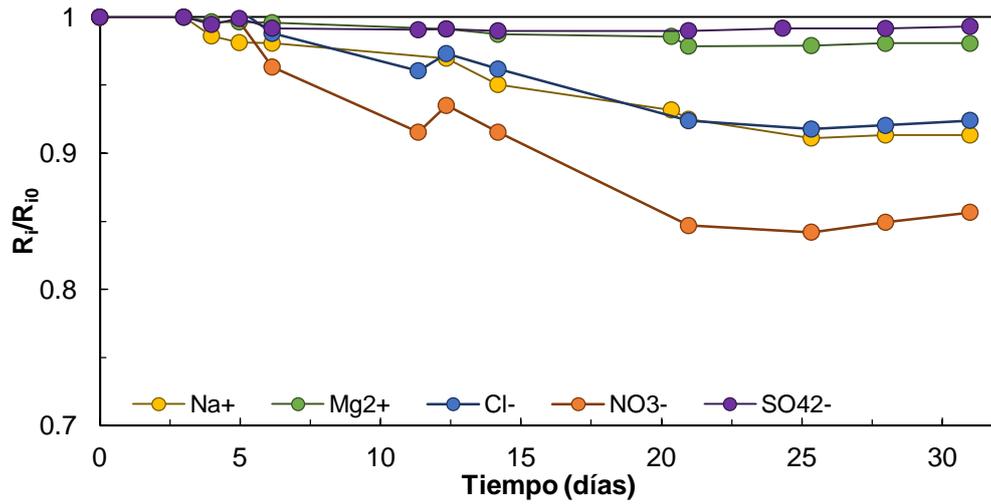


Figura X-3. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 30 mg/L de compuestos orgánicos.

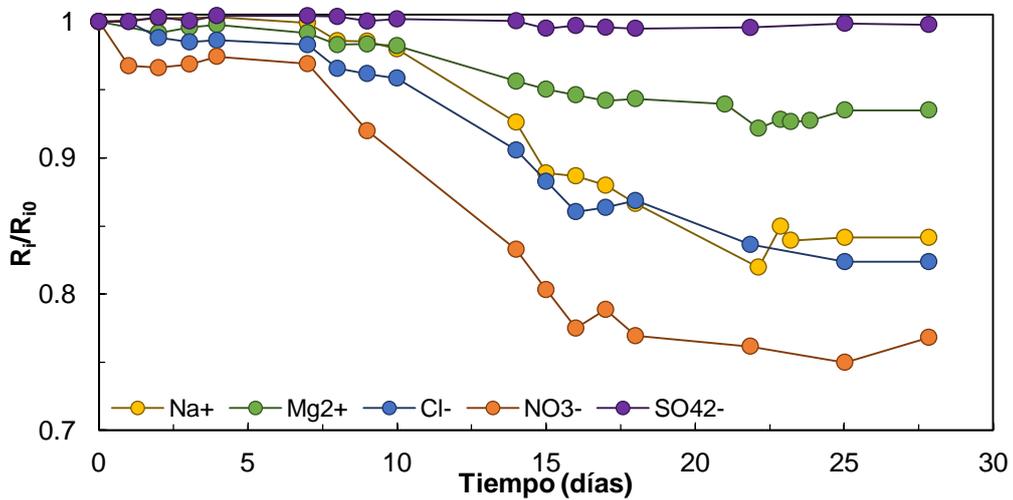


Figura X-4. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 60 mg/L de compuestos orgánicos.

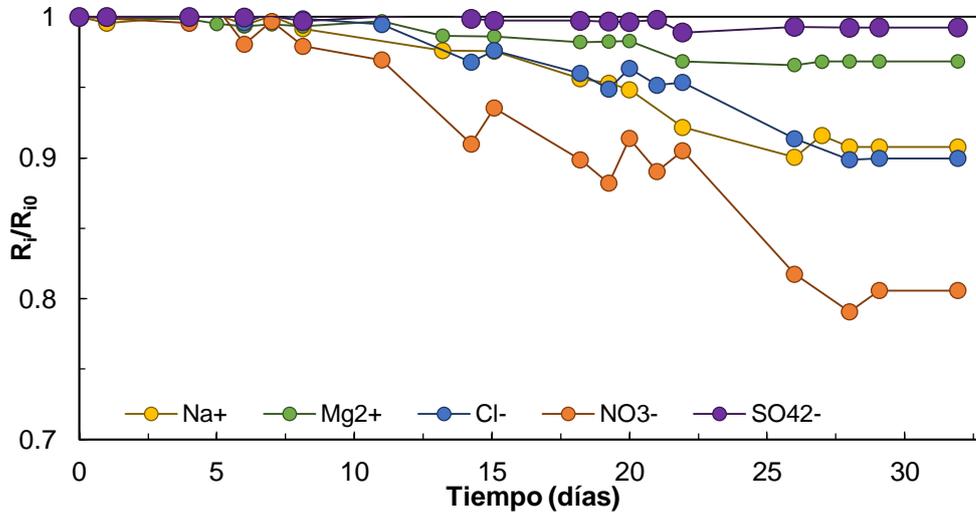


Figura X-5. Evolución del rechazo de los distintos iones durante el ensayo con 120 mg/L de compuestos orgánicos.

Las tendencias observadas son similares a las comentadas para el rechazo total, con una primera etapa en la que prácticamente no se observan cambios, seguida de una caída más o menos pronunciada del rechazo que, finalmente, tiende a estabilizarse. Las variaciones observadas son diferentes según el ion, siendo mayores en el caso de los iones menos rechazados (NO_3^-) y muy bajas en el caso de los iones más rechazados (Mg^{2+} y SO_4^{2-}). Esto concuerda con la teoría explicada en el apartado anterior, por la cual la deposición de compuestos orgánicos hace aumentar la polarización de la concentración de los iones, viendo disminuido su rechazo observado. Así, los iones más rechazados ya se encuentran en mayor concentración en la superficie de la membrana y el aumento de la misma debido a la capa de compuestos orgánicos no hace que su concentración aumente lo suficiente para que su rechazo disminuya significativamente. Sin embargo, en el caso del ion nitrato por ejemplo, el aumento de su concentración en la superficie de la membrana en relación con la inicial sí que es la suficiente como para que su rechazo observado se vea disminuido.

Los valores correspondientes a la caída con respecto al rechazo inicial para cada ion y ensayo, se recogen en la Tabla X-III. En todos los casos la variación es mayor en el caso del ensayo realizado con 60 mg/L de compuestos orgánicos, como ya se había observado para la densidad de flujo de permeado y el rechazo total.

Tabla X-III. Variación del rechazo de cada ión durante los distintos ensayos de ensuciamiento.

		Ensayo 30 mg/L (Recorte 9)	Ensayo 60 mg/L (Recorte 7)	Ensayo 120 mg/L (Recorte 8)
Cl⁻	R₀ (%)	92.17	85.02	90.97
	R_f (%)	85.18	70.03	81.85
	Caída (%)	7.6	18	10
NO₃⁻	R₀ (%)	86.92	74.33	85.88
	R_f (%)	74.46	57.10	69.21
	Caída (%)	14	23	19
SO₄²⁻	R₀ (%)	99.84	98.29	99.32
	R_f (%)	99.16	98.08	98.59
	Caída (%)	0.7	0.2	0.8
Mg²⁺	R₀ (%)	99.26	98.04	99.75
	R_f (%)	97.35	91.67	96.61
	Caída (%)	1.9	6.5	3.2
Na⁺	R₀ (%)	90.43	81.73	88.98
	R_f (%)	82.60	68.78	80.72
	Caída (%)	8.7	16	9.2

3.2. Variación de la composición de la alimentación

Si bien las condiciones de operación permanecieron constantes durante todo el ensayo, se observaron variaciones en la coloración de la alimentación, así como en el volumen del mismo.

El volumen de alimentación en el tanque fue disminuyendo a lo largo de los días de funcionamiento del ensayo, debido a la evaporación de agua del sistema y a la toma periódica de muestras. Estas variaciones fueron controladas en todo momento, mediante mediciones del volumen restante y controlando la concentración en sales de la alimentación periódicamente.

En cuanto a la disolución de alimentación, en la Figura X-6 se puede observar el cambio de coloración en las muestras tomadas del tanque al principio y fin de cada experimento. Al ser el alginato de sodio un compuesto incoloro en disolución y ser el ácido húmico el que aporta color a la disolución alimentada, los cambios en el color

en la alimentación se atribuyen a una variación de este compuesto en el tanque de alimentación.

