



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL, RADIOFÍSICA Y
MEDIOAMBIENTAL

Ultrafiltración de efluentes de la industria textil. Estudio de los parámetros de operación y mecanismos de ensuciamiento

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Elena Alventosa de Lara

Dirigida por:

Dra. M^a Isabel Alcaina Miranda

Dra. M^a Isabel Iborra Clar

Valencia, Febrero 2015

El éxito es un viaje, no un destino (Ben Sweetland).

A todos los que me han acompañado y apoyado durante este largo viaje.

Ellos saben quiénes son y no hace falta escribir sus nombres.

Agradecimientos

Cediendo a la presión social de "L@s chic@s de abajo" he decidido finalmente ampliar mi dedicatoria...

Normalmente se deja lo más importante para el final pero esta vez quiero que sea tu nombre el que aparezca en primer lugar. Gracias Jose, porque esta tesis puede que te haya costado más a ti que a mí y porque pese a ello no has dejado nunca de animarme y de hacerme reír, transformando mis montañas en arena. Y no te digo más porque lo sabes todo.

Y en segundo lugar dedico a mis padres y a mi hermana Anaís no sólo la tesis, sino todo el trabajo y el esfuerzo que conlleva, como correspondencia a tantos esfuerzos que han hecho ellos por mí y todo su apoyo incondicional que he recibido desde siempre.

Los amigos son el bastón que te ayuda a superar las dificultades del camino, así que dedico unas palabras de agradecimiento a "Ola ke ase" (para abreviar, que sois muchos), especialmente a mis chicas y a mi Sony. También quiero nombrar de manera especial a mi amigo Ángel que, además de ayudarme con la tesis todas las veces que se lo he pedido, desde la distancia ha sido siempre una voz tranquilizadora, poniendo orden en mi cabeza cuando era necesario (y eso ha sido mucho más importante).

Y no me puedo imaginar cómo habrían sido estos años sin mis queridísimos compañeros de trabajo (ya va M^a José, tranquila), con los que he compartido algunas "miserias" pero sobre todo tantas risas y buenos momentos. GRACIAS: Elena, por tu increíble dedicación a todo y ¡arriba Paper Team!; M^a José, por tu risa y buen humor contagiosos; Irene, compañera de laboratorio, aunque brevemente, por hacer más llevaderos los largos ensayos; Eva, por aportar a tu manera algo de cordura a este grupo; Jose Luis, por tu

disponibilidad siempre que he necesitado ayuda; Carlos, por tu tranquilidad y parsimonia, eso siempre viene bien; Silvia, por tu más que agradable compañía; Laura, por tu interés en todo momento; Rita, por tus constantes ánimos; pero sobre todo Sergio, no tengo palabras, gracias se queda corto porque sin tu paciencia y tu ayuda desde el primer día...bueno, ya lo sabes. Y el resto de compañeros que han compartido conmigo algún momento durante estos años: Mónica, M^a Carmen, Bianca, Ana, Mireia, Miriam, Rosario, Adrià, Chiara y tantos otros; todos me habéis aportado algo y de todos me llevo un recuerdo muy grato.

Quiero también dar las gracias a Mika Mänttari y Mari Kallioinen, tutores durante mi Estancia Breve (pero enriquecedora) en Lappeenranta, por haberme dado la oportunidad de participar en su grupo de investigación donde he aprendido tanto, especialmente una forma diferente de trabajar y de ver las cosas. No me olvido, por supuesto, de todos los compañeros, empezando por Elsi, Vicky, Sam, Tuomas, Stefano y Jani y siguiendo por Paula, Katariina, Kaisa, Timo y demás, que hicieron a su modo de mi estancia algo inolvidable. Pero sobre todo quiero dar las gracias a mi inseparable Elena (Elena 2), por su compañía y amistad durante tres meses llenos de laboratorio, bicicleta, bosque, sauna y Prinsessa Armaada. KIITOS!

Y por supuesto no puedo dejar de agradecer profundamente a mis tutoras M^a Isabel Alcaina y M^a Isabel Iborra su seguimiento, atención y disponibilidad durante estos años, así como a otros profesores del Departamento, en especial a Jose Antonio Mendoza, por aportar, en mayor o menor grado, con sus conocimientos y consejos su granito de arena a esta tesis.

Podría seguir así añadiendo otras tantas 500 páginas a la Tesis pero mi presupuesto no da para tanto, así que espero que nadie se sienta mal si busca su nombre en el papel y no lo encuentra...No es ahí donde tiene que buscar.

ÍNDICE

RESÚMENES	1
PREFACIO	7
NOTACIÓN	11
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	19
1. INDUSTRIA TEXTIL	21
1.1. Principales procesos de la industria textil.....	21
1.2. Impacto medioambiental.....	25
1.3. Tratamiento de los efluentes textiles	33
2. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA	37
2.1. Introducción a los procesos de membrana.....	37
2.2. Clasificación de los procesos de membrana	39
2.3. Materiales	43
2.4. Estructura.....	46
2.5. Configuraciones.....	47
2.6. Parámetros que definen el comportamiento de la membrana	49
2.7. Caracterización de las membranas	51
2.7.1. <i>Potencial zeta</i>	51
2.7.2. <i>Técnicas de microscopía</i>	53
2.8. Fenómenos que producen descenso del flux.....	54
2.8.1. <i>Polarización por concentración</i>	56
2.8.2. <i>Fenómenos de ensuciamiento</i>	58
2.9. Modelización del flux	61
2.10. Limpieza de las membranas.....	65
2.10.1. <i>Limpieza química</i>	66
2.10.2. <i>Limpieza física. Ultrasonidos</i>	70
2.10.3. <i>Evaluación de la efectividad de limpieza</i>	71
3. APLICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA EN LA	
INDUSTRIA TEXTIL	72

4. JUSTIFICACIÓN	79
5. BIBLIOGRAFÍA	81
CAPÍTULO II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	89
1. OBJETIVOS	91
1.1. Objetivo general.....	91
1.2. Objetivos específicos.....	91
2. PLAN DE TRABAJO.....	93
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	97
1. PLANTAS PILOTO	99
1.1. Planta piloto de ultrafiltración 1	100
1.2. Planta piloto de ultrafiltración 2	104
1.3. Planta piloto de ultrafiltración 3	108
1.4. Planta piloto de nanofiltración.....	113
2. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN/NANOFILTRACIÓN.....	115
3. OTROS EQUIPOS.....	118
3.1. Equipo de ultrasonidos.....	119
3.2. Equipo de medida del potencial zeta	120
3.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM)	124
3.4. Microscopio electrónico de barrido (FESEM)	126
4. REACTIVOS QUÍMICOS.....	127
4.1. Reactivos de acondicionamiento y limpieza	127
4.2. Reactivos para la preparación de las disoluciones alimento... 128	
4.2.1. <i>Colorante C.I. Reactive Black 5</i>	128
4.2.2. <i>Cloruro sódico</i>	130
4.2.3. <i>Carboximetilcelulosa sódica</i>	130
4.2.4. <i>Almidón</i>	132
4.2.5. <i>Hidróxido sódico</i>	133
4.3. Otros reactivos químicos.....	133

4.4.	Agua desionizada	134
5.	MÉTODOS ANALÍTICOS	135
5.1.	pH.....	136
5.2.	Conductividad	136
5.3.	Temperatura	137
5.4.	Demanda química de oxígeno.....	137
5.5.	Turbidez	139
5.6.	Sólidos en suspensión	140
5.7.	Materia sedimentable.....	141
5.8.	Concentración de colorante y color real.....	142
6.	COMPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ALIMENTO	147
6.1.	Efluente textil sintético	147
6.2.	Efluente textil real.....	150
7.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	151
7.1.	Acondicionamiento inicial de la membrana.....	152
7.2.	Ensayos de permeabilidad al agua desionizada.....	153
7.3.	Ensayos de filtración con membranas	155
7.3.1.	<i>Ultrafiltración</i>	156
7.3.2.	<i>Nanofiltración</i>	165
7.4.	Protocolo de limpieza	167
7.5.	Determinación de parámetros tras la filtración.....	169
7.5.1.	<i>Flux promedio de permeado</i>	169
7.5.2.	<i>Coefficiente de descenso de flux</i>	170
7.5.3.	<i>Reducción total del flux de permeado</i>	170
7.5.4.	<i>Reducción de la permeabilidad</i>	171
7.5.5.	<i>Determinación de resistencias</i>	171
7.6.	Otros ensayos.....	174
7.6.1.	<i>Limpieza con ultrasonidos</i>	174
7.6.2.	<i>Determinación del potencial zeta de la membrana</i>	183
7.6.3.	<i>Ensayos de influencia del pH sobre el rechazo del colorante</i> ... 186	

7.6.4.	<i>Ensayo de ultrafiltración de larga duración</i>	187
8.	BIBLIOGRAFÍA	188
CAPÍTULO IV. RESULTADOS. ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN		193
1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE UF	195
2.	INFLUENCIA DE DISTINTOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DURANTE LA UF DE EFLUENTES SINTÉTICOS CON RB5	197
2.1.	Efecto de los parámetros de operación sobre J_p	198
2.2.	Efecto de los parámetros de operación sobre el rechazo de RB5	213
2.3.	Análisis de resistencias	223
2.4.	Estudio estadístico para la optimización de las condiciones de operación	228
3.	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES SINTÉTICOS	245
3.1.	Ultrafiltración de efluentes sintéticos con RB5 y NaCl.....	245
3.1.1.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre J_p</i>	245
3.1.2.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre el rechazo de solutos</i>	251
3.1.3.	<i>Análisis de resistencias</i>	258
3.2.	UF de efluentes sintéticos con CMC.....	262
3.2.1.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre J_p</i>	262
3.2.2.	<i>Efecto de la PTM y la concentración sobre el rechazo de materia orgánica</i>	266
3.2.3.	<i>Análisis de resistencias</i>	268
3.3.	UF de efluentes sintéticos con RB5 y CMC.....	269
3.3.1.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre J_p</i>	270
3.3.2.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre el rechazo de solutos</i>	278
3.3.3.	<i>Análisis de resistencias</i>	283
3.4.	UF de efluentes sintéticos con RB5, CMC y NaCl	286
3.4.1.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre J_p</i>	286

3.4.2.	<i>Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre el rechazo de solutos.....</i>	290
3.4.3.	<i>Análisis de resistencias.....</i>	295
3.5.	UF de efluente sintético con almidón.....	297
3.5.1.	<i>Efecto de la PTM sobre Jp.....</i>	297
3.5.2.	<i>Efecto de la PTM sobre el rechazo de materia orgánica.....</i>	303
3.5.3.	<i>Análisis de resistencias.....</i>	304
3.6.	UF de efluente sintético con RB5, NaCl, CMC y almidón.....	305
3.6.1.	<i>Efecto de la PTM sobre Jp.....</i>	305
3.6.2.	<i>Efecto de la PTM sobre el rechazo de solutos.....</i>	308
3.6.3.	<i>Análisis de resistencias.....</i>	309
4.	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE OTROS PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	311
4.1.	Influencia de la temperatura.....	311
4.1.1.	<i>Efecto sobre Jp.....</i>	311
4.1.2.	<i>Efecto sobre el rechazo de solutos.....</i>	314
4.1.3.	<i>Análisis de resistencias.....</i>	316
4.2.	Influencia del pH.....	318
4.2.1.	<i>Efecto sobre Jp.....</i>	318
4.2.2.	<i>Efecto sobre el rechazo de solutos.....</i>	320
4.2.3.	<i>Análisis de resistencias.....</i>	323
5.	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MWCO.....	324
5.1.	Ensayos con membrana de 50 kDa.....	325
5.2.	Ensayos con membrana de 1 kDa.....	335
5.3.	Ensayos con membranas de 1, 15, 50 y 150 kDa.....	344
6.	UF DE EFLUENTE TEXTIL REAL.....	353
7.	MODELIZACIÓN DEL FLUX DE PERMEADO.....	363
7.1.	Efluente sintético.....	364
7.2.	Efluente textil real.....	371
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	376