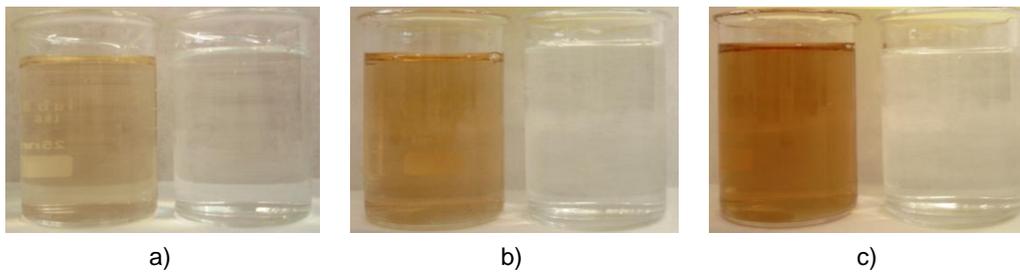


Figura X-6. Variación de coloración en las muestras iniciales (izda.) y finales (dcha.) del tanque de alimentación para los ensayos con a) 30 mg/L b) 60 mg/L y c) 120 mg/L de compuestos orgánicos.

La concentración de ácido húmico y de alginato de sodio en el tanque fueron analizadas periódicamente para cada ensayo de ensuciamiento. En el caso del alginato de sodio, se utilizó el método de Dubois [28] para analizar su presencia en las muestras de alimentación, pero las medidas no tenían la suficiente repetitibilidad ni precisión como para poder estudiar la variación del mismo con ciertas garantías y no se disponía de los medios suficientes para llevar a cabo la determinación del mismo con otros métodos. Es por esto, que, si bien en este capítulo se estudian los efectos conjuntos de ambos compuestos en el rendimiento de la membrana, en este apartado sólo se estudia la relación de la variación de concentración de ácido húmico con los efectos observados.

La variación relativa de la concentración de ácido húmico en el tanque a lo largo de los ensayos de ensuciamiento puede verse en la Figura X-7, donde se representa la concentración a lo largo del tiempo (H) con respecto a la concentración inicial de ácido húmico para cada ensayo (H_0). Puede observarse cómo la velocidad inicial de desaparición del ácido húmico en el tanque depende de la concentración inicialmente introducida, siendo mayor la velocidad de desaparición del ácido húmico en la alimentación cuanto menor era la concentración inicial.

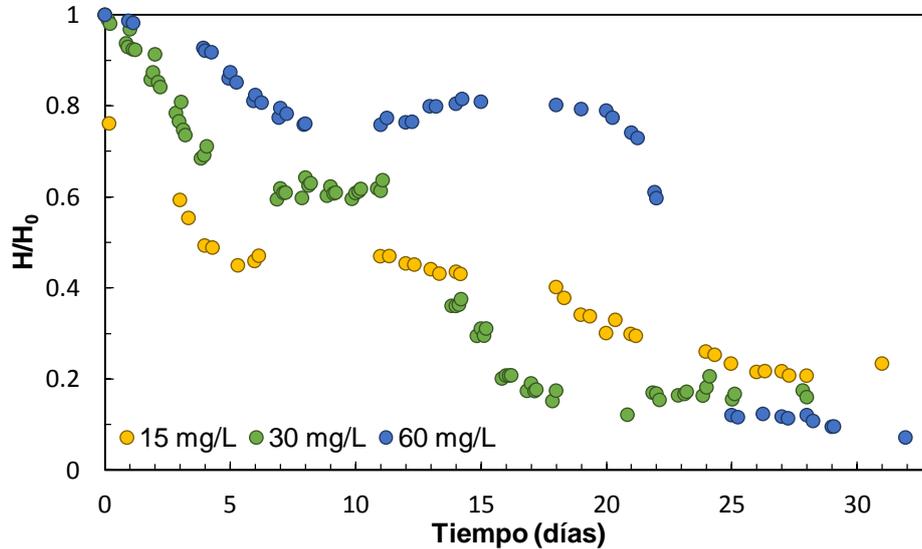


Figura X-7. Variación relativa de la concentración de ácido húmico en la alimentación para cada ensayo de ensuciamiento.

Adicionalmente, se observa una tendencia en la variación de la concentración, similar a la observada en la Figura X-1 para la disminución de la densidad de flujo de permeado. Para poder estudiar si existe, por lo tanto, una relación entre la caída de la concentración de ácido húmico en el tanque y la variación del rendimiento de la membrana, se representa la caída relativa de la densidad de permeado frente a la caída relativa en la concentración de ácido húmico en la alimentación (Figura X-8). Así, se puede observar que existe una relación aproximadamente lineal entre la caída de la concentración y la de la densidad de flujo. Las concentraciones de ácido húmico en la corriente de permeado también fueron periódicamente analizadas, siendo despreciable la concentración del mismo en todos los casos. De esta manera, se puede asumir que la disminución de concentración de ácido húmico en la alimentación viene provocada por la deposición del mismo en la membrana. Así, parece lógico que cuanto mayor sea esta deposición, mayor sea la caída de flujo observada. Esta relación lineal entre el ácido húmico depositado y la disminución de flujo ha sido bien documentada por estudios precedentes [20,29].

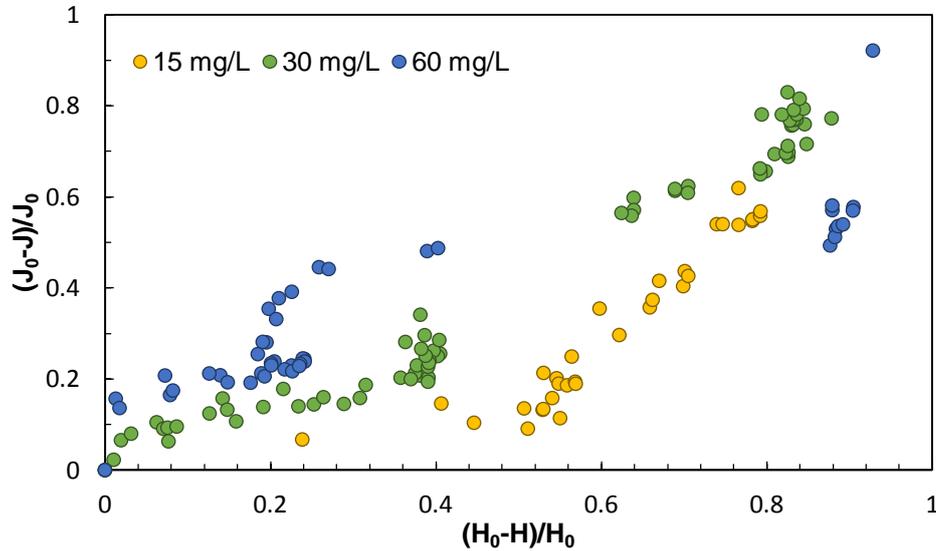


Figura X-8. Relación entre la caída de la densidad de flujo y la caída de la concentración de ácido húmico para cada ensayo de ensuciamiento.

Si bien la concentración de alginato de sodio no ha podido ser analizada a lo largo de los ensayos de ensuciamiento, se puede asumir que su influencia en la caída del rendimiento de la membrana es similar a la del ácido húmico, como se ha recogido en el estudio realizado por Nghiem et al. [30], donde se muestra cómo la deposición de ácido húmico y de alginato de sodio en la membrana causan la misma tendencia en la disminución del caudal de permeado, salvo que ésta es de mayor grado en los ensayos en los que sólo se utiliza alginato de sodio frente a los que sólo se alimenta con ácido húmico.

3.3. Caracterización de los recortes de membrana antes y después de cada ensayo de ensuciamiento

La Figura X-9 muestra fotografías del estado de cada uno de los recortes tras los ensayos. La información que nos ofrecen es totalmente cualitativa, al no representar la apariencia de la membrana justo después de terminar el ensayo de ensuciamiento, si no tras haberse realizado también los ensayos de permeabilidad y los de caracterización, que han producido una limpieza en mayor o menor grado en la superficie de la membrana. Aún así, se puede observar que el ensuciamiento es más

notorio en los extremos del recorte de la membrana, cerca de las ranuras de entrada y salida de la alimentación al módulo, y que es más o menos homogéneo en el resto del área de la membrana.



a)



b)



c)

Figura X-9. Imágenes de los recortes de membrana utilizados tras la finalización de los ensayos de ensuciamiento.

a) Ensayo 30 mg/L b) Ensayo 60 mg/L c) Ensayo 120 mg/L

Para determinar el efecto del ensuciamiento sobre las características permeoselectivas de la membrana se determinó su permeabilidad al agua y su rendimiento frente a una mezcla iónica, cuyos resultados se exponen a continuación.

4.2.3. Permeabilidad al agua

La variación en la permeabilidad al agua de cada recorte de membrana antes y después del ensuciamiento se recoge en la Figura X-10. Se puede observar cómo la mayor variación, un 78 %, se produjo en el caso del recorte 7 (ensayo con 60 mg/L de compuestos orgánicos), lo que se corresponde con los resultados obtenidos para la caída de densidad de flujo de permeado. Atendiendo a los datos de los valores iniciales, se puede comprobar cómo el recorte utilizado en dicho ensayo es el de mayor permeabilidad inicial.

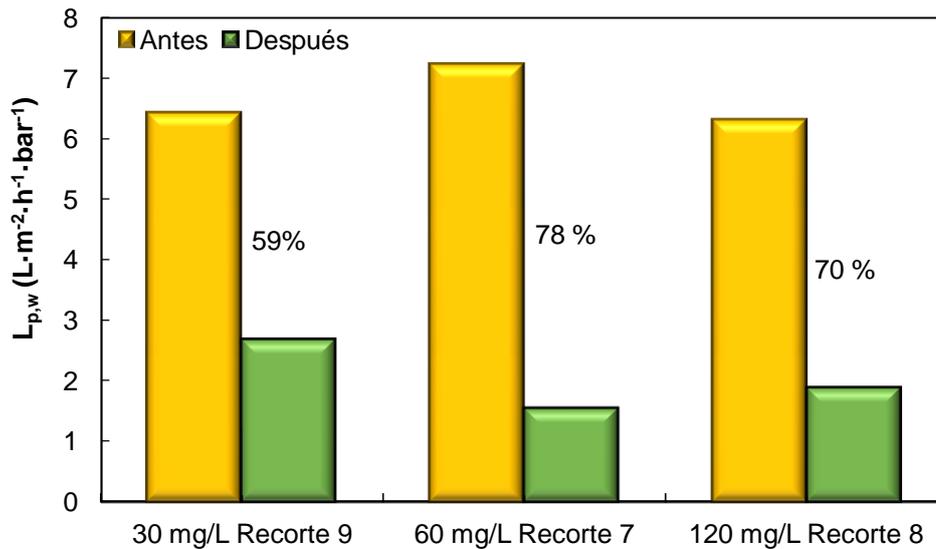


Figura X-10. Variación de la permeabilidad de los distintos recortes de membrana utilizados en los ensayos de ensuciamiento.

Por otro lado, cabe destacar que los ensayos de permeabilidad fueron realizados tras un aclarado de la planta piloto y la membrana, por lo que los cambios observados

en la densidad de flujo de permeado a lo largo del ensayo de ensuciamiento son persistentes.

4.2.4. Ensayos con mezcla multiiónica

Los resultados de rechazo total obtenidos con la mezcla de sales utilizada como base iónica, para los ensayos realizados antes y después de los ensayos de ensuciamiento con cada recorte se muestran en la Figura X-11. Puede observarse como la variación en el rechazo total no es demasiado elevada en ninguno de los casos ya que se obtienen valores similares antes y después del ensuciamiento para todos los recortes. Se calcularon las caídas promedio de rechazo total para cada ensayo, siendo de un 2.2 %, de un 3.3 % y de un 3.6 % para los ensayos de 15, 30 y 60 mg/L, respectivamente. Comparando estos resultados con las caídas en el rechazo total producidas durante los ensayos de ensuciamiento (6.0, 15 y 9.0 %, respectivamente) puede observarse cómo estos últimos son mayores, con lo que puede concluirse que las caídas en el rechazo producidas durante los ensayos de ensuciamiento no son permanentes, puesto que, sólo con un aclarado con agua, se recuperan prácticamente los valores iniciales.

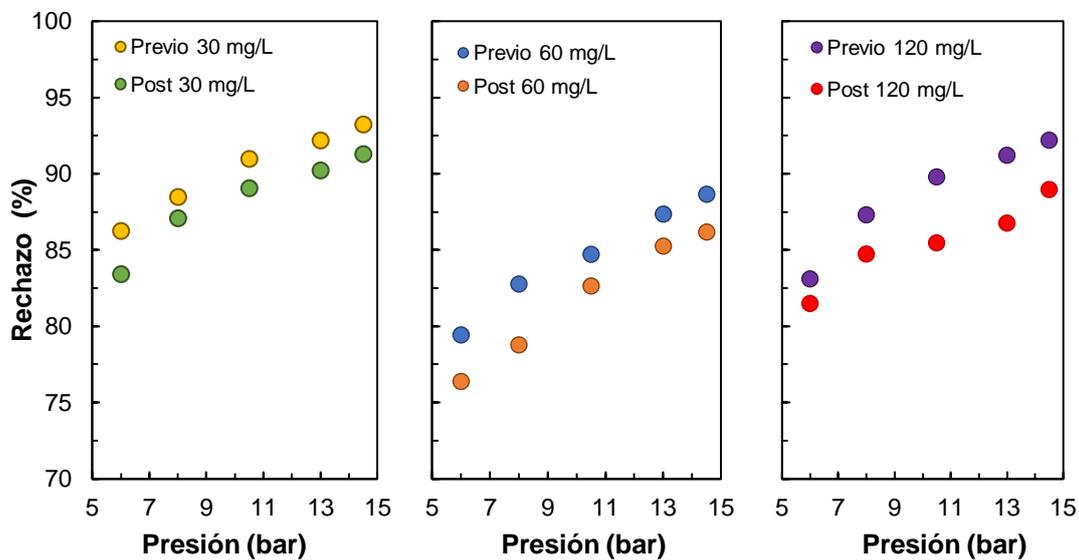


Figura X-11. Variación del rechazo total para los ensayos de caracterización realizados antes y después de los ensayos de ensuciamiento.

3.4. Influencia del ensuciamiento orgánico en los valores de los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos

Con los datos experimentales obtenidos de los ensayos de caracterización se ajustó el modelo DSPM con efectos dieléctricos mediante el programa de cálculo para poder determinar los parámetros característicos de la membrana antes y después del ensayo de ensuciamiento para cada recorte utilizado. Los valores obtenidos, así como las desviaciones frente a los datos experimentales cometidos en el ajuste se recogen en la Tabla X-IV.

Tabla X-IV. Parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos para los distintos recortes de membrana antes y después de los ensayos de ensuciamiento con distintas concentraciones de compuestos orgánicos.

	30 mg/L		60 mg/L		120 mg/L	
	Recorte 8		Recorte 7		Recorte 9	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
r_p (nm)	0.36	0.36	0.36	0.38	0.36	0.36
$\Delta x/A_k$ (μm)	0.09	0.23	0.08	0.45	0.10	0.32
χ_{dq}	-5.90	-5.83	-5.76	-5.33	-6.00	-5.89
χ_{ds}	0.84	0.80	0.88	0.64	0.72	0.54
ϵ_p	37.3	38.5	37.4	39.1	37.9	38.5
ERM (ajuste J_p) (%)	2.8	1.3	3.8	3.4	1.7	3.0
ERM (ajuste R_{tot}) (%)	1.3	0.9	3.1	5.6	2.1	1.7

Se observan valores similares para todos los recortes y, también en todos los casos, pequeñas diferencias en los valores de los parámetros salvo en el caso de $\Delta x/A_k$. Este parámetro aumentó en un 156, un 463 y un 220 % para el recorte 8, 7 y 9, respectivamente. Este cambio está asociado a la brusca caída de la permeabilidad de la membrana después de cada ensayo de ensuciamiento.

El radio de poro permanece inalterable tras los ensayos de ensuciamiento. No se han encontrado estudios sobre las variaciones del radio de poro de membranas de nanofiltración con medidas directas del mismo. En el caso de la determinación del mismo mediante ajuste de resultados experimentales, Košutić y colaboradores encontraron que la distribución de tamaño de poro de distintas membranas de nanofiltración tras ensayos de ensuciamiento con concentraciones de 20 mg/L de

ácido húmico, permanecía prácticamente constante, observándose valores medios ligeramente superiores [16].

Para analizar el cambio en los parámetros de carga, se ha calculado la densidad de carga correspondiente a la concentración total de 22.5 mEq/L según la ecuación (II.24), la misma que la de la disolución iónica utilizada durante los ensayos de ensuciamiento. Así, para el recorte 8 pasaría de un valor de -45.1 a -40.4 mEq/L, para el recorte 7 de -48.5 a -25.1 mEq/L y para el recorte 9 de -34.3 a -21.8 mEq/L. Se observa como en todos los casos se produce una disminución de la carga negativa de la membrana. Estos resultados son debidos al menor rechazo observado tras los ensayos de ensuciamiento ya que, como se ha visto en el Capítulo V, valores de carga más cercanos a 0, hacen disminuir el rechazo obtenido con la misma.