CAPÍTULO V. RESULTADOS. ENSAYOS DE NANOFILTRACIÓN	383
1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE NF	386
2. ENSAYOS DE NF CON LA MEMBRANA INOPOR 450®	387
2.1. Influencia de la composición del alimento sobre Jp.....	387
2.2. Influencia de la composición del alimento sobre el rechazo de solutos.....	393
2.3. Análisis de resistencias.....	398
3. ENSAYOS DE NF CON LA MEMBRANA INOPOR 600®	399
3.1. Influencia de la composición del alimento sobre Jp.....	399
3.2. Influencia de la composición del alimento sobre el rechazo de solutos.....	402
3.3. Análisis de resistencias.....	405
4. BIBLIOGRAFÍA	407
CAPÍTULO VI. RESULTADOS. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS	411
1. EVALUACIÓN DEL PROTOCOLO DE LIMPIEZA	413
1.1. Fase de ensuciamiento y ensayos de permeabilidad	415
1.2. Análisis FESEM.....	421
1.3. Análisis AFM	432
2. LIMPIEZA CON ULTRASONIDOS	437
2.1. Evaluación de la potencia de los ultrasonidos	437
2.2. Efecto de los ultrasonidos en las propiedades de la membrana	438
2.3. Ensuciamiento de la membrana.....	440
2.4. Evaluación de la frecuencia de US.....	442
2.5. Influencia de las condiciones de operación de limpieza	448
2.6. Comparación con limpieza química.....	460
3. BIBLIOGRAFÍA	462

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.....	467
CAPÍTULO VIII. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	483
ANEXO I. CONTRIBUCIONES	487
ANEXO II. LÍMITES DE VERTIDO	497

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	19
Tabla I.1. Principales características de efluentes textiles reales estudiados por distintos investigadores.	29
Tabla I.2. Características de los efluentes de los subsectores de tintura y acabados.....	31
Tabla I.3. Criterios de reutilización del agua en el proceso de aclarado. .	35
Tabla I.4. Clasificación de los procesos de membrana según la fuerza impulsora.	40
Tabla I.5. Modelos de Hermia adaptados a flujo tangencial.	63
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	97
Tabla III.1. Características técnicas de las membranas de UF.	116
Tabla III.2. Características técnicas de las membranas de NF.	117
Tabla III.3. Especificaciones de la probeta NCHV-A para análisis AFM...	124
Tabla III.4. Características de los reactivos químicos utilizados para la limpieza y acondicionamiento de las membranas.	128
Tabla III.5. Características del colorante C.I. Reactive Black 5.....	129
Tabla III.6. Características del NaCl.	130
Tabla III.7. Características de la carboximetilcelulosa sódica.....	131
Tabla III.8. Características del almidón.....	133
Tabla III.9. Características de otros reactivos químicos utilizados.	134
Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados (Parte I).	148
Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados (Parte II).	149
Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados (Parte III).	149
Tabla III.11. Caracterización de las muestras de agua residual textil original y tras la etapa previa de filtración convencional.	151
Tabla III.12. Ensayos de UF para el estudio de la influencia de PTM, VT y concentración (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).	159
Tabla III.13. Ensayos de UF con diferentes efluentes sintéticos y distinta PTM. (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).....	160

Tabla III.14. Ensayos de UF para estudio de influencia de la temperatura (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).	161
Tabla III.15. Ensayos de UF para el estudio de la influencia del pH (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).	162
Tabla III.16. Ensayos de UF con distintos efluentes sintéticos y PTM (Membrana INSIDE CéRAM™ Daisy 50 kDa).....	162
Tabla III.17. Ensayos de UF con distintos efluentes sintéticos (Membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa).	163
Tabla III.18. Ensayos de UF con membranas de distinto MWCO.....	164
Tabla III.19. Ensayos de UF con efluente textil real.	165
Tabla III.20. Ensayos de NF con distintas membranas y efluentes sintéticos.	167
Tabla III.21. Condiciones de operación de las distintas etapas experimentales de los ensayos del estudio de la limpieza con US.	176
Tabla III.22. Niveles de los factores del estudio estadístico.	180
Tabla III.23. Diseño Box-Behnken para el análisis estadístico de la Influencia de los tres factores estudiados sobre la variable respuesta EFL.....	180

CAPÍTULO IV. RESULTADOS. ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN 193

Tabla IV.1. Resultados de la caracterización inicial de las membranas de UF INSIDE CéRAM™	196
Tabla IV.2 Resultados de la caracterización inicial de las membranas de UF INSIDE CéRAM™ Daisy.	197
Tabla IV.3. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 1 (50 mg·L ⁻¹ RB5).	202
Tabla IV.4. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 2 (100 mg·L ⁻¹ RB5).	203
Tabla IV.5. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 3 (500 mg·L ⁻¹ RB5).	204
Tabla IV.6. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 1 a distintas condiciones de operación.	224
Tabla IV.7. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2 a distintas condiciones de operación.	225

Tabla IV.8. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 3 a distintas condiciones de operación.....	226
Tabla IV.9. Resultados de la optimización de las condiciones de operación para los distintos efluentes sintéticos (ES 1: 50 mg·L ⁻¹ , ES 2: 100 mg·L ⁻¹ , ES 3: 500 mg·L ⁻¹).....	244
Tabla IV.10. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 2, ES 4, ES 5 y ES 6 a distinta PTM. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 g·L ⁻¹ NaCl, ES 5: RB5+2.5 g·L ⁻¹ NaCl, ES 6: RB5+4 g·L ⁻¹ NaCl).	247
Tabla IV.11. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2, ES 4, ES 5 y ES 6 a distinta PTM.....	259
Tabla IV.12. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM.....	264
Tabla IV.13. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM (ES 7: 150 mg·L ⁻¹ CMC, ES 8: 300 mg·L ⁻¹ CMC, ES 9: 450 mg·L ⁻¹ CMC).	266
Tabla IV.14. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM.	268
Tabla IV.15. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM.	273
Tabla IV.16. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM. (ES 10: RB5+150 mg·L ⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300 mg·L ⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L ⁻¹ CMC).	282
Tabla IV.17. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2, ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L ⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300 mg·L ⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L ⁻¹ CMC).	284
Tabla IV.18. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM.	288
Tabla IV.19. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM (ES 13: RB5+CMC+1 g·L ⁻¹ NaCl, ES 14: RB5+CMC+2.5 g·L ⁻¹ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 g·L ⁻¹ NaCl).....	294
Tabla IV.20. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM.	296
Tabla IV.21. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 16 a distinta PTM....	301
Tabla IV.22. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 16 a distinta PTM.....	303

Tabla IV.23. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 16 a distinta PTM.	304
Tabla IV.24. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 17 a distinta PTM.	307
Tabla IV.25. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 17 a distinta PTM.	309
Tabla IV.26. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 17 a distinta PTM.	310
Tabla IV.27. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.	313
Tabla IV.28. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.	316
Tabla IV.29. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.	316
Tabla IV.30. Parámetros obtenidos durante el estudio de la influencia del pH.	320
Tabla IV.31. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante el estudio de la influencia del pH.	322
Tabla IV.32. Resultados del análisis de resistencias durante el estudio de la influencia del pH.	323
Tabla IV.33. Parámetros obtenidos durante la UF de distintos efluentes con membranas de 50 kDa y 150 kDa a distinta PTM. (ES 10:RB5+150mg·L ⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L ⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L ⁻¹ CMC) ...	330
Tabla IV.34. Rechazo de materia orgánica durante la UF de distintos efluentes con membranas de 50 kDa y 150 kDa a distinta PTM (ES 10: RB5+150mg·L ⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L ⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L ⁻¹ CMC).....	335
Tabla IV.35. Parámetros obtenidos durante la UF de distintos efluentes con membranas de 1 kDa y 150 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).....	338
Tabla IV.36. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de distintos efluentes con membranas de 1 kDa y 150 kDa (ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).....	344
Tabla IV.37. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).....	346

Tabla IV.38. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).....	348
Tabla IV.39. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).....	351
Tabla IV.40. Parámetros obtenidos durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.....	355
Tabla IV.41. Resultados del análisis de resistencias durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.	357
Tabla IV.42. Reducción de DQO, Λ , turbidez y SS durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.	359
Tabla IV.43 Reducción de color, materia orgánica y conductividad durante los seis ciclos del ensayo de UF de larga duración con efluente textil real.	363
Tabla IV.44. Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos semi-empíricos de Hermia adaptados al flujo tangencial para los ensayos con distintas membranas y efluente sintético ES 18.	368
Tabla IV.45. Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos de Mallubhotla-Belfort y Cho para los ensayos con distintas membranas y efluente sintético ES 18.	368
Tabla IV.46. Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos semi-empíricos de Hermia adaptados al flujo tangencial para los ensayos con distintas membranas y efluente textil real.	374
Tabla IV.47. Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos de Mallubhotla-Belfort y Cho para los ensayos con distintas membranas y efluente textil real.....	374
CAPÍTULO V. RESULTADOS. ENSAYOS DE NANOFILTRACIÓN	383
Tabla V.1. Resultados de la caracterización inicial de las membranas de NF Inopor 450® e Inopor 600®.	387
Tabla V.2. Parámetros obtenidos durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).....	389

Tabla V.3. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). 397

Tabla V.4. Resultados del análisis de resistencias durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). 398

Tabla V.5. Parámetros obtenidos durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). 401

Tabla V.6. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). 405

Tabla V.7. Resultados del análisis de resistencias durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). 406

CAPÍTULO VI. RESULTADOS. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS 411

Tabla VI.1. Tratamientos aplicados a las distintas secciones de la membrana. 415

Tabla VI.2. Reducción total de flux y resistencias del ensayo de UF para el estudio del ensuciamiento y la limpieza de la membrana. 417

Tabla VI.3. Rugosidad promedio de la membrana tras cada etapa del estudio. 436

Tabla VI.4. Resistencia de la membrana al inicio del experimento (R_{m0}), tras el ensuciamiento (R_{m_s}) y tras el tratamiento con US (R_{m_i}) utilizando diferente PTM y modo de frecuencia de US durante la etapa de limpieza. 443

Tabla VI.5. Diseño Box-Behnken y resultados experimentales de la variable respuesta EFL para el análisis estadístico de los tres factores estudiados. 449

Tabla VI.6. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para EFL. 451

Tabla VI.7. Resultados de la optimización de la variable respuesta. 458

Tabla VI.8. Comparación de la EFL con y sin sonicación y distintos agentes de limpieza. 461

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	19
Figura I.1. Esquema productivo del sector textil	22
Figura I.2. Contaminantes y características de las aguas residuales de algunos procesos del ennoblecimiento textil.	28
Figura I.3. Esquema de funcionamiento de una membrana.	38
Figura I.4. Clasificación de los procesos de membrana gobernados por la presión.....	40
Figura I.5. Sección transversal de una membrana monolítica multicanal.	49
Figura I.6. Etapas del descenso de la densidad de flujo con el tiempo. ...	55
Figura I.7. Fenómeno de polarización por concentración y formación de capa gel.	58
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	97
Figura III.1. Esquema de la planta piloto de UF 1.....	100
Figura III.2. Planta piloto de UF 1.	101
Figura III.3. Detalle de la carcasa para membranas tubulares (TAMI Industries).	101
Figura III.4. Esquema de la planta piloto de UF 2.	105
Figura III.5. Planta piloto de UF 2.	106
Figura III.6. Detalle de la carcasa Mini-Filter para membranas tubulares (TAMI Industries).....	106
Figura III.7. Alzado, planta y perfil con acotaciones de la estructura metálica de la planta piloto de UF 3. (AutoCad).	110
Figura III.8. Planta piloto de UF 3.	111
Figura III.9. Esquema de la planta piloto de NF.	113
Figura III.10. Planta piloto de NF.	114
Figura III.11. (a) Membrana INSIDE CéRAM™ (b) Membrana INSIDE CéRAM™ Daisy (c) Membrana Inopor®.....	118
Figura III.12. Baño de ultrasonidos con la carcasa que aloja la membrana sumergida.	120
Figura III.13. Analizador electrocinético SurPASS para la medición del potencial zeta de la membrana.	121