Otros autores, con medidas directas de la densidad de carga de la membrana han obtenido resultados variados. Bellona y colaboradores observaron, mediante medidas de potencial zeta, un aumento de la densidad de carga negativa de la membrana NF-90 y una disminución de la misma en el caso de las membranas NF-270 y TFC-S con ensayos de ensuciamiento realizados con una mezcla de compuestos orgánicos en bajas concentraciones. La diferencia de comportamiento la atribuyen a la deposición preferente de los compuestos con carga negativa o neutra en la superficie de la misma [13]. En el caso del ácido húmico, con carga negativa, Tang y colaboradores, encontraron que la carga de la membrana tras el proceso de ensuciamiento se volvía más o menos negativa dependiendo de la carga inicial de la membrana comparada con la de los compuestos orgánicos utilizados. Así, la carga final de la membrana tendería a igualarse a la de los compuestos adheridos en su superficie [20].

En cuanto a la constante dieléctrica en el poro, ésta aumenta en todos los casos tras los ensayos de ensuciamiento, siendo la variación de un 3.2 % para el recorte 8, de un 4.5 % para el recorte 7 y un 1.6 % para el recorte 9. Estos resultados corresponden con la disminución de rechazo observado ya que, según los resultados del Capítulo V, mayores valores del parámetro ϵ_p corresponden a rechazos más bajos.

4. Conclusiones

A partir de los resultados expuestos en el presente capítulo puede concluirse que:

- ❖ La membrana ESNA1-LF2 presenta, efectivamente, un comportamiento de baja predisposición al ensuciamiento, al necesitarse una duración mayor que en el caso de otras membranas de nanofiltración para obtener la misma variación en el rendimiento de la misma.
- ❖ Al cabo de un mes, la caída de la densidad de flujo de permeado es más notable que la experimentada por el rechazo. En el primer caso, se obtiene una caída por encima del 57 % en todos los casos mientras que, tanto para el rechazo individual como el total, las variaciones máximas son del 23 % con respecto al valor inicial.
- ❖ La caída de la densidad de flujo de permeado guarda una relación directa con el valor de densidad de flujo de permeado inicial de cada recorte, siendo mayor cuanto mayor sea el valor de éste. Así, caudales de permeado más altos conllevan condiciones hidrodinámicas que favorecen la deposición de compuestos en la superficie de la membrana.
- ❖ Los recortes de membrana que presentan un rechazo iónico inicial menor, muestran una caída en el rechazo de mayor grado, atribuyéndose este efecto a que un aumento de la polarización de concentración de sales en la membrana.
- ❖ La selectividad de la membrana se ve afectada por el ensuciamiento orgánico puesto que, aunque el rechazo de todos los iones se ve disminuido en el proceso, los iones menos rechazados sufren esta caída en mayor grado, mientras que el rechazo de los iones más rechazados permanece prácticamente constante.
- ❖ La variación de los parámetros de la membrana, obtenidos mediante ajuste de resultados experimentales, se observa, fundamentalmente, en un aumento del parámetro $\Delta x/A_k$, que recoge los cambios observados en la densidad de flujo de permeado.
- ❖ La concentración de compuestos orgánicos en el rango estudiado no tiene influencia significativa en los cambios observados en la membrana debidos al ensuciamiento orgánico, al menos al utilizar recortes con distintas características iniciales.

5. Bibliografía

- [1] M. Alborzfar, G. Jonsson, C. Gron, Removal of natural organic matter from two types of humic groundwaters by nanofiltration, *Water Res.* 32 (1998) 2983–2994.
- [2] T. Thorsen, Concentration polarisation by natural organic matter (NOM) in NF and UF, *J. Memb. Sci.* 233 (2004) 79–91.
- [3] A. Schäfer, A. Fane, T. Waite, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination.* 131 (2000) 215–224.
- [4] S. Alzahrani, A.W. Mohammad, N. Hilal, P. Abdullah, O. Jaafar, Identification of foulants, fouling mechanisms and cleaning efficiency for NF and RO treatment of produced water, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 324–341.
- [5] N. Park, B. Kwon, I. Kim, J. Cho, Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters, *J. Memb. Sci.* 258 (2005) 43–54.
- [6] N. Her, G. Amy, A. Plottu-Pecheux, Y. Yoon, Identification of nanofiltration membrane foulants, *Water Res.* 41 (2007) 3936–3947.
- [7] A.S. Al-Amoudi, Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review, *Desalination.* 259 (2010) 1–10.
- [8] Q. Li, M. Elimelech, Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4683–93.
- [9] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *Desalination.* 147 (2002) 281–288.
- [10] K. Listiarini, D.D. Sun, J.O. Leckie, Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance, *J. Memb. Sci.* 332 (2009) 56–62.
- [11] H.C. Kim, B. a. Dempsey, Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM, *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 190–197.
- [12] A. Simon, W.E. Price, L.D. Nghiem, Changes in surface properties and separation efficiency of a nanofiltration membrane after repeated fouling and chemical cleaning cycles, *Sep. Purif. Technol.* 113 (2013) 42–50.
- [13] C. Bellona, M. Marts, J.E. Drewes, The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 74 (2010) 44–54.
- [14] R. Lamsal, S.G. Harroun, C.L. Brosseau, G. a. Gagnon, Use of surface enhanced Raman spectroscopy for studying fouling on nanofiltration

- membrane, *Sep. Purif. Technol.* 96 (2012) 7–11.
- [15] A. Al-Amoudi, P. Williams, A.S. Al-Hobaib, R.W. Lovitt, Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3983–3992.
- [16] K. Košutić, B. Kunst, RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations, *Desalination.* 150 (2002).
- [17] M.A. Zazouli, S. Nasser, M. Ulbricht, Fouling effects of humic and alginate acids in nanofiltration and influence of solution composition, *Desalination.* 250 (2010) 688–692.
- [18] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid—Effects of solution composition and hydrodynamic conditions, *J. Memb. Sci.* 290 (2007) 86–94.
- [19] A. Seidel, M. Elimelech, Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control, *J. Memb. Sci.* 203 (2002) 245–255.
- [20] C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and streaming potential measurements, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 942–949.
- [21] T.O. Mahlangu, J.M. Thwala, B.B. Mamba, A. D’Haese, A.R.D. Verliefd, Factors governing combined fouling by organic and colloidal foulants in cross-flow nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 491 (2015) 53–62.
- [22] L.D. Nghiem, D. Vogel, S. Khan, Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator, *Water Res.* 42 (2008) 4049–4058.
- [23] Q. An, F. Li, Y. Ji, H. Chen, Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 367 (2011) 158–165.
- [24] S. Lee, J. Cho, M. Elimelech, Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling, *J. Memb. Sci.* 262 (2005) 27–41. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.043.
- [25] T.O. Mahlangu, E.M.V. Hoek, B.B. Mamba, A.R.D. Verliefd, Influence of organic, colloidal and combined fouling on NF rejection of NaCl and carbamazepine: Role of solute-foulant-membrane interactions and cake-enhanced concentration polarisation, *J. Memb. Sci.* 471 (2014) 35–46.
- [26] X. Jin, A. Jawor, S. Kim, E.M.V. Hoek, Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes, *Desalination.* 239 (2009) 346–359.
- [27] C. Bartels, M. Wilf, W. Casey, J. Campbell, New generation of low fouling

- nanofiltration membranes, *Desalination*. 221 (2008) 158–167.
- [28] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.* 28 (1956) 350–356.
- [29] S. Hong, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 132 (1997) 159–181.
- [30] L.D. Nghiem, P.J. Coleman, C. Ependiller, Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants, *Desalination*. 250 (2010) 682–687.

XI. Conclusiones

A continuación se recogen las conclusiones generales obtenidas de la presente tesis.

1. En cuanto a la **caracterización experimental de la membrana ESNA1-LF2 mediante disoluciones sintéticas iónicas de distinta composición:**

- La membrana ofrece mayor permeabilidad al agua que otras membranas comerciales con un valor medio de $23 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Los resultados de rechazo obtenidos para las alimentaciones de distinta complejidad iónica pueden ser explicadas, principalmente por la teoría de exclusión de Donnan. Esta teoría puede explicar tanto el orden de rechazo de aniones y cationes en disoluciones monosalinas, como la variación del rechazo de los iones al añadir nuevos iones a las mezclas alimentadas.
- En el rango de pH utilizado, la membrana presenta carga negativa, como se desprende del orden de rechazo de cationes y aniones con disoluciones monosalinas.
- En cuanto a la influencia de la concentración en el rendimiento de la membrana, un aumento de la misma hace disminuir, para una misma presión aplicada, la densidad de flujo de permeado obtenido, debido al aumento de la presión osmótica. Se observa, también, un menor rechazo iónico para mayores niveles de concentración, debido al apantallamiento de la carga superficial de la membrana.
- En cuanto a la influencia de la presión en el rendimiento de la membrana, un aumento de la presión efectiva hace aumentar tanto la densidad de flujo de permeado como el rechazo iónico.

2. En cuanto al **análisis de sensibilidad de la densidad de flujo de permeado y rechazo frente a variaciones individuales de los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos:**

- De los cinco parámetros del modelo, sólo los parámetros r_p y $\Delta x/A_k$ afectan al cálculo de la densidad de flujo de permeado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos. La influencia de los mismos es igual para las alimentaciones estudiadas.

- Todos los parámetros salvo el espesor efectivo de la membrana ($\Delta x/A_k$) afectan al cálculo del rechazo iónico con el modelo DSPM con efectos dieléctricos. La influencia de los distintos parámetros es de distinta magnitud dependiendo de la alimentación utilizada en la simulación.
- Mediante un análisis de sensibilidad de primer grado se puede concluir que, para las concentraciones y condiciones de operación ensayadas, los parámetros más influyentes en el rechazo calculado con el modelo DSPM con efectos dieléctricos son ϵ_p y r_p .

3. En cuanto a la búsqueda de la mejor combinación de experimentos para la determinación simultánea de los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos mediante ajuste de resultados experimentales:

- La metodología desarrollada para la búsqueda de los mejores ensayos de caracterización para obtener los parámetros del modelo, permite la evaluación de un gran número de combinaciones de experimentos de manera rápida y sencilla.
- Al trabajar con datos obtenidos por simulación para un rango de aguas, los grupos de experimentos así obtenidos serían válidos para distintas membranas de nanofiltración, siempre que se quiera modelizar el comportamiento de las mismas con aguas de dicho rango.
- La realización de un mayor número de experimentos para caracterizar la membrana no lleva una mejor correlación entre las variaciones observadas en el grupo de caracterización y el grupo de control, por lo que la selección de un buen grupo de experimentos es clave a la hora de caracterizar una membrana.

4. En cuanto a la obtención de los parámetros mediante las dos metodologías utilizadas y la aplicabilidad de los mismos con fines predictivos:

- A la hora de determinar los parámetros de manera individual se necesita un mayor número de experimentos que al determinarlos de manera simultánea.
- Los valores de los parámetros obtenidos con cada metodología son significativamente diferentes. En el caso de los obtenidos con cada uno de los grupos de caracterización utilizados con la metodología de determinación

simultánea, no existe esta diferencia, siendo valores muy similares en todos los casos.

- Para obtener buenos resultados al predecir los valores de densidad de flujo de permeado obtenidos experimentalmente, se debe de calcular el valor del parámetro $\Delta x/A_k$ a partir de la permeabilidad al agua de la membrana, con ambas metodologías. Se deberían realizar determinaciones periódicas de la misma para asegurar una alta similitud entre los valores experimentales y los predichos con el modelo.
- Los resultados al predecir el rechazo iónico con el modelo DSPM con efectos dieléctricos difieren según la alimentación utilizada por lo que no parece viable caracterizar la membrana con un único grupo de parámetros para amplios rangos de concentración y composición de la alimentación.
- En cuanto a las alimentaciones más complejas y similares a las aguas salobres naturales, se obtienen mejores resultados al calcular el rechazo total con el grupo de parámetros obtenidos por ajuste simultáneo. No obstante, los buenos resultados obtenidos para el rechazo total no se corresponden con los obtenidos para el cálculo del rechazo individual de los distintos iones por lo que se debería de estudiar la posibilidad de utilizar otra variable en la búsqueda de la mejor combinación de experimentos para tener en cuenta los errores en el rechazo de los distintos iones.

5. En cuanto a la influencia del ensuciamiento orgánico en el rendimiento de la membrana ESNA1-LF2 y los parámetros del modelo DSPM con efectos dieléctricos:

- La membrana ESNA1-LF2 presenta, efectivamente, un comportamiento de baja predisposición al ensuciamiento, al necesitarse una duración mayor que en el caso de otras membranas de nanofiltración para obtener la misma variación en el rendimiento de la misma.
- El efecto del ensuciamiento orgánico es mayor para la densidad de flujo de permeado que para el rechazo iónico.
- La caída de la densidad de flujo de permeado guarda una relación directa con el valor de densidad de flujo de permeado inicial de la membrana utilizada, siendo mayor cuanto mayor sea el valor de éste. Caudales de

permeado más altos conllevan condiciones hidrodinámicas que favorecen la deposición de compuestos en la superficie de la membrana.

- Los recortes de membrana que presentan un rechazo iónico inicial menor, muestran una caída en el rechazo de mayor grado, atribuyéndose este efecto a que esta característica favorece la polarización de concentración de sales en la membrana.
- La concentración de compuestos orgánicos no tiene influencia significativa en los cambios observados en la membrana debidos al ensuciamiento orgánico, al menos al utilizar recortes con distintas características iniciales.
- La variación de los parámetros de la membrana, obtenidos mediante ajuste de resultados experimentales, se observa, fundamentalmente, en un aumento del parámetro $\Delta x/A_k$, que recoge los cambios observados en la densidad de flujo de permeado.

**XII. Anexo: resultados complementarios
del Capítulo V**

Ampliando los resultados para las disoluciones monosalinas del apartado 3.2.1. del Capítulo V, en la Figura XII-1 se recogen los resultados de rechazo para las distintas disoluciones obtenidos con distintos niveles de concentración y presión en mientras que en la Figura XII-2 y Figura XII-3 se muestra el rechazo para los distintos aniones y cationes en las disoluciones monosalinas ensayadas. Por otro lado, ampliando los resultados del apartado 3.2.2. sobre la influencia de la concentración en el rechazo de las disoluciones monosalinas, en la Figura XII-4 se recogen el resto de resultados para una presión efectiva de 10 bar con las disoluciones monosalinas ensayadas. Finalmente, completando los resultados mostrados en el apartado 3.2.3 sobre la influencia de la presión en el rechazo iónico, en la Figura XII-5 se recogen el resto de resultados de rechazo de las distintas sales en función de la presión efectiva para los distintos niveles de concentración ensayados.

En cuanto a los resultados complementarios para disoluciones de tres iones, en la Figura XII-6 se muestra el rechazo de los cationes en las distintas disoluciones de tres iones para los distintos niveles de concentración y presión efectiva ensayados, en ampliación de los resultados mostrados en el apartado 3.3.2.