Figura III.14. Celda de medida del SurPASS conteniendo una membrana tubular.....	122
Figura III.15. Esquema de circulación del electrolito en el SurPASS.	123
Figura III.16. (a) Microscopio de fuerza atómica y (b) sonda NCHV-A para el análisis AFM.....	125
Figura III.17. Equipo para el análisis FESEM.....	127
Figura III.18. Espectrofotómetro UV-Visible y disoluciones de RB5 de distintas concentraciones para la obtención de la curva de calibración.	144
Figura III.19. Curva de calibración del colorante RB5.	145
Figura III.20. Montaje para el acondicionamiento inicial de las membranas.	153
Figura III.21. Representación del DBB en un cubo virtual.	179
Figura III.22. Ejemplo de un correcto resultado de la rutina Flow check.	185
CAPÍTULO IV. RESULTADOS. ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN	193
Figura IV.1. Ensayos de permeabilidad de las membranas de UF INSIDE CéRAM™.....	195
Figura IV.2. Ensayos de permeabilidad de las membranas de UF INSIDE CéRAM™ Daisy.....	196
Figura IV.3. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 1: 50 mg·L ⁻¹ RB5. VT (a) 1m·s ⁻¹ , (b) 2 m·s ⁻¹ y (c) 3 m·s ⁻¹	199
Figura IV.4. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 2: 100 mg·L ⁻¹ RB5. VT (a) 1m·s ⁻¹ , (b) 2 m·s ⁻¹ y (c) 3 m·s ⁻¹	200
Figura IV.5. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 3: 500 mg·L ⁻¹ RB5. VT (a) 1m·s ⁻¹ , (b) 2 m·s ⁻¹ y (c) 3 m·s ⁻¹	201
Figura IV.6. Flux de permeado estacionario en función de PTM a distintas VT durante la UF de (a) ES 1 (50 mg·L ⁻¹ RB5), (b) ES 2 (100 mg·L ⁻¹ RB5) y (c) ES 3 (500 mg·L ⁻¹ RB5).....	211
Figura IV.7. Influencia de PTM y VT sobre R_{RB5} durante la UF de ES 1: 50 mg·L ⁻¹ . VT (a) 1m·s ⁻¹ , (b) 2 m·s ⁻¹ y (c) 3 m·s ⁻¹	214
Figura IV.8. Influencia de PTM y VT sobre R_{RB5} durante la UF de ES 2: 100 mg·L ⁻¹ . VT (a) 1m·s ⁻¹ , (b) 2 m·s ⁻¹ y (c) 3 m·s ⁻¹	215

Figura IV.9. Influencia de PTM y VT sobre R_{RB5} durante la UF de ES 3: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. VT (a) $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	216
Figura IV.10. Influencia del pH sobre el potencial zeta de la membrana INSIDE CÉRAM™ 150 kDa.	218
Figura IV.11. Influencia del pH sobre R_{RB5}	220
Figura IV.12. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 1 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	230
Figura IV.13. Superficie respuesta estimada para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 1 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	234
Figura IV.14. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	236
Figura IV.15. Superficie respuesta estimada para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	238
Figura IV.16. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 3 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	240
Figura IV.17. Superficie respuesta estimada para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 3 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	242
Figura IV.18. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre J_p . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 5: RB5+2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 6: RB5+4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl).	246
Figura IV.19. Influencia de PTM sobre J_p estacionario para los distintos efluentes. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 5: RB5+2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 6: RB5+4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl).	250
Figura IV.20. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{RB5} . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 5: RB5+2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 6: RB5+4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl).	252
Figura IV.21. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{NaCl} . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 5: RB5+2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 6: RB5+4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl).	256
Figura IV.22. Rechazo de NaCl durante la UF de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl a distinta PTM.	257
Figura IV.23. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre J_p . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 7: $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 8: $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 9: $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC).	263

Figura IV.24. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre Jp. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300 mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L⁻¹ CMC)..... 271

Figura IV.25. Rf durante la UF de ES 2, 8 y 11 comparada con la suma de la contribución individual de los contaminantes. (ES 2: 100 mg·L⁻¹ RB5, ES 8: 300 mg·L⁻¹ CMC, ES 11: 100 mg·L⁻¹ RB5 + 300 mg·L⁻¹ CMC). 277

Figura IV.26. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre R_{RB5}. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300 mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L⁻¹ CMC)..... 279

Figura IV.27. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre Jp. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 13: RB5+CMC+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 14: RB5+CMC+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 g·L⁻¹ NaCl). 287

Figura IV.28. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{RB5}. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 13: RB5+CMC+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 14: RB5+CMC+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 g·L⁻¹ NaCl). 291

Figura IV.29. Influencia de PTM sobre Jp durante la UF de ES 16 (1500 mg·L⁻¹ almidón). 298

Figura IV.30. Influencia de PTM sobre Jp durante la UF de ES 17 (100 mg·L⁻¹ RB5 + 2.5 g·L⁻¹ NaCl + 300 mg·L⁻¹ CMC + 1500 mg·L⁻¹ almidón). 306

Figura IV.31. Influencia de PTM sobre R_{RB5} durante la UF de ES 17 (100 mg·L⁻¹ RB5 + 2.5 g·L⁻¹ NaCl + 300 mg·L⁻¹ CMC + 1500 mg·L⁻¹ almidón). 308

Figura IV.32. Influencia de la temperatura sobre Jp durante la UF de ES 17 (100 mg·L⁻¹ RB5 + 2.5 g·L⁻¹ NaCl + 300 mg·L⁻¹ CMC + 1500 mg·L⁻¹ almidón). 312

Figura IV.33. Gráfico de Arrhenius del efecto de la temperatura sobre Jp. 314

Figura IV.34. Influencia de la temperatura sobre R_{RB5} durante la UF de ES 17 (100 mg·L⁻¹ RB5 + 2.5 g·L⁻¹ NaCl + 300 mg·L⁻¹ CMC + 1500 mg·L⁻¹ almidón). 315

Figura IV.35. Influencia del pH sobre Jp..... 319

Figura IV.36. Influencia del pH sobre R_{RB5}..... 321

Figura IV.37. Influencia de PTM y MWCO sobre flux relativo durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 10: RB5+150mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L⁻¹ CMC)..... 326

Figura IV.38. Influencia de PTM y MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 10: RB5+150mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L⁻¹ CMC). 333

Figura IV.39. Influencia de MWCO sobre flux relativo durante la UF de distintos efluentes. (a) 150 kDa, (b) 1 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón)..... 336

Figura IV.40. Influencia de MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de distintos efluentes. (a) 150 kDa, (b) 1 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón). ... 342

Figura IV.41. Influencia de MWCO sobre flux relativo durante la UF de ES 18. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5). 345

Figura IV.42. Influencia de MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de ES 18 (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5). 349

Figura IV.43. Muestra de efluente textil sintético antes y después de la UF con la membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa. 352

Figura IV.44. Flux relativo durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO. 354

Figura IV.45. Rechazo de color (525 nm) durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO. 358

Figura IV.46. Muestra de efluente textil real antes y después de la UF con la membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa. 360

Figura IV.47. Evolución de J_p durante los seis ciclos del ensayo de UF de larga duración con efluente textil real. 362

Figura IV.48. Comparación entre resultados experimentales del ES 18 y las predicciones de los modelos de (a) Hermia bloqueo completo de poros (b) Hermia bloqueo intermedio de poros (c) Hermia bloqueo estándar de poros (d) Hermia formación de torta (e) Mallubhotla-Belfort y (f) Cho. 367

Figura IV.49. Comparación entre resultados experimentales del efluente textil real y las predicciones de los modelos de (a) Hermia bloqueo completo de poros (b) Hermia bloqueo intermedio de poros (c) Hermia bloqueo estándar de poros (d) Hermia formación de torta (e) Mallubhotla-Belfort y (f) Cho. 373

CAPÍTULO V. RESULTADOS. ENSAYOS DE NANOFILTRACIÓN 383

Figura V.1. Ensayos de permeabilidad de las membranas de NF Inopor 450® e Inopor 600® 386

Figura V.2. Evolución del flux relativo durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón)..... 388

Figura V.3. Evolución de R_{RB5} durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón)..... 393

Figura V.4. Influencia del pH sobre R_{RB5} (Inopor 450®)..... 394

Figura V.5. Evolución del flux relativo durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón)..... 400

Figura V.6. Evolución de R_{RB5} durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón)..... 402

Figura V.7. Influencia del pH sobre R_{RB5} (Inopor 600®)..... 403

CAPÍTULO VI. RESULTADOS. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS 411

Figura VI.1. Ensayo de UF para el estudio del ensuciamiento y la limpieza de la membrana. 415

Figura VI.2. Ensayos de permeabilidad antes del ensuciamiento y tras distintas etapas de limpieza. 418

Figura VI.3. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras el ensuciamiento. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x..... 422

Figura VI.4. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras el aclarado. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x..... 423

Figura VI.5. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras etapa de limpieza NaOH. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x..... 424

Figura VI.6. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras etapa de limpieza NaClO. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x. 425

Figura VI.7. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras el ensuciamiento. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x..... 428

Figura VI.8. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras el aclarado. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x..... 429

Figura VI.9. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras la etapa de limpieza NaOH. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.	430
Figura VI.10. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras la etapa de limpieza NaClO. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.	431
Figura VI.11. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras el ensuciamiento.....	433
Figura VI.12. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras el aclarado.....	433
Figura VI.13. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras la etapa de limpieza NaOH.	434
Figura VI.14. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras la etapa de limpieza NaClO.....	434
Figura VI.15. Índice de rechazo de colorante durante la etapa de ensuciamiento del primer y último experimento realizado.....	440
Figura VI.16. Evolución del flux de permeado durante las etapas de flux de agua inicial, ensuciamiento, aclarado y flux de agua tras el ensuciamiento (cuatro repeticiones).....	441
Figura VI.17. Eficiencia de limpieza utilizando diferente PTM y modo de frecuencia de US durante la etapa de limpieza.	444
Figura VI.18. Diagrama de Pareto estandarizado del análisis de la EFL.	450
Figura VI.19. Gráfico de efectos principales del análisis de la eficiencia de limpieza. (a) VT $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, nivel de potencia 70% (b) PTM 1.5 bar, nivel de potencia 70% (c) VT $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, PTM 1.5 bar.	452
Figura VI.20. Superficie respuesta del efecto de (a) PTM y VT (b) VT y nivel de potencia y (c) PTM y nivel de potencia sobre la eficiencia de limpieza.....	457
Figura VI.21. Densidad de flujo de permeado durante las distintas etapas del ensayo realizado utilizando las condiciones de operación óptimas en la etapa de limpieza.	459

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el estudio de la etapa de ultrafiltración mediante membranas cerámicas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, como etapa previa a la nanofiltración, con vías a su reutilización. En concreto se ha profundizado en el ensuciamiento de las membranas bajo distintas condiciones de operación (presión transmembranal, velocidad tangencial, composición del alimento, pH, temperatura y umbral de corte molecular de las membranas). Para ello se han utilizado efluentes sintéticos de distinta complejidad, simulando los efluentes reales. De este modo se facilita el estudio de los mecanismos de ensuciamiento implicados, así como de las interacciones existentes entre los distintos componentes entre sí y con las membranas.

En el estudio se ha comprobado que ciertas condiciones de operación (PTM, MWCO, concentración de materia orgánica y de sal elevados, así como VT bajas) favorecen el ensuciamiento de las membranas y disminuyen el rechazo de solutos. También otros parámetros como la temperatura o el pH influyen notablemente en el comportamiento de la membrana. Sin embargo, se ha observado que no sólo las condiciones de operación afectan al rendimiento del proceso, sino que también las interacciones electroestáticas soluto-soluto y membrana-soluto juegan un papel importante en cuanto al ensuciamiento y la selectividad de las membranas. Mediante el proceso de UF se consigue una importante reducción de la DQO, una moderada reducción de color y una retención de sal insignificante, obteniéndose un permeado que debe someterse a un tratamiento posterior de NF u OI, dependiendo de la calidad requerida, para su posible reutilización.

El estudio se ha completado evaluando la etapa de nanofiltración para el tratamiento directo de varios efluentes sintéticos de diversa complejidad mediante dos tipos de membranas cerámicas, de distinto material y MWCO, observando que tanto el tamaño de poro como el material influyen en su comportamiento. En dicha etapa se obtiene, con la membrana de menor MWCO, un permeado libre de color y materia orgánica y rico en sal, apto para su reutilización en los procesos textiles.

Por otra parte se ha desarrollado y validado, mediante medidas de flujo y análisis microscópico, el protocolo de limpieza química para la recuperación de la permeabilidad inicial de las membranas estudiadas tras el ensuciamiento. Además, mediante un estudio estadístico se han optimizado las condiciones de operación de un proceso de limpieza físico que implica el uso de ultrasonidos.

RESUM

En la present Tesi Doctoral s'ha dut a terme l'estudi de l'etapa d'ultrafiltració mitjançant membranes ceràmiques per al tractament d'aigües residuals de la indústria tèxtil, com a etapa prèvia a la nanofiltració, amb vies a la seua reutilització. En concret, s'ha aprofundit en l'embrutiment de les membranes sota diferents condicions d'operació: pressió transmembranal (PTM), velocitat transversal (VT), composició de l'aliment, pH, temperatura i llindar de tall molecular de les membranes (MWCO). Per a això, s'han emprat efluents sintètics de complexitat diversa, simulant els efluents reals. D'aquesta manera es facilita l'estudi dels mecanismes d'embrutiment implicats, així com de les interaccions existents entre els diferents components entre si i amb les membranes.