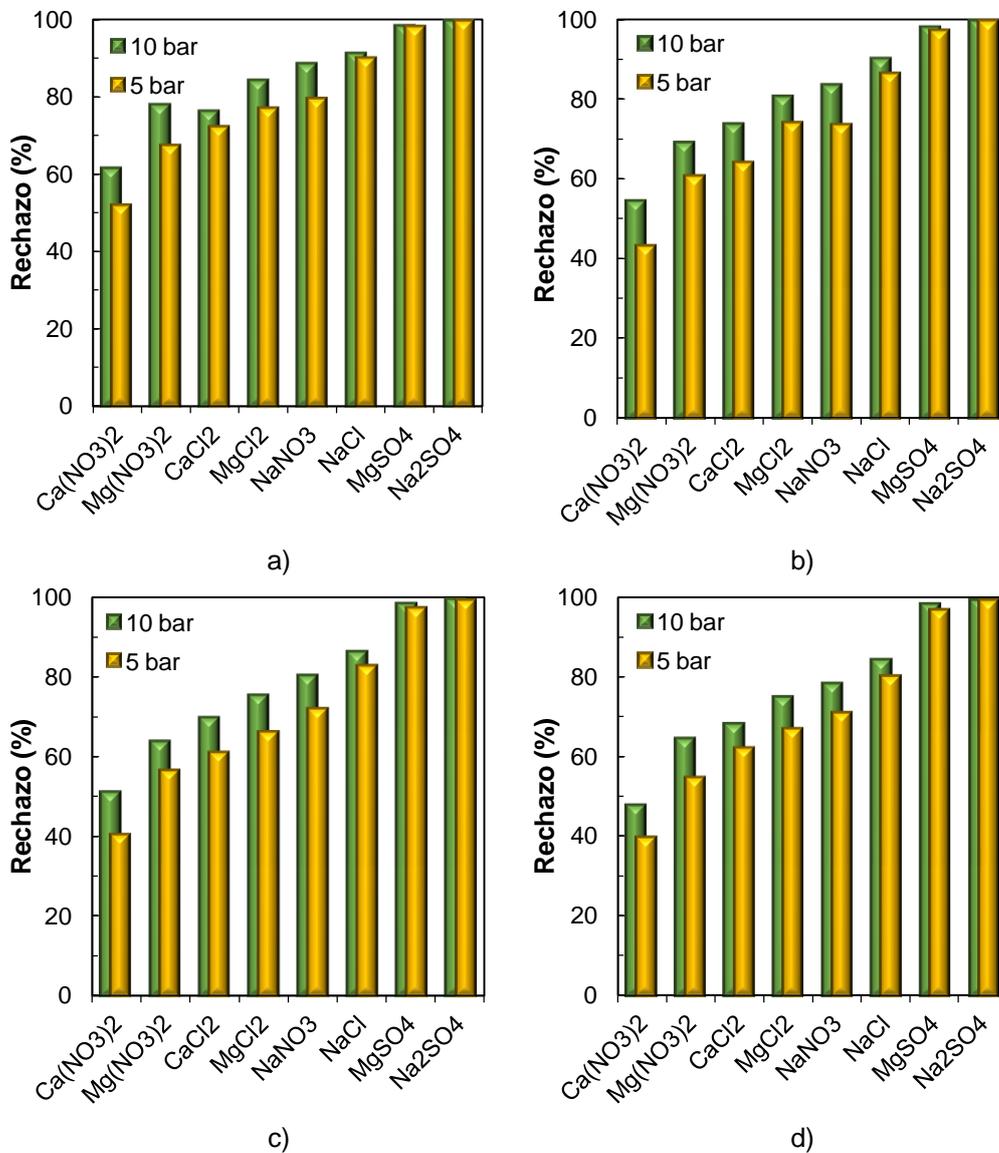


Figura XII-1. Rechazo de las distintas disoluciones monosalinas para ambos niveles de presión a los distintos niveles de concentración ensayados: a) 10 mEq/L b) 25 mEq/L c) 55 mEq/L d) 70 mEq/L.

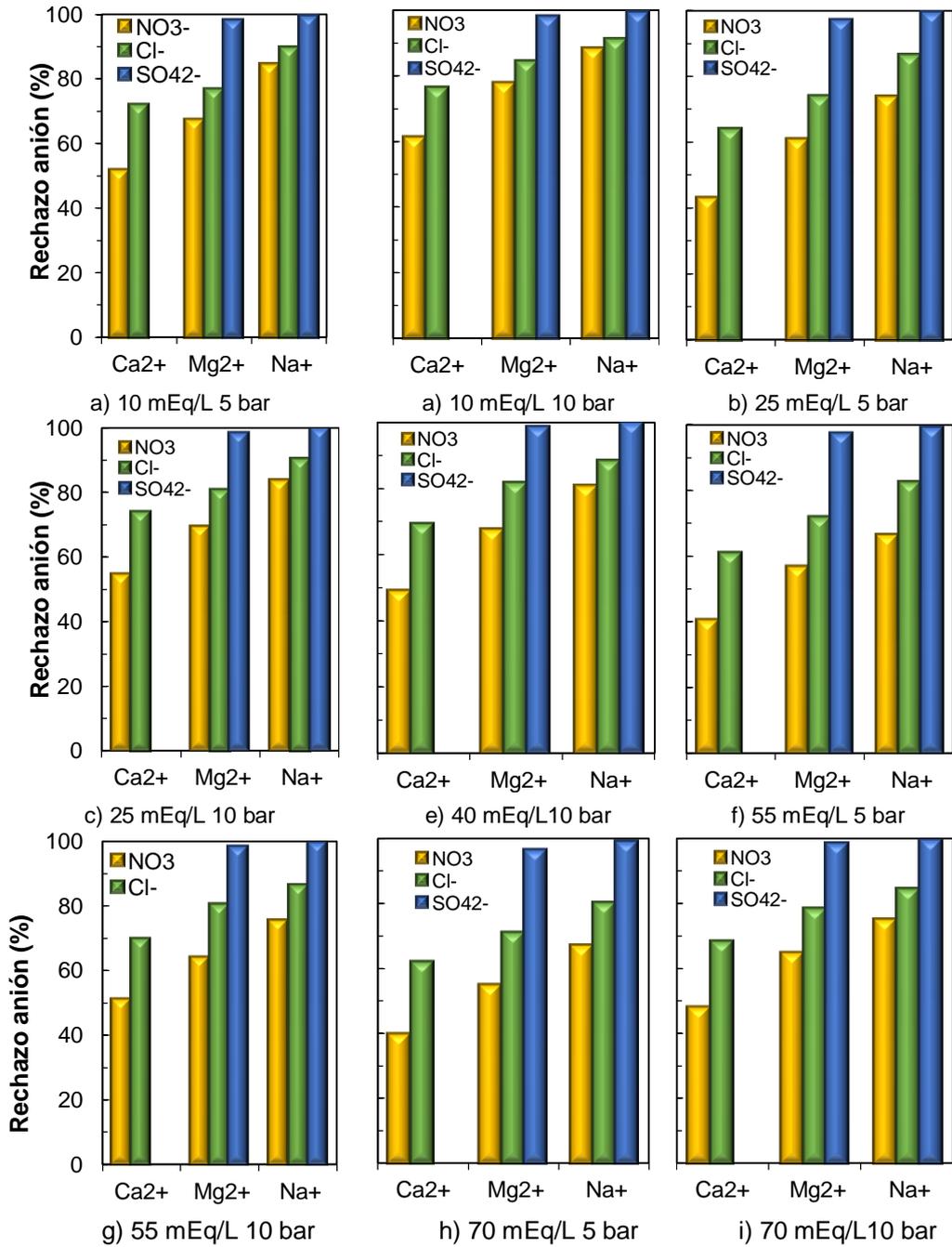


Figura XII-2. Rechazo aniónico para las disoluciones monosalinas y los distintos niveles de concentración y presión.