En l'estudi s'ha comprovat que certes condicions d'operació (PTM, MWCO, concentració de matèria orgànica i de sal elevats, així com VT baixes) afavoreixen l'embrutiment de les membranes i disminueixen el rebuig de soluts. També altres paràmetres com la temperatura o el pH influeixen notablement en el comportament de la membrana. Tot i això, s'ha observat que no només les condicions d'operació afecten el rendiment del procés, sinó que també les interaccions electrostàtiques solut-solut i membrana-solut, tenen un paper important pel que fa a l'embrutiment i la selectivitat de les membranes. Mitjançant el procés d'UF s'aconsegueix una important reducció de la DQO, una moderada reducció del color i una retenció de sal insignificant, obtenint-se un permeat que s'ha de sotmetre a un tractament posterior de NF o OI, depenent de la qualitat requerida, per a la seua possible reutilització.

L'estudi s'ha completat avaluant l'etapa de nanofiltració per al tractament directe d'efluents sintètics de diversa complexitat mitjançant dos tipus de

membranes ceràmiques, de diferent material i MWCO, observant que tant la mida del porus de la membrana com el seu material influeixen en el seu comportament. En aquesta etapa s'obté, amb la membrana de menor MWCO, un permeat lliure de color i matèria orgànica i ric en sal, apte per a la seua reutilització en els processos tèxtils.

D'altra banda s'ha desenvolupat i validat, mitjançant mesures de flux i anàlisi microscòpica, el protocol de neteja química per a la recuperació de la permeabilitat inicial de les membranes estudiades després de l'embrutiment. A més, mitjançant un estudi estadístic s'han optimitzat les condicions d'operació d'un procés de neteja físic que implica l'ús de ultrasons.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis studies the ultrafiltration process by utilizing ceramic membranes for the treatment of wastewaters from textile industry, as a stage prior to nanofiltration process, aiming at its reuse. In particular, the study has focused on membrane fouling under different operating conditions: transmembrane pressure (PTM), cross-flow velocity (VT), feed composition, pH, temperature and molecular weight cut off of the membranes. To that end, synthetic effluents of different complexity simulating real effluents have been used. In this way, it becomes easier to study the fouling mechanisms involved and the interactions existing between solutes and with the membranes.

In this study, it has been verified that certain operating conditions (high PTM, MWCO, organic matter and salt concentration, as well as low VT) enhance membrane fouling and decrease the rejection of solutes. Similarly, other parameters such as temperature or pH significantly affect membrane performance. However, it has been observed that not only do operating conditions influence the effectivity of the process, but also electrostatic interactions solute-solute and membrane-solute play an important role regarding membrane fouling and selectivity. In the UF stage, COD is notably reduced, color is fairly removed and salt rejection is negligible. The obtained permeate must be subjected to a subsequent NF or RO treatment, depending on the quality required, before its reuse in the textile process.

The study has been supplemented with the assessment of a nanofiltration stage for the direct treatment of several synthetic effluents by means of two ceramic membranes with different MWCO and material. It has been observed that membrane performance is influenced by both the pore size and the material. At this stage, a colorless permeate stream, free of organic matter and

rich in salt is obtained with the lower MWCO membrane. This permeate is suitable for its reuse in the textile process.

In addition, a cleaning protocol for the recovery of the initial membrane permeability after fouling has been developed and validated by means of flux measurements and microscopy analyses. Furthermore, the operating conditions of a mechanical cleaning procedure involving the use of ultrasound have been optimized through a statistical study.

PREFACIO

El presente trabajo de investigación, centrado en el estudio del ensuciamiento de membranas cerámicas de ultrafiltración durante el tratamiento de efluentes de la industria textil se ha llevado a cabo dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universidad Politécnica de Valencia, gracias a la concesión de una beca predoctoral de Formación del Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, referencia AP2009-3509. El trabajo desarrollado se enmarca dentro de un proyecto más amplio de investigación (CTM2009-13048) subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, actual Ministerio de Economía y Competitividad, denominado *Caracterización del ensuciamiento de membranas de ultrafiltración y optimización de ciclos de limpieza para la reutilización de efluentes industriales y corrientes del proceso del sector textil*.

Además, se ha realizado una estancia de tres meses en un centro de investigación extranjero, en concreto el *Laboratory of Membrane Technology and Technical Polymer Chemistry (LMTTPC)* de la *Lappeenranta University of Technology* (Finlandia), con reconocida experiencia en el campo de la caracterización de las membranas y del estudio del ensuciamiento de las mismas, pudiendo de este modo optar a la Mención internacional en el título de Doctor.

Por otra parte, la presente Tesis Doctoral ha dado lugar a una serie de publicaciones en revistas internacionales con un alto índice de impacto y a varias participaciones en distintos congresos de ámbito nacional e

internacional. En el Anexo I se proporcionan los detalles de dichas contribuciones, incluyendo además la primera página de cada uno de los artículos publicados, donde se indica la referencia de la publicación, los autores, el resumen y el DOI.

La Tesis se ha estructurado en ocho capítulos, cuyo contenido se detalla a continuación. En el Capítulo I se realiza una introducción al sector textil, con una breve descripción de los principales procesos que tienen lugar, su impacto ambiental y los posibles tratamientos de sus aguas residuales, incluyendo las tecnologías de membrana. Posteriormente se introducen los aspectos fundamentales de éstas últimas, además de una revisión bibliográfica de algunos estudios centrados en la aplicación de los procesos de membrana al tratamiento de efluentes de la industria textil.

Seguidamente, en el Capítulo II, se expone el objetivo principal, así como los objetivos parciales que permitirán en conjunto la consecución del mismo, junto con el plan de trabajo planteado con el fin de cumplir con todos los objetivos propuestos.

En el Capítulo III se describen detalladamente todos los equipos, materiales y reactivos empleados durante el estudio, así como las técnicas analíticas de caracterización de las corrientes del proceso y de las membranas, junto con la metodología experimental seguida.

En los tres capítulos siguientes, IV, V y VI, se realiza la presentación y discusión de todos los resultados obtenidos durante la fase experimental de la Tesis; en primer lugar en el Capítulo IV se muestran los resultados de los ensayos de ultrafiltración de efluentes textiles sintéticos de diferente composición así como de un efluente textil real, realizados bajo distintas

condiciones de operación mediante membranas de diferente umbral de corte molecular. Al final del capítulo también se incluye la modelización del comportamiento de distintas membranas durante la ultrafiltración de efluentes sintéticos y reales mediante varios modelos empíricos y semi-empíricos. Por otra parte en el Capítulo V se muestran los resultados de los ensayos efectuados con distintas membranas cerámicas de nanofiltración. Finalmente, el Capítulo VI, centrado en el análisis y optimización de los protocolos de limpieza de las membranas ensayadas, incluye por una parte el estudio de caracterización de las membranas de ultrafiltración en planta piloto (mediante medidas de flujo) y la evaluación de la limpieza de las mismas tanto mediante métodos químicos como físicos, en concreto ultrasonidos. Asimismo se presentan los resultados del estudio llevado a cabo para la evaluación del estado de las membranas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Por último, las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo realizado se resumen en el Capítulo VII, mientras que el Capítulo VIII recoge las líneas futuras de investigación a las que puede dar lugar esta Tesis Doctoral.

NOTACIÓN

A	Área efectiva (m^2)
AFM	Microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy)
A_j	Factor de frecuencia
A_{MB}	Constante del modelo de Mallubhotla y Belfort
A_λ	Absorbancia
b_0	Coefficiente constante del modelo estadístico
b_i	Coefficiente lineal del modelo estadístico
b_{ii}	Coefficiente cuadrático del modelo estadístico
b_{ij}	Coefficiente de las interacciones del modelo estadístico
B_{MB}	Constante del modelo de Mallubhotla y Belfort
C	Concentración ($mg \cdot L^{-1}$)
C_0	Número de réplicas del punto central en el DBB
C_A	Concentración de soluto en el alimento ($mg \cdot L^{-1}$)
CA	Acetato de celulosa
CAS	Coefficiente de absorción espectral (m^{-1})
CDF	Coefficiente de descenso de flux
CMC	Carboximetilcelulosa
c_p	Calor específico del agua ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
C_p	Concentración de soluto en el permeado ($mg \cdot L^{-1}$)
d	Paso de luz (m)
d_0	Constante del modelo de Cho
DBB	Diseño Box-Behnken
DBO	Demanda biológica de oxígeno ($mg \cdot L^{-1}$)
D_h	Diámetro hidráulico (m)
DQO	Demanda química de oxígeno ($mg \cdot L^{-1}$)
EFL	Eficiencia de limpieza (%)
E_j	Energía de activación asociada al flujo de permeado ($J \cdot mol^{-1}$)
ES	Efluente sintético

Notación

FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
I_0	Intensidad de luz incidente
I_a	Intensidad de luz absorbida
I_t	Intensidad de luz transmitida
J_p	Flux o densidad de flujo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_{p_0}	Flux o densidad de flujo de permeado inicial ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$J_{p_{med}}$	Flux o densidad de flujo promedio de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_{p_s}	Flux o densidad de flujo de permeado estacionario ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_{p_w}	Flux o densidad de flujo de agua desionizada ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$J_{p_{w0}}$	Flux o densidad de flujo de agua inicial ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$J_{p_{ws}}$	Flux o densidad de flujo de agua de la membrana sucia ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$J_{p_{wt}}$	Flux o densidad de flujo de agua tras el tratamiento con US ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
K	Coefficiente de permeabilidad inicial de la membrana ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
k	Número de factores del DBB
K^*	Coefficiente de permeabilidad de la membrana tras la filtración ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
K'	Coefficiente de permeabilidad de la membrana tras la limpieza ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
K_0	Constante del modelo de Cho
k_1	Constante del modelo de Cho
K_{HTc}	Constante del modelo de bloqueo completo de poros
K_{HTe}	Constante del modelo de bloqueo estándar de poros
K_{HTi}	Constante del modelo de bloqueo intermedio de poros
K_{HTt}	Constante del modelo de formación de torta
l	Longitud del camino a través de la disolución (cm)
LMTTPC	Laboratory of Membrane Technology and Technical Polymer Chemistry
M	Masa (kg)
m_1	Masa del filtro con los sólidos en suspensión (mg)
m_2	Masa del filtro (mg)
MF	Microfiltración

MSR	Metodología de superficie respuesta
MWCO	Umbral de corte molecular (molecular weight cut-off) (Dalton)
n	Número de factores del estudio estadístico
N	Punto correspondiente al final del experimento
N _e	Número de experimentos del DBB
NF	Nanofiltración
n _{HT}	Índice de los modelos de Hermia para flujo tangencial
NOM	Materia orgánica natural
N _p	Número de puntos del área
OI	Ósmosis Inversa
OMR	Optimización de múltiples respuestas
p	Potencia (W)
P	Presión (bar)
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PES	Poliéter sulfona
PSU	Polisulfonas
PTM	Presión transmembranal (bar)
PVA	Polivinil alcohol
QP	Químicamente puro
R	Índice de rechazo o de retención (%)
R _a	Rugosidad promedio o aritmética
RB5	Reactive Black 5
R _{CAS}	Reducción del coeficiente de absorción espectral (%)
Re	Número de Reynolds
Rf	Resistencia del ensuciamiento (m ⁻¹)
Rf _{irr}	Resistencia irreversible (m ⁻¹)
Rf _{rev}	Resistencia reversible (m ⁻¹)
R _g	Constante de los gases ideales (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)

Notación

R_m	Resistencia intrínseca de la membrana (m^{-1})
R_{m_0}	Resistencia inicial de la membrana (m^{-1})
R_{m_s}	Resistencia de la membrana sucia (m^{-1})
R_{m_t}	Resistencia de la membrana tras el tratamiento con US (m^{-1})
R_{NaCl}	Índice de rechazo de sal (%)
R_{org}	Índice de rechazo de materia orgánica (%)
RP	Coefficiente de recuperación de la permeabilidad (%)
R_{RB5}	Índice de rechazo de colorante (%)
R_{SS}	Reducción de sólidos en suspensión (%)
R_t	Resistencia total al flujo de permeado (m^{-1})
$R_{turbidez}$	Reducción de la turbidez (%)
R_{Λ}	Reducción de la conductividad (%)
R^2	Coefficiente de regresión
SDT	Sólidos disueltos totales ($mg \cdot L^{-1}$)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SS	Sólidos en suspensión ($mg \cdot L^{-1}$)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tiempo (s)
t_N	Tiempo del último valor de flux de permeado registrado (s)
U	Potencial de flujo
UF	Ultrafiltración
UNT	Unidades nefelométricas de turbidez
US	Ultrasonidos
V	Volumen (L)
V_{30}	Materia sedimentable ($mL \cdot L^{-1}$)
VT	Velocidad tangencial ($m \cdot s^{-1}$)
$X_{A,i}$	Valor del parámetro i en la corriente de alimento
X_i, X_j	Factores del estudio estadístico
$X_{P,i}$	Valor del parámetro i en la corriente de permeado

Y	Variable respuesta del modelo estadístico
Z_{cp}	Valor en el eje z del plano central
Z_i	Valor en el eje z del punto i
ΔJ	Reducción total del flux de permeado (%)
ΔK	Reducción de la permeabilidad (%)
ΔP	Presión transmembranal (bar)
$\Delta \Pi$	Gradiente de presión osmótica (bar)
ρ	Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ε	Coefficiente de extinción específico ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)
ε_e	Permitividad dieléctrica del electrolito ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$)
ε_0	Permitividad del vacío ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$)
ζ	Potencial zeta (mV)
η	Viscosidad del electrolito ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Λ	Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
κ	Conductividad del electrolito ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
λ	Longitud de onda (nm)
μ	Viscosidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Φ	Diámetro (m)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza en primer lugar una breve introducción al sector textil, focalizando la atención especialmente en el impacto ambiental de los distintos procesos productivos así como en los posibles tratamientos de sus aguas residuales, principal problema ambiental de este sector, entre los que se encuentran las tecnologías de membrana. Posteriormente, se realiza una introducción a los procesos de membrana, incluyendo la descripción de sus características y de los principales problemas asociados. El capítulo finaliza con una revisión de algunos de los estudios relacionados con la aplicación de las tecnologías de membrana en el tratamiento de las aguas residuales textiles, añadiendo las causas que motivan la realización de la presente Tesis.

1. INDUSTRIA TEXTIL

1.1. Principales procesos de la industria textil

Los procesos de la industria textil comprenden todos aquellos que convierten las fibras naturales (algodón, lana, seda, etc.) y sintéticas (viscosa, poliéster, acrílico, etc.) en telas u otros productos. Dentro de este sector industrial se pueden identificar cuatro actividades clave:

- Tratamiento de las materias primas (preparación/producción de fibras o hilos).
- Producción de tejidos (tisaje).
- Preparación y tratamiento de los tejidos (ennoblecimiento textil).
- Confección de productos (prendas, alfombras, etc.) a partir de las telas.

En la Figura I.1 [1] se muestra un esquema correspondiente al proceso productivo general llevado a cabo dentro de la industria textil, incluyendo los cuatro citados subsectores.

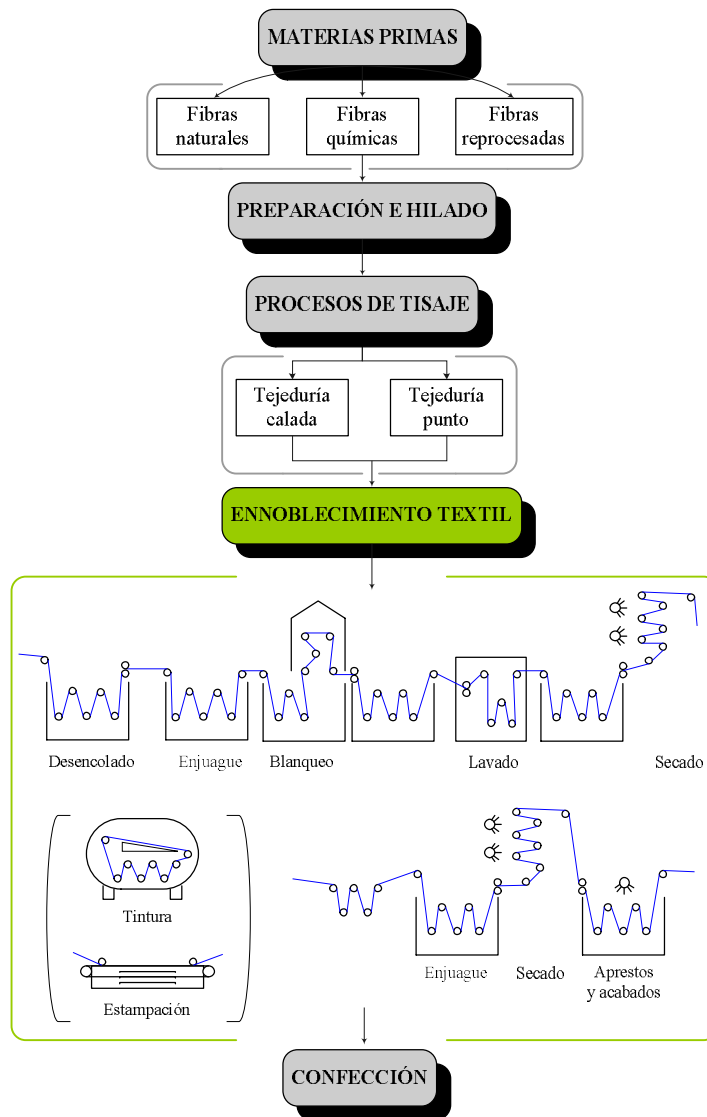


Figura I.1. Esquema productivo del sector textil

Inicialmente, antes de entrar en la cadena de producción de telas, las fibras naturales deben someterse a una limpieza para eliminar las impurezas que contienen, utilizando grandes cantidades de agua caliente, detergentes y otros aditivos. Posteriormente, durante el hilado, las fibras se someten a diversos procesos mecánicos para producir el hilo. En este proceso se utilizan también materias químicas auxiliares, como lubricantes, que permiten un procesado de alta velocidad. En los procesos de tisaje dos o más sistemas de hilo perpendiculares se entrelazan para formar los tejidos. Con el fin de reducir la fricción y por tanto la rotura de los hilos, éstos se someten al encolado, que forma una película de manera que el hilo resulta más deslizante, suave y fuerte. Los encolados naturales, como el almidón y sus derivados (carboximetil celulosa entre otros) siguen siendo los más utilizados. Finalmente, antes de proceder a la confección de los productos finales, los tejidos se someten a toda una serie de procesos, englobados dentro del subsector del ennoblecimiento textil, que se encargan de aportar un valor añadido al producto final. Dichos procesos pueden subdividirse en tres categorías: tratamientos previos, tintura/estampación y acabados o aprestos [2,3].

Los tratamientos previos se producen inmediatamente antes de la aplicación de tintes, ya que preparan la tela para estos procesos. Estos tratamientos incluyen procesos como el desencolado y el desengrasado (para eliminar impurezas y residuos de la producción de fibras y tejidos), el mercerizado (para mejorar la resistencia y la capacidad de absorción de los tintes) o el blanqueo (para destruir impurezas naturales cuando se desea un acabado blanco). Las disoluciones que se utilizan en estas etapas son siempre alcalinas, siendo las más usuales las de NaOH, mezclas de NaOH y Na_2CO_3 y detergentes sintéticos con NaOH, además de agentes oxidantes como el NaClO o el H_2O_2 para el blanqueo.

El teñido se lleva a cabo para añadir color a los tejidos o hilos mediante la inmersión de éstos en el denominado baño de tintura, que contiene una disolución de una sustancia colorante. Los colorantes son generalmente moléculas pequeñas ($300-1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) constituidas por un grupo cromóforo, responsable del color, y un grupo auxocromo, que aumenta la solubilidad de la molécula en agua y favorece su afinidad hacia las fibras. Pueden clasificarse de varias formas, por ejemplo en base a su solubilidad. Los colorantes solubles incluyen a los ácidos, básicos, directos y reactivos, mientras que los insolubles incluyen a los colorantes azoicos, sulfúricos, dispersos y de tina.

Los colorantes reactivos requieren una mención especial puesto que son los más utilizados en la industria textil por sus excelentes propiedades, incluyendo su capacidad de reproducir sombras y la durabilidad del color. Han sido reconocidos como los más adecuados para la tinción de algodón y otras fibras celulósicas; de todas las fibras textiles, el algodón ocupa la primera posición, y más del 50% de su producción se tiñe con colorantes reactivos [4]. Este tipo de colorante es ampliamente utilizado en la industria textil fundamentalmente debido a la habilidad de sus grupos reactivos para unirse a las fibras textiles mediante la formación de enlaces covalentes. Esta característica facilita la interacción con la fibra y reduce el consumo energético. Sin embargo, su bajo nivel de fijación en comparación con otro tipo de colorantes constituye un grave problema medioambiental. Hasta un 50% del colorante acaba en el efluente de las operaciones de tinción reactiva y, en consecuencia, éste se caracteriza por una intensa coloración [5].

Un amplio rango de auxiliares químicos se utiliza además en el proceso de tintura incluyendo álcalis, como Na_2CO_3 o NaOH , para hidrolizar los colorantes, y electrolitos, como NaCl , para suprimir la acumulación de cargas negativas en la tela y potenciar la absorción de los colorantes.

En cuanto a los tratamientos de acabado, constituyen el área más variable en el proceso de producción, existiendo una amplia y creciente variedad de acabados destinados a mejorar las propiedades de la prenda proporcionando ciertas características como resistencia a las arrugas, cualidades hidrófobas, retardantes de llama, bactericidas y fungicidas, etc.

1.2. Impacto medioambiental

Cualquier producto empieza su ciclo vital con la extracción de las materias primas y atraviesa una serie de etapas, como la producción, distribución y uso, antes de acabar el ciclo con la etapa de desecho. Todas estas etapas que atraviesa el producto tienen un impacto en el medio ambiente. Además, cada individuo consume y desecha un elevado número de productos diariamente, por lo que el impacto ambiental aumenta además con el crecimiento de la población. El problema se acentúa al centrarse en un grupo de productos como los textiles, cuya demanda se encuentra en continuo crecimiento. En la última década la producción mundial de fibras se ha incrementado aproximadamente en un 3% p.a. Con el aumento de la población mundial y la creciente riqueza, especialmente en los países desarrollados, el consumo de textiles global per cápita se espera que siga aumentando en el futuro [6]. Debido a su amplio rango de uso, se considera que éstos suponen un impacto ambiental muy significativo en comparación con otro tipo de productos. Desde su estado como materia prima (fibras) hasta su desecho se utiliza un gran número de recursos, los niveles de residuos y emisiones son muy elevados y se emplea una elevada cantidad de energía, tanto para su producción como para su transporte. Todos estos factores suponen impactos locales, regionales y globales en el medio

ambiente, aunque la mayor parte de la huella medioambiental de los textiles se genera durante la producción.

La industria de fabricación textil está reconocida como uno de los sectores industriales más contaminantes, y por tanto medioambientalmente desfavorables, a causa de su contribución al deterioro de los recursos hídricos al emitir al ambiente grandes volúmenes de aguas residuales potencialmente tóxicas y contaminantes [7]. Pese a que las emisiones atmosféricas, la generación de residuos y el consumo energético no deben ser menospreciados, la principal problemática ambiental del sector textil concierne al agua. De hecho, la industria textil utiliza el agua como principal medio para eliminar impurezas, aplicar colorantes y agentes de acabados, generar vapor, etc. Se consumen cerca de 100-200 L de agua por kg de producto textil que posteriormente se vierten como efluente acuoso, puesto que tanto las pérdidas de agua en el producto como el agua evaporada durante las etapas de secado son despreciables. Además de los elevados volúmenes de agua residual generados, la mayor preocupación concierne a la carga química de ésta, debido a la elevada dosificación de productos químicos y auxiliares (hasta 1 kg por kg de textil) durante todo el proceso productivo [8].

El área de mayor interés desde el punto de vista ambiental dentro de la industria textil es el subsector del ennoblecimiento textil, puesto que es en el que se genera mayor cantidad de residuos, especialmente residuos peligrosos [9]. Los principales aspectos ambientales de este subsector son un consumo de agua muy variable (con una media en España de 125 m³/t de producto), consumo de energía en procesos como el secado y el calentamiento de baños de tintura, generación de residuos sólidos (envases de materias primas y reactivos químicos, residuos de limpieza y lodos de depuradoras y baños), emisiones atmosféricas procedentes de procesos de combustión y de procesos en los que se emplean

disolventes, así como la generación de aguas residuales, caracterizadas por un contenido en materia orgánica dos veces superior a los efluentes domésticos. El impacto ambiental y el consumo de agua dependen en gran medida de la materia tratada, el proceso utilizado y el tipo de maquinaria [10].

Muchos de los procesos de este subsector son operaciones químicas húmedas necesarias para preparar, purificar, tintar o acabar el producto. Esto implica la producción de aguas residuales cuya carga contaminante proviene no sólo de la eliminación de las impurezas de las materias primas sino también de los reactivos químicos residuales de las distintas etapas. La demanda de agua es específica del tipo de proceso, material, producto final y los equipos y técnicas utilizadas; sin embargo, es invariablemente elevada, más de 5000 m³ al día en una fábrica de grandes dimensiones. Por consiguiente se generan grandes volúmenes de efluentes extremadamente variables en cuanto a composición y carga contaminante, debido a la gran diversidad de procesos llevados a cabo y a la amplia variedad de auxiliares químicos empleados. Con el fin de ilustrar la complejidad de las aguas residuales textiles y la diversidad de agentes químicos presentes, se muestra en la Figura I.2. un ejemplo de los contaminantes mayoritarios que pueden encontrarse en los efluentes de distintos procesos húmedos de una industria textil del sector del ennoblecimiento basada en el algodón, así como las características de los mismos [11].