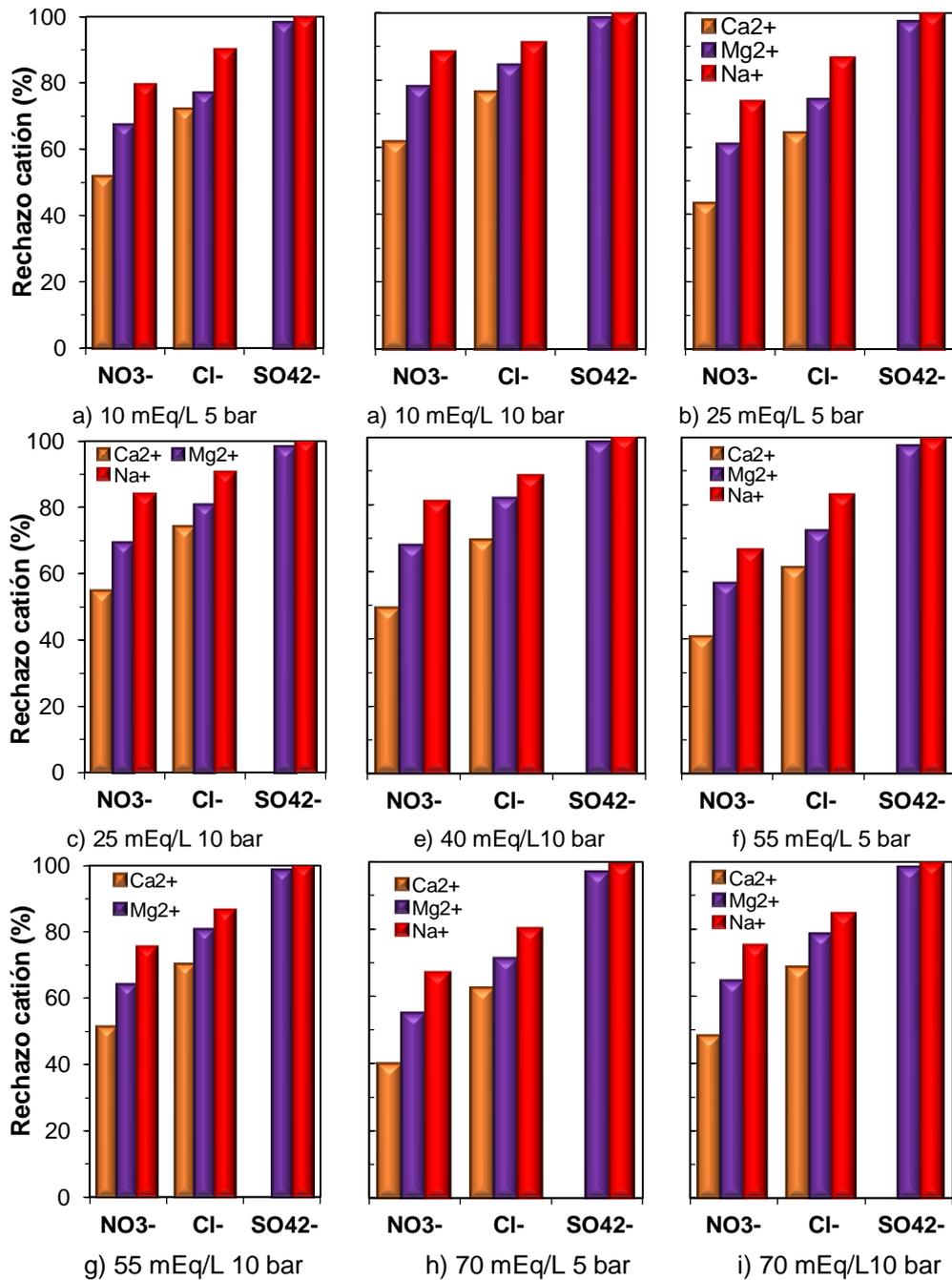


Figura XII-3. Rechazo catiónico para las disoluciones monosalinas y los distintos niveles de concentración y presión.

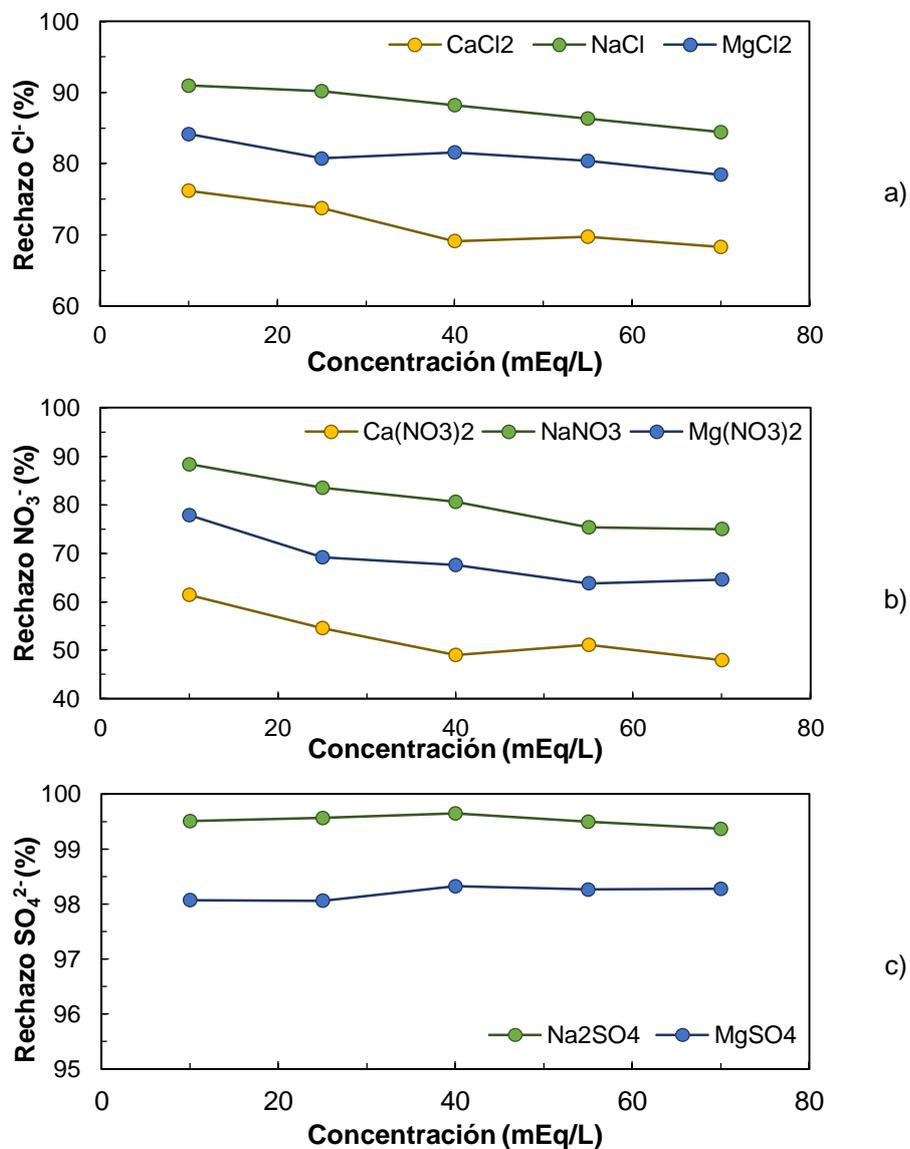


Figura XII-4. Influencia de la concentración de la alimentación en el rechazo para distintas sales. a) Sales con Cl⁻ b) Sales con NO₃⁻ c) Sales con SO₄²⁻. (Presión efectiva 10 bar)

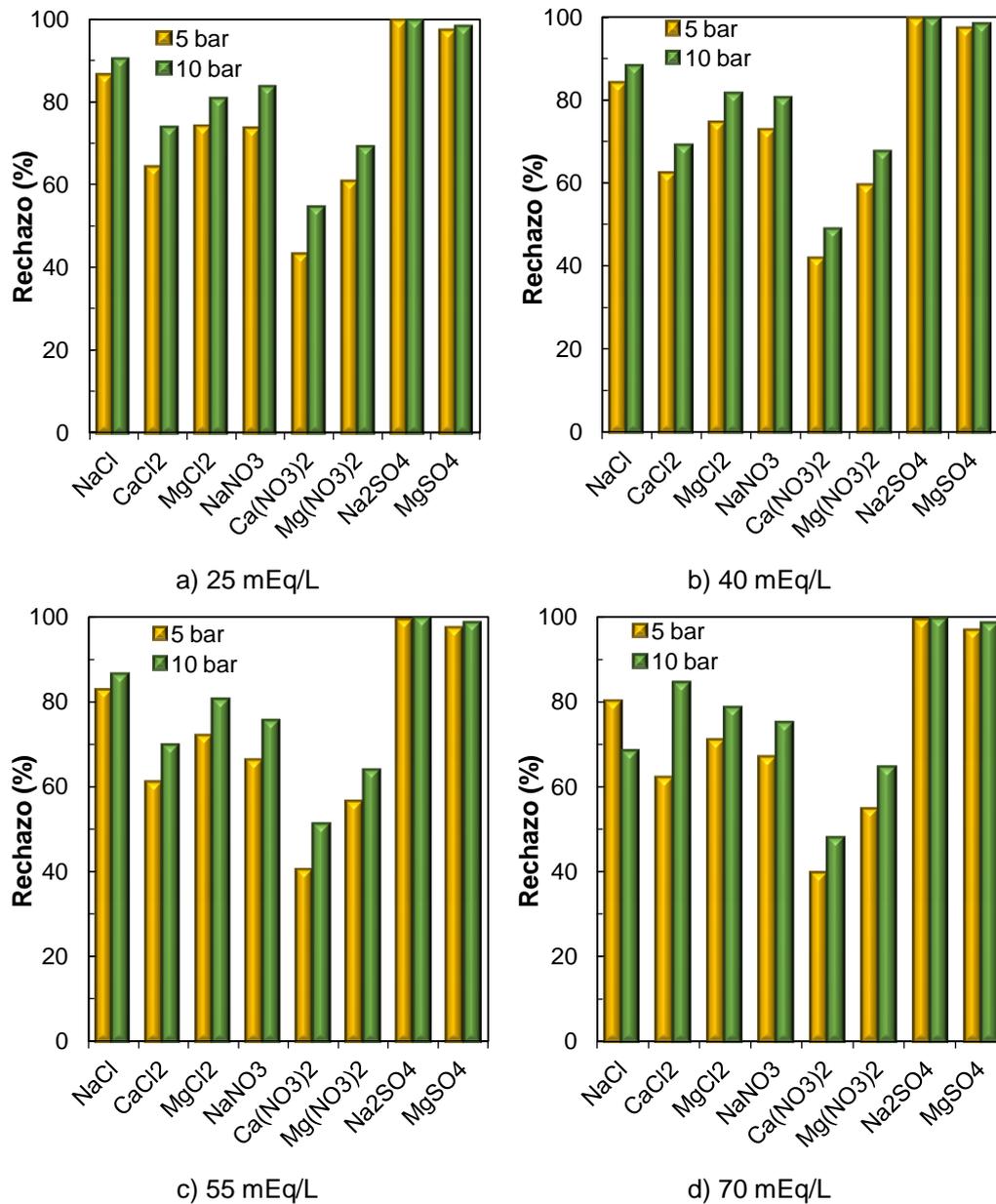


Figura XII-5. Variación del rechazo de cada sal con la presión para los distintos niveles de concentración ensayados.