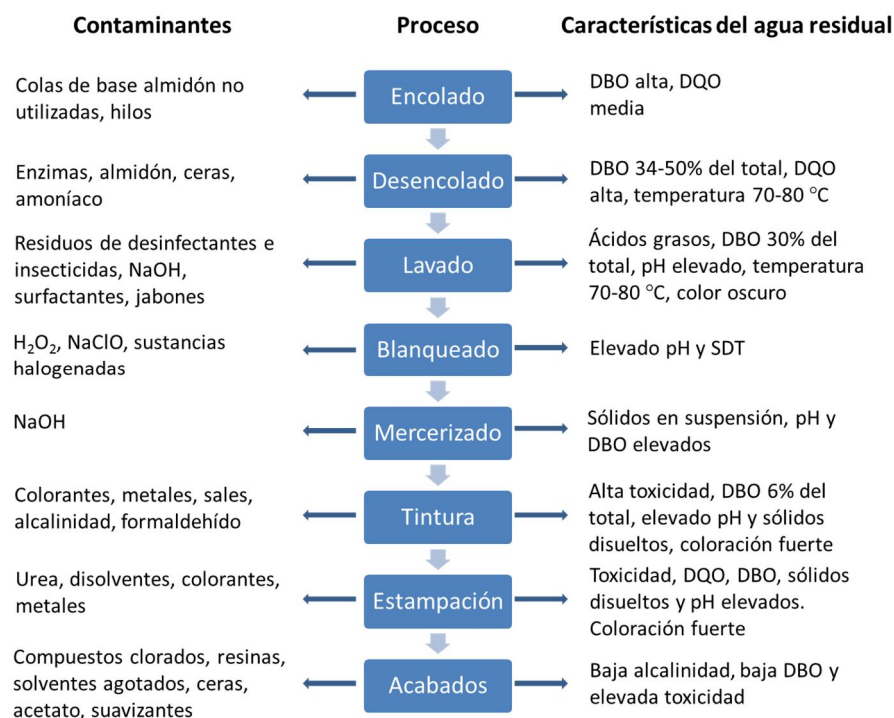


Figura I.2. Contaminantes y características de las aguas residuales de algunos procesos del ennoblecimiento textil.

De este modo, los efluentes textiles contienen contaminantes provenientes de todos los procesos: lubricantes y otros agentes de preparación que se eliminan durante el proceso de lavado y contribuyen al aumento de la carga de DQO (demanda química de oxígeno) y de la toxicidad, detergentes de los lavados, restos del desencolado (almidón, carboximetil celulosa, etc.) que pueden suponer hasta un 70% de la carga de DQO, álcalis del mercerizado y la tintura, sales (esencialmente NaCl y Na₂CO₃), colorantes no fijados, fibras textiles que aumentan la cantidad de sólidos en suspensión etc. [2,4]. Los efluentes textiles, en resumen, se caracterizan por una importante carga de materia orgánica traducida en elevados valores de DQO y DBO (demanda

biológica de oxígeno), altas concentraciones de sales (valores significativos de conductividad) y colorantes (fuerte coloración) así como elevada alcalinidad y temperatura (50 °C – 95 °C) [12]. En la Tabla I.1 se recogen algunas de las principales características de las aguas residuales procedentes de industrias textiles reales estudiadas por diversos autores.

Tabla I.1. Principales características de efluentes textiles reales estudiados por distintos investigadores.

pH	DQO (mg·L ⁻¹)	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	SS (mg·L ⁻¹)	SDT (mg·L ⁻¹)	Color	Turbidez (UNT)	Λ (mS·cm ⁻¹)	Ref.
8.8	470	-	68	-	-	-	7.2	[13]
8 - 10	250 - 8000	50 - 550	100 - 700	5000 - 10000	Fuerte	-	-	[14]
7.29 ±0.07	1560	-	36.05 ±1	-	1.485 ^a	66.75 ±6.8	-	[15]
6.5 - 8.5	550 - 1000	-	100- 400	-	7.5 - 25.5 ^b	15 - 200	3.5 - 7.5	[16]
8.8 - 9.4	595 ±131	379 ±110	276 ±76	-	-	-	-	[17]
12 - 14	1500 - 2000	-	-	-	Azul oscuro	-	6 - 7.5	[18]
7.8	810 ±50.4	188 ±15.2	64 ±8.5	-	0.15 ^c	-	-	[19]
7.86	340	210	300	-	>200 ^d	130	3.12	[20]
9.3	3900	-	-	-	-	240	11.31	[21]
8.32 - 9.5	278 - 736	137	85 - 354	1715 - 6106	-	-	-	[22]

^a Índice de color, cm⁻¹

^b Integral de la curva de absorbancia en todo el rango de espectro visible (400-800 nm)

^c A 669 nm

^d Pt-Co

Como se ha comentado previamente, una de las características principales del sector de la industria textil es su complejidad, tanto por la diversidad de productos finales como por la gran variedad de procesos implicados. Una de las consecuencias de esta complejidad es la variación en la composición de los efluentes generados, que se refleja en los amplios rangos de valores de los distintos parámetros contemplados en la caracterización de las aguas residuales, mostrados en la Tabla I.1.

Los efluentes procedentes de los baños de tintura requieren una consideración especial puesto que son los más problemáticos dentro de las aguas residuales textiles por varias razones. Por una parte constituyen volúmenes muy elevados (en torno a 100-150 L por kg de producto textil de media para las operaciones de teñido y aclarado); además no son fácilmente biodegradables, por lo que los tratamientos convencionales generalmente sólo eliminan un 20-30% del color asociado a los colorantes sintéticos y por último, requieren eliminación del color por debajo de niveles muy restrictivos antes del vertido [3].

Según el tipo de colorante y el método de aplicación utilizados, la fórmula de los baños de tintura varía, incluyendo diferentes auxiliares químicos (dispersantes, sales, agentes espesantes, etc.). De cualquier manera, todos ellos son descargados en las aguas residuales, puesto que no son absorbidos ni fijados por las fibras. Estos aditivos no son tóxicos pero son poco biodegradables, por lo que la DQO de las aguas residuales es elevada, con una alta proporción DQO/DBO. Además, los baños de tintura agotados, los baños de tintura residuales y el agua de las operaciones de lavado contienen siempre colorante no fijado, que afecta de diversas maneras al medio receptor. En la Tabla I.2 se recogen, a modo de ejemplo, datos de los rangos de valores de emisión de aguas residuales procedentes de distintas plantas dedicadas a procesos de tintura y acabados [2].

Tabla 1.2. Características de los efluentes de los subsectores de tintura y acabados.

Parámetro	Tintura de fibras e hilados	Tintura y acabados de tejidos en lana y algodón
pH	10-12	6-12
DOO (mg·L ⁻¹)	500-1200	300-2800
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	150-400	200-900
SS (mg·L ⁻¹)	50-100	50-150
Conductividad (μS·cm ⁻¹)	3000-6000	500-9600
Color (mg Pt-Co-l)	300-1000	500-3000
Ecotoxicidad (equitox·m ⁻³)	3-10	4-25

Muchos de los agentes químicos empleados en la industria textil son considerados tóxicos y peligrosos. La descarga de estas sustancias en el medio ambiente puede causar serios perjuicios a la salud y al bienestar de una comunidad expuesta o al ecosistema afectado. El vertido inapropiado de estos efluentes en ecosistemas acuáticos provoca, además de un impacto visual antiestético, la reducción de la penetración de la luz solar debido a la fuerte coloración que los caracteriza. Esto altera la actividad biológica, disminuyendo la fotosíntesis y la concentración de oxígeno disuelto, interfiriendo además en el crecimiento de las bacterias encargadas de degradar biológicamente las impurezas presentes en el agua. Por otra parte se produce un aumento de la DOO y la DBO, además de la reducción de la calidad del agua. La presencia de metales pesados, compuestos halogenados y otras sustancias de elevada toxicidad, como los colorantes, cuyos metabolitos han sido reconocidos como carcinógenos y mutagénicos, supone una amenaza para las poblaciones acuáticas y la salud pública. Además, la estructura química de los colorantes

varía enormemente y muchos de ellos poseen complicadas estructuras aromáticas resistentes a la degradación en procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales por su estabilidad frente a la luz del sol, agentes oxidantes y microorganismos [5,23,24].

La legislación española en materia de vertidos desarrolla diferentes textos legales según el destino del vertido. De esta forma existe una normativa concreta para los vertidos directos e indirectos a cauce público (ríos, lagos y lagunas, etc.), otra normativa específica para los vertidos al mar y distintas normativas de ámbito local para regular el vertido a sistemas de tratamiento de aguas residuales. Los límites de vertido establecidos en la correspondiente autorización de vertido a cauce público hidráulico se pueden consultar en el Reglamento de Dominio Público Hidráulico del Real Decreto 849/1986 (ver tabla en el Anexo II).

Por otra parte, en el municipio de Valencia la regulación de vertidos de aguas residuales no domésticas se realiza a través de la Ordenanza de Saneamiento (BOP162, 1995) que establece, entre otros, las condiciones de los vertidos a la red de saneamiento municipal, quedando su autorización supeditada al cumplimiento de los estándares establecidos en la ordenanza (ver la tabla de los límites de vertido en el Anexo II).

A la vista del elevado impacto ambiental que suponen los efluentes procedentes de la industria textil, resulta evidente la necesidad de este sector de tratamientos efectivos y económicamente eficientes para poder cumplir con los límites de vertido impuestos por la legislación, cada vez más restrictivos. Es necesario poner en práctica estrategias para la gestión de las aguas residuales con el fin de reducir el impacto ambiental de su excesivo consumo de agua además de colorantes y otros agentes auxiliares. Las cada vez más restrictivas

leyes medioambientales junto con la crisis económica y la disminución de los recursos hídricos están forzando al sector textil a desarrollar estrategias integradas de gestión de sus aguas residuales que impliquen el reciclaje, no sólo del agua sino también de los productos químicos consumibles.

1.3. Tratamiento de los efluentes textiles

Diferentes procesos han sido objeto de un gran número de estudios para el tratamiento de efluentes de la industria textil, incluyendo tratamientos biológicos [25,26], adsorción en carbón activo [27] u otros adsorbentes [28,29], tratamientos físico-químicos de coagulación-floculación [30] y otras tecnologías no convencionales como la electrocoagulación [31] o los procesos de oxidación avanzada [32]. En cuanto a los tratamientos biológicos, pese a ser la opción convencional de tratamiento de aguas residuales, los efluentes textiles en concreto presentan dificultades para estos sistemas (aerobios y anaerobios), asociados tanto a la presencia de agentes de tintura y subproductos que dificultan la acción de los microorganismos como a la variabilidad en cuanto a flujo y composición de las diferentes corrientes del proceso. Por otra parte, los tratamientos de coagulación suelen ser eficaces en la eliminación de colorantes insolubles, pero no así de los solubles, como los colorantes reactivos. Los adsorbentes en general tienen baja capacidad, por lo que se necesitan grandes cantidades de material, y otras técnicas como la oxidación avanzada, aunque eficaces, suponen un gasto elevado además de generar algunos subproductos altamente tóxicos [3,33].

Una alternativa a estos tratamientos que en los últimos años está adquiriendo un gran interés, son los procesos de membranas. Estas tecnologías presentan grandes ventajas, que se comentarán más adelante en apartados

siguientes. Cabe sin embargo mencionar en este punto una de las más importantes, que es la posibilidad que ofrecen para el reciclaje y la reutilización de agua, representando una solución al problema del grave impacto ambiental que supone el vertido de los efluentes de la industria textil por sus características previamente comentadas.

Conviene diferenciar estos dos términos de reutilización y reciclaje. En el primer caso, las aguas depuradas se utilizan en aplicaciones distintas a las que habían tenido antes de su tratamiento, normalmente para operaciones de lavado y enjuague del propio proceso, donde la calidad requerida es menor. Sin embargo, cuando tras su tratamiento se utilizan en las mismas o similares aplicaciones del proceso, se utiliza el concepto de reciclaje. Los límites que deben cumplir las aguas depuradas para su reutilización o reciclaje en alguno de los procesos textiles dependen de en cuál de ellos desee emplearse, además del tipo de tejidos producidos y de materias primas implicadas en el proceso. En este sentido cabe destacar que etapas como la tintura son muy sensibles a la calidad del agua utilizada, puesto que la presencia significativa de sólidos en suspensión, turbidez o conductividad puede generar manchas y desigualdad en la tintura final. En la Tabla I.3. se muestra un ejemplo de los criterios que se deben cumplir para poder reutilizar el agua depurada en el proceso de aclarado de una fábrica dedicada a la tintura y la estampación [34].

Actualmente las tecnologías de membrana están reconocidas como los métodos más prometedores para la reutilización y reciclaje de las aguas residuales textiles [35,36]. Estos procesos han demostrado su capacidad para recuperar productos de valor añadido (colorantes y agentes auxiliares), reducir el volumen total y la carga contaminante de los efluentes, así como minimizar la cantidad de agua utilizada mediante su reutilización en procesos de producción como el aclarado o la tintura [34,37,38].

Tabla I.3. Criterios de reutilización del agua en el proceso de aclarado.

Parámetro	Criterio de reutilización
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	<2.5
pH	6 - 8
Color	0
Turbidez (UNT)	1
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25
SS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0
SDT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<1250
Dureza ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCO_3)	10

Otros tratamientos convencionales pueden ser capaces de disminuir la contaminación del agua por debajo de los límites establecidos por la legislación para su vertido, sin embargo la calidad del agua obtenida no es adecuada para su reutilización en los procesos textiles. Por el contrario, los procesos de membranas son totalmente viables para la reutilización de las aguas residuales textiles por su excelente eliminación de colorantes, macromoléculas e iones disueltos, combinada con su relativamente fácil y económica operación [39]. Las tecnologías de membrana constituyen por tanto uno de los tratamientos más prometedores de entre todos los candidatos posibles, teniendo en cuenta además que la calidad del agua tratada es prácticamente independiente de la calidad del agua alimento.

Identificar las técnicas adecuadas para la reducción de la contaminación o el reciclaje de agua de los efluentes textiles, que combinan corrientes de distintas operaciones individuales resulta complicado debido a la variación en

la composición química de los mismos. Para resultar efectivos, los tratamientos deberían aplicarse a efluentes de procesos individuales en lugar de a los vertidos combinados. Además, el creciente coste del agua y su elevado consumo hacen necesaria la implantación de un proceso de tratamiento integrado en el circuito del agua, más que un tratamiento posterior. En este aspecto las tecnologías de membrana ofrecen potenciales aplicaciones. La recuperación y reutilización de los efluentes resulta viable, o cuanto menos más efectivo, únicamente para las corrientes de aguas residuales procedentes de operaciones individuales, donde la variabilidad de composición es más reducida y/o en casos en los que o los límites permitidos de vertido son rigurosos (o los costes de vertido elevados) o el efluente a tratar tiene algún valor añadido. Ambos criterios pueden aplicarse a las corrientes residuales de los procesos de tintura, donde existe la posibilidad de recuperar productos químicos (colorantes, sales, etc.) y reciclar las aguas residuales tratadas [40].

Según datos del Ministerio de Medio Ambiente, los principales beneficios medioambientales de la aplicación de las tecnologías de membrana al tratamiento de los efluentes textiles son la reducción del consumo del agua y de la emisión de aguas residuales en un 60%, la reducción de la carga contaminante de las aguas residuales y la posible reducción del consumo de reactivos, por la recuperación y reutilización de los mismos [2].

2. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

2.1. Introducción a los procesos de membrana

La palabra membrana tiene distintos significados según el área de interés; sin embargo, en relación con los procesos de separación, concentración o purificación, una membrana puede definirse esencialmente como una barrera que separa dos fases y que es capaz de restringir o favorecer el transporte de uno o varios componentes de las mismas en manera selectiva. El proceso de separación tiene lugar debido a la existencia de una fuerza impulsora [41].

A diferencia de la filtración convencional, en los procesos de separación con membranas que operan en modo de filtración tangencial, la corriente de alimento, que es la disolución a tratar, fluye paralela (tangencial) a la superficie de filtración de la membrana y genera dos corrientes de salida: por una parte el llamado permeado, que es la parte del alimento que atraviesa la membrana, y por otra el rechazo, que es la corriente que no ha atravesado la membrana y contiene los solutos rechazados por ésta (ver Figura 1.3). Este modo de operación tiene la ventaja de mantener una velocidad elevada de filtración comparada con el modo de filtración directa de los filtros convencionales puesto que el flujo tangencial de la corriente de alimento, que crea turbulencias, barre continuamente las partículas que de lo contrario formarían una capa depositada en la superficie de la membrana, dificultando el transporte de materia a través de ésta.

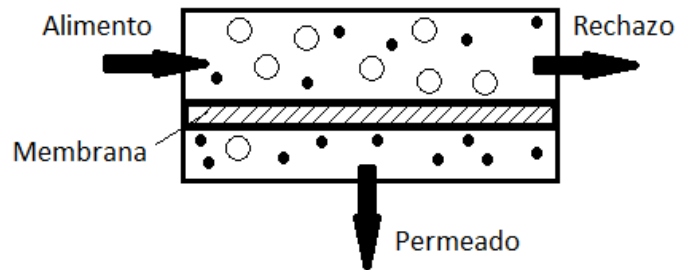


Figura I.3. Esquema de funcionamiento de una membrana.

Actualmente los procesos de membrana tienen un alto impacto industrial, con un mercado en constante crecimiento. Se utilizan en un amplio rango de procesos de separación y están consideradas entre las Mejores Técnicas Disponibles en las recomendaciones medioambientales de la Unión Europea por presentar una serie de ventajas respecto a otros procesos de separación:

- Elevada selectividad y muy pocos subproductos no deseados, puesto que prácticamente no requieren aditivos.
- Bajo consumo energético en comparación con los procesos convencionales puesto que no implican cambio de fase.
- Simplicidad de operación.
- Posibilidad de adaptar las propiedades de la membrana para cada separación específica.
- Bajo coste.
- Fácilmente combinables con otros procesos de separación (procesos híbridos).
- Posibilidad de operación en continuo.
- Modulables.
- Escalado sencillo.

Dependiendo del objetivo perseguido, las membranas pueden emplearse para eliminar contaminantes con el fin de reciclar o verter el agua depurada o bien para concentrar o recuperar compuestos de valor añadido mientras el resto pasa a través de la membrana. Ambas finalidades poseen gran importancia puesto que cubren los dos objetivos principales de la mayoría de las industrias: reutilización del agua y recuperación de materias primas o subproductos [42].

2.2. Clasificación de los procesos de membrana

Como se ha comentado anteriormente, para que tenga lugar la separación en los procesos de membrana es necesaria la existencia de una fuerza impulsora, es decir, una diferencia de magnitud física o química entre ambos lados de la membrana capaz de originar un flujo de los componentes. En la Tabla I.4 se muestra la clasificación de los procesos de membrana según la fuerza impulsora. A partir de este punto, la atención se focalizará en los procesos de membrana en los cuales el gradiente de presión es la fuerza impulsora, que como se observa en la Tabla I.4 son la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Todos estos procesos se utilizan para la separación de líquidos y su clasificación se basa en el tamaño de los solutos que son capaces de separar, como se observa en la Figura I.4.

Tabla I.4. Clasificación de los procesos de membrana según la fuerza impulsora.

Proceso	Fuerza impulsora
Microfiltración	Presión
Ultrafiltración	Presión
Nanofiltración	Presión
Ósmosis Inversa	Presión
Dialísis	Concentración
Electrodialísis	Potencial eléctrico
Permeación de gases	Actividad (presión parcial)
Pervaporación	Actividad (presión parcial)

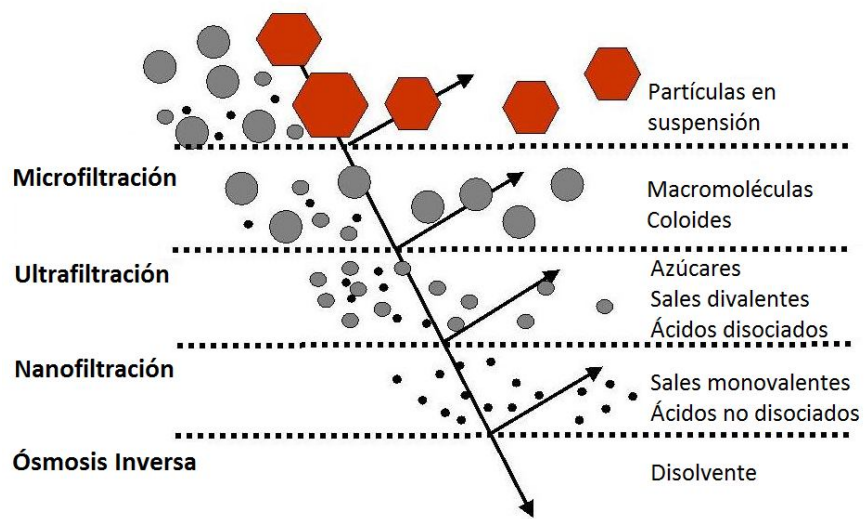


Figura I.4. Clasificación de los procesos de membrana gobernados por la presión.

En estos procesos la fuerza impulsora es la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado, denominada presión transmembranal (PTM). En los sistemas de flujo tangencial, la PTM se determina como la media de la presión de entrada y salida al módulo de membrana, menos la presión del permeado, que suele ser la atmosférica [43].

A medida que el tamaño de poro disminuye, aumenta la resistencia de las membranas a la transferencia de materia, por lo que la presión aplicada (fuerza impulsora) debe ser mayor para forzar el paso del disolvente a través de la membrana. La MF y la UF pueden considerarse procesos de baja presión, mientras que la NF y la OI son procesos de alta presión. Atendiendo al tipo de membrana utilizada, la presión transmembranal está comprendida entre 0.1 y 70 bar, aunque en algunos casos puede llegar a alcanzar los 120 bar.

La microfiltración se utiliza para la eliminación de partículas en el rango de 0.05-10 μm , utilizando membranas porosas con un tamaño de poro dentro de ese mismo rango. Las partículas son retenidas en base a sus dimensiones (forma y tamaño), es decir, según el mecanismo de cribado. Este tipo de membranas tienen gran aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica, especialmente en las etapas de clarificación (de zumo, vino y cerveza) y esterilización (de bebidas y fármacos). También suelen utilizarse para la producción de agua ultrapura para la industria electrónica y como pretratamiento de membranas de NF y OI en la producción de agua potable.

En la ultrafiltración se retienen moléculas relativamente grandes, del rango de 2-100 nm, como proteínas, polímeros, coloides y emulsiones. Pequeñas moléculas como sales y solutos orgánicos de bajo peso molecular normalmente atraviesan libremente la membrana. Al igual que en la microfiltración, la separación se basa en el mecanismo de cribado. Sin

embargo, mientras que a las membranas de microfiltración se les asigna un tamaño de poro característico, cuyo valor depende del método de medida, las membranas de ultrafiltración se clasifican normalmente en base al tamaño de la molécula más pequeña que pueden rechazar. Esta característica se expresa normalmente como el umbral de corte molecular (MWCO por sus siglas en inglés), en daltons ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Resulta imposible determinar una relación precisa entre el MWCO y el tamaño de poro, puesto que ésta depende obviamente de la naturaleza química y física de la molécula de soluto. Como principales aplicaciones de la ultrafiltración se encuentran las etapas de concentración y de purificación en las industrias lácteas y alimentarias (recuperación de proteínas, producción de almidón, procesado del suero, etc.). La ultrafiltración tiene aplicaciones además en la industria metalúrgica, textil, papelera y en el tratamiento de aguas, entre otras.

La nanofiltración es un proceso de membrana en un rango de tamaño entre la UF y la OI, que se utiliza para la retención de moléculas orgánicas de bajo peso molecular (200-1000 Da) e iones multivalentes, como sulfatos. Los mecanismos de separación en este tipo de membranas se basan no sólo en el tamaño de las partículas sino también en su carga o en una combinación de ambos. Los procesos de NF se utilizan principalmente para la eliminación de pequeñas moléculas como proteínas, antibióticos, colorantes e insecticidas, en la recuperación de disolventes y el tratamiento de aguas.

En cuanto a la ósmosis inversa, permite eliminar sales inorgánicas y pequeñas moléculas orgánicas. En este caso no existen poros "reales", sino que se utilizan membranas no porosas, permeables al disolvente, pero impermeables a las sales y el comportamiento de las membranas viene determinado por mecanismos distintos del cribado, como el mecanismo de disolución/difusión. La principal aplicación de estos procesos es la

desalinización de aguas salobres y agua de mar. También se utilizan membranas de OI para la concentración de zumos, azúcares y leche, y para el tratamiento de aguas residuales con elevada conductividad [1,42,44,45].