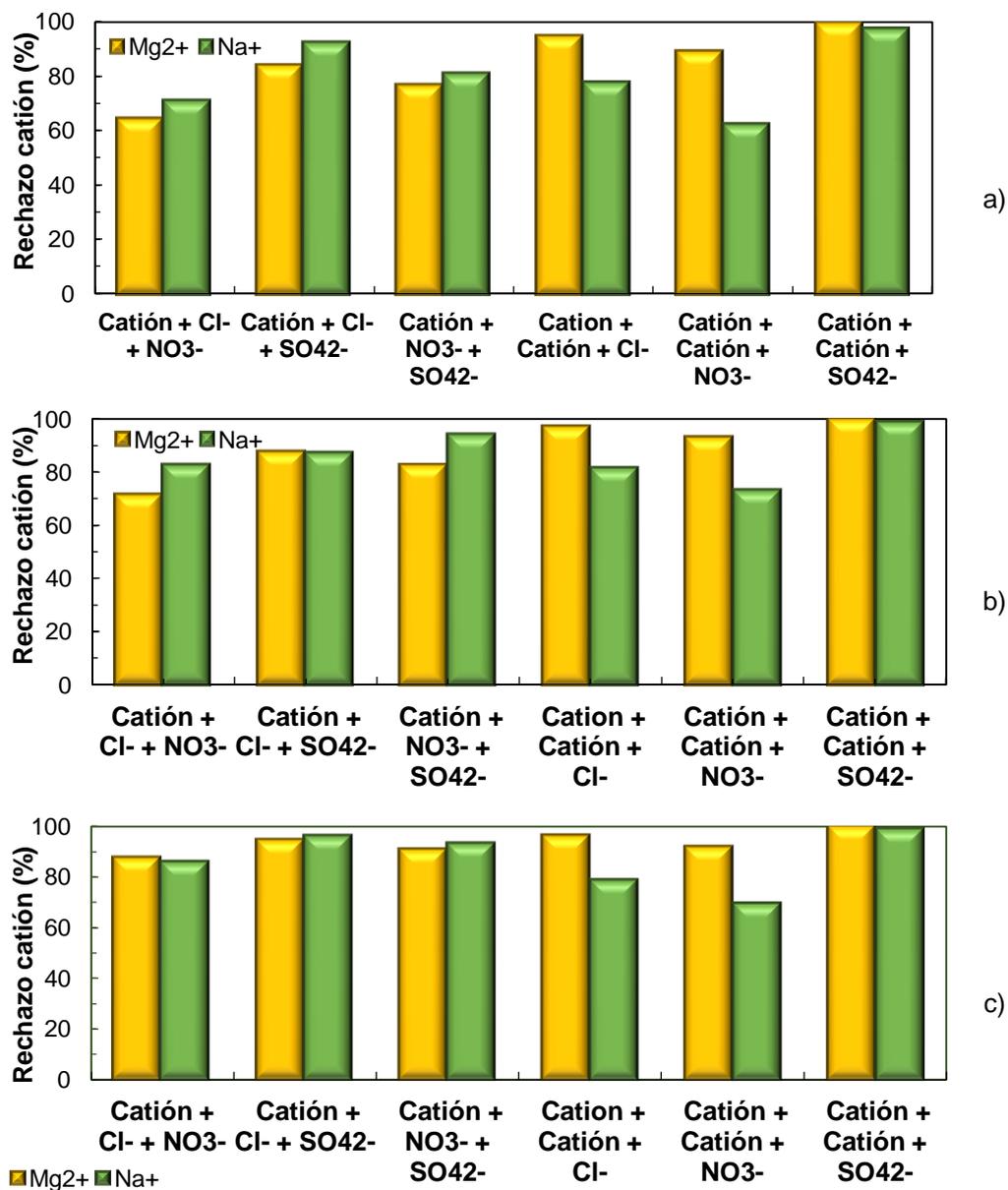


Figura XII-6. Rechazo de los cationes Mg²⁺ y Na⁺ en función de la composición para las mezclas de tres iones:

a) Concentración total 40 mEq/L, 5 bares de presión b) 40 mEq/L 10 bar c) 70 mEq/L 10 bar.

$\text{NaCl} \left(\frac{\text{PPM Cl}^-}{\text{FM Cl}^-} \right) \cdot 2.8.314 \cdot (T+273) \cdot 0.00001$
 $\text{NaNO}_3 \left(\frac{\text{PPM Cl}^-}{\text{FM Cl}^-} \right) \cdot 2.8.314 \cdot (T+273) \cdot 0.00001$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ NaCl} \rightarrow 20 \text{ mg/L}$
 $\text{CaCl}_2 \text{ NaNO}_3 \rightarrow 0.02 \text{ mg/L}$
 $\text{Ca(NO}_3)_2 = 2u/s \rightarrow 0.2 \text{ mg/L}$
 MgCl_2
 $\text{Mg(NO}_3)_2$
 MgSO_4

Anal 5b 977.479 (Na^+) 193.735 (Mg^{2+}) \rightarrow dil 10/25
 Introducción Metodología < simulación experimental
 Resultados Conclusiones $\left(\frac{\text{PPM Cl}^-}{\text{FM Cl}^-} \right)$
 10 10
 5sin 500ML dis 0.1 molar HCl 36.4
 1000ML dis 1u

$J_i = -D_{ip} \frac{dC_i}{dx} - \frac{C_i D_{ip} v_i}{RT} \frac{dP}{dx} - \frac{z_i C_i D_{ip} F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + K_{ic} C_i$
 CARAC 3
 CARAC1 ALUM
 CARAC2 ALUM
 CARAC3 ALUM
 CARAC4 ALUM
 CARAC5 ALUM
 CARAC6 ALUM

$R = (1 - C_p/C_A) \cdot 100$
 $7.83 \text{ } \mu\text{m}^2 \text{ h bar}$
 $20 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{m}^3$
 1000 L
 1 m^3
 $u \cdot V \cdot C = V' \cdot C'$
 $u^2 \text{ s MPa}$

$\text{M NaCl} = 18.6250 \text{ g}$
 $\text{M NaNO}_3 = 9.9036 \text{ g}$
 $\text{M MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 21.5699 \text{ g}$
 mirar cuñales faltan
 3cu x
 20cu
 Meq
 Reference P
 fp Xcdg
 wa
 $\equiv P$
 $\equiv C$
 $\frac{C_p}{1-R} - C_p$
 $\frac{C_p}{1-R_{obs}} - C_p$
 $C_p \left(\frac{1-1}{1-R} \right)$
 $C_p \left(\frac{1-1}{1-R_{obs}} \right)$

6.58 - 25.4 1218 $\mu\text{s/cm}$
 5.2 bar 300 L/h
 $R = (1 - C_p/C_A) \cdot 100$
 $L_{pw} = \frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta x}{AK}$
 $J_v = K \cdot \ln \left(\frac{C_u - C_p}{C_A - C_p} \right)$
 $R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_A}$
 $1 - R_{obs} = \frac{C_p}{C_A}$
 $C_A = \frac{C_p}{1 - R_{obs}}$
 $R = 1 - \frac{C_p}{C_u}$
 $1 - R = \frac{C_p}{C_u}$
 $C_u = \frac{C_p}{1 - R}$
 $J_v = K \ln \left(\frac{C_p}{1-R} - C_p \right)$
 $J_v = K \ln \left(\frac{C_p}{1-R_{obs}} - C_p \right)$
 $\frac{J_v}{K} + \ln \left(\frac{1-R}{1-R_{obs}} \right) = \ln \left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right)$
 con pumeter 600 ppm

 **isiry**
 Instituto de Seguridad Industrial,
 Radiofísica y Medioambiental
 Su E
 $D [m^2/s]$
 $A \cdot B^M \left(\frac{V}{k} \right)^4 \cdot C^N$
 $\frac{m^3}{162.4}$
 $\frac{L}{L}$
 $\frac{\Delta x}{AK}$