2.3. Materiales

Según el material que las conforma, las membranas pueden clasificarse en dos categorías: orgánicas e inorgánicas. Las primeras están constituidas por materiales poliméricos tales como poliamidas (PA), poliéter sulfona (PES), polivinil alcohol (PVA), acetato de celulosa (CA), polisulfonas (PSU), poliacrilonitrilo (PAN), entre otros. Las inorgánicas, por su parte, pueden estar basadas en materiales metálicos, cerámicos y vidrios. Dentro del grupo de las inorgánicas se centrará la atención en las membranas cerámicas, pues es el tipo más utilizado, además de ser el empleado durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Las membranas cerámicas más comunes están formadas por óxidos de Al, Si, Ti o Zr. Otros materiales incluyen compuestos no óxidos como carburos, boruros, nitruros y siliciuros, así como materiales compuestos, formados por combinaciones de óxidos y no óxidos.

Las membranas orgánicas fueron las primeras en aparecer en el mercado, alcanzando un alto nivel de desarrollo y siendo en la actualidad el tipo de membranas con mayor volumen de fabricación y de mayor aplicación industrial. Sin embargo, recientemente las membranas inorgánicas, en especial las cerámicas, están ganando importancia en ciertas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades, entre las que destacan [42,44,46]:

- Larga vida útil.

- Elevada resistencia térmica; pueden soportar temperaturas de hasta 800 °C en todo el rango de pH, lo que aumenta sus posibilidades de trabajo. Al operar a mayor temperatura se favorece la solubilidad de la alimentación, lo que permite trabajar a mayores concentraciones y viscosidades.
- Alta estabilidad mecánica; pueden soportar presiones de hasta 90 bar.
- Excelente estabilidad química ante disolventes orgánicos, agentes oxidantes e hidrocarburos.
- Flujo elevado.
- Buena retención de orgánicos y baja tendencia al ensuciamiento en la mayoría de las aplicaciones.
- Resistencia a la corrosión y la abrasión.
- Resistencia a bacterias.
- Compatibilidad con fluidos altamente viscosos.
- Facilidad de limpieza debido a su gran estabilidad química, térmica y mecánica. Resisten procedimientos de limpieza mucho más agresivos sin que su integridad se vea afectada. Por ejemplo pueden utilizarse altas temperaturas junto con ácidos y bases fuertes, cloro, peróxido de hidrógeno u ozono. Además permiten la esterilización con vapor y el *backflushing* (inversión de flujo a través de la membrana para eliminar los contaminantes adheridos en su superficie).

La superioridad en ciertos aspectos de las membranas inorgánicas sobre las orgánicas ha sido ampliamente referenciada puesto que muchos han sido los autores que han realizado estudios comparando el comportamiento de membranas cerámicas y poliméricas en distintas aplicaciones, obteniendo resultados que destacan las ventajas la elección de membranas inorgánicas por diversos motivos. Por ejemplo, los procesos de membranas cerámicas son una

tecnología emergente para el tratamiento del agua como alternativa a las membranas poliméricas a pesar de que, tal y como afirman Lee et al. [47], la información sobre su comportamiento y los mecanismos de ensuciamiento es todavía escasa. En el citado estudio, los autores evaluaron las características de membranas inorgánicas y orgánicas en relación al ensuciamiento y concluyeron que las cerámicas sufrían un menor ensuciamiento irreversible con respecto a las poliméricas, atribuyendo este hecho a las interacciones más débiles entre el contaminante y la membrana debido a la naturaleza más hidrofílica del material cerámico.

En otro estudio, Hofs et al. [48] analizaron la permeabilidad y el ensuciamiento de cuatro membranas cerámicas y dos poliméricas al tratar un agua de origen superficial. Observaron que las membranas de TiO_2 y SiC experimentaban un menor aumento de la PTM debido al menor ensuciamiento reversible e irreversible en comparación con las membranas de Al_2O_3 , ZrO_2 y las poliméricas.

Lee y Cho [49] compararon membranas cerámicas y poliméricas para la eliminación de materia orgánica natural y afirmaron que las inorgánicas eran más efectivas para eliminar precursores de subproductos de desinfección y a su vez exhibían mayor permeabilidad que las poliméricas equivalentes.

Majewska-Nowak [46] por su parte mostró que, tras la caída inicial de la densidad de flujo, la permeabilidad de la membrana permanecía prácticamente constante durante los experimentos de larga duración en la ultrafiltración de disoluciones de colorantes, lo que podría ser indicativo de la superioridad de las membranas inorgánicas sobre las orgánicas.

Pese a que algunas membranas poliméricas se han utilizado con éxito para tratar disoluciones ácidas y básicas, su resistencia a largo plazo se ha mostrado a menudo inadecuada para aplicaciones industriales. Del mismo modo, aunque se están desarrollando nuevos materiales poliméricos para aumentar la resistencia de las membranas, no han sido probados de momento.

Debido a sus citadas características, el uso a nivel industrial de membranas cerámicas se centra en aplicaciones que requieren una elevada resistencia química o térmica. Por tanto, y teniendo en cuenta las propiedades específicas de las aguas residuales textiles, en las cuales se centra el presente estudio (caracterizadas como se ha comentado previamente por su elevada temperatura, pH, carga orgánica y color), las membranas cerámicas pueden ser una alternativa adecuada para el tratamiento de este tipo de efluentes.

No obstante las membranas cerámicas también presentan algunas desventajas, siendo las más importantes la facilidad de rotura por golpes o vibraciones y los considerables costes de producción de los componentes cerámicos. Sin embargo, como se ha comentado, poseen una larga vida útil en aplicaciones que no son viables para membranas poliméricas y además en el caso de deterioro de la capa activa, las membranas pueden ser recubiertas de nuevo, reduciendo así los costes de sustitución de los elementos [42].

2.4. Estructura

En general las membranas que se utilizan en procesos en los que la presión es la fuerza impulsora poseen una estructura asimétrica, es decir, están compuestas por al menos dos, e incluso tres, niveles de diferente porosidad. Por una parte se encuentra el soporte macroporoso, que es la parte que

proporciona resistencia mecánica a la vez que minimiza la resistencia a la transferencia de materia. La parte intermedia, mesoporosa, se aplica normalmente para reducir la rugosidad de la superficie antes de aplicar la capa superior microporosa (capa activa), que proporciona la selectividad. Esta capa activa es la que se encuentra en contacto directo con el fluido a tratar [42].

La ventaja de una estructura asimétrica frente a la simétrica, en la que el tamaño de poro es similar en todo el espesor de la membrana, es que mantiene una capa activa densa extremadamente fina, lo que minimiza la resistencia hidráulica y por tanto permite la obtención de altos flujos de permeado a la vez que se mantiene una selectividad elevada.

2.5. Configuraciones

Las membranas pueden presentarse en distintas configuraciones, entre las que se encuentran membranas planas, tubulares, de arrollamiento en espiral y de fibras huecas.

En los módulos de membrana planos, las membranas se colocan en un marco circular o rectangular que actúa de soporte. Aunque presentan la ventaja de la simplicidad de montaje, están limitadas a una baja presión de operación, y por tanto a procesos de MF y UF. Además, su relación superficie de membrana/volumen de módulo es muy baja. Esta relación aumenta en los módulos tubulares, en los que la membrana se sitúa en la parte interior de un tubo, a través del cual fluye la alimentación presurizada. Una ventaja de este tipo de módulos es la facilidad de limpieza, mientras que su principal desventaja es la baja compactación.

En los módulos de membrana de arrollamiento en espiral la membrana se enrolla alrededor de un eje cilíndrico perforado a través del cual se recoge el permeado. Dicha configuración presenta una elevada relación superficie de membrana/volumen de módulo, lo que supone bajos costes de operación e inversión. Sin embargo, se ensucian con más facilidad y son más difíciles de limpiar.

Por último, los módulos de fibras huecas son los que presentan una mayor superficie de membrana por unidad de volumen de módulo. Están formados por un haz de millones de fibras huecas situadas en el interior de un tubo cilíndrico. Operan de fuera hacia adentro, es decir, la disolución alimento fluye por el exterior de las fibras y el permeado por su interior [3,50].

En cuanto a las membranas inorgánicas comerciales, la mayoría poseen una configuración plana, en disco o tubular. Normalmente se ensamblan como un módulo plano, usando membranas en disco o en placas, o como un módulo tubular, usando membranas en tubo. Con el fin de aumentar la relación área de filtración/unidad de volumen y reducir por tanto los costes de operación, se han desarrollado además elementos monolíticos multicanal, como el que se muestra en la Figura I.5 [51].

Respecto a la forma de los canales, la evolución desde la forma circular convencional a otras formas como estrellada, ovoide, etc. que proporcionan una mayor área de filtración, permite disminuir la potencia de bombeo para obtener velocidades de flujo equivalentes así como crear una mayor turbulencia en la superficie de la membrana en comparación con los canales circulares [42].

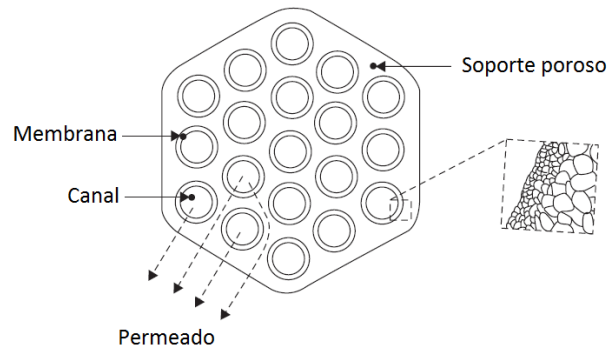


Figura I.5. Sección transversal de una membrana monolítica multicanal.

2.6. Parámetros que definen el comportamiento de la membrana

La permeabilidad o capacidad y el factor de separación o selectividad son los dos parámetros más importantes indicadores del comportamiento de una membrana y de la eficacia del proceso.

La capacidad de una membrana se mide a través del flux o densidad de flujo de permeado (J_p), que se define como el volumen de permeado que atraviesa la membrana por unidad de área y unidad de tiempo y que es directamente proporcional a la fuerza impulsora. En el caso de los procesos gobernados por un gradiente de presión, la densidad de flujo puede ser descrita mediante la ecuación de Darcy (ecuación I.1):

$$J_p = K \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (I.1)$$

donde ΔP es la presión transmembranal, $\Delta \Pi$ el gradiente de presión osmótica a través de la membrana y K el coeficiente de permeabilidad de la membrana,

que depende de las características propias de la membrana (porosidad, tamaño de poro, etc.) y de las características de la disolución (temperatura, viscosidad, etc.). En los procesos de MF y UF, diseñados para retener solutos de mayor tamaño como proteínas o sustancias coloidales, las presiones osmóticas involucradas son suficientemente bajas como para considerarse despreciables (ecuación 1.2). Por el contrario, en los procesos de NF y OI los efectos de la presión osmótica son probablemente la resistencia dominante al flujo.

$$J_p = K \cdot \Delta P \quad (1.2)$$

Los cuatro factores principales que afectan a la densidad de flujo de la membrana son la presión, la temperatura, la concentración del alimento y la turbulencia en el canal de alimentación, relacionada a su vez con la velocidad tangencial (VT).

En cuanto a la selectividad, es la habilidad de una membrana para diferenciar entre los componentes de una mezcla y separar unos de otros. La selectividad de la membrana se cuantifica normalmente mediante el índice de rechazo o de retención (R), determinado a partir de la concentración de soluto en el alimento (C_A) y en el permeado (C_P), según la ecuación 1.3:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \cdot 100 \quad (1.3)$$

El valor de R varía por tanto entre 0% (el soluto atraviesa libremente la membrana) y 100% (rechazo completo del soluto).

En el caso de los procesos de UF y MF el factor crítico que determina la retención de solutos es el tamaño de molécula. Otros factores importantes que pueden afectar a la selectividad de la membrana son la forma de la molécula, el material de la membrana (hidrofobicidad, rugosidad y carga superficial, etc.), la presencia de otros solutos (interacciones soluto-soluto), los parámetros de operación (PTM, VT, temperatura, concentración de solutos, pH, fuerza iónica, etc.) y los efectos de ensuciamiento y adsorción [43].

2.7. Caracterización de las membranas

Los parámetros que afectan al comportamiento de la membrana se pueden dividir en aquellos relacionados con su estructura, como la rugosidad o la porosidad y aquellos que describen la interacción de la membrana con los solutos de la alimentación, como la composición y estructura química, la humectancia y la carga superficial. Existen numerosas técnicas para determinar tales características, entre las que se encuentran las medidas del ángulo de contacto para determinar la hidrofiliidad de la membrana, la espectroscopía infrarroja para la determinación de la composición química y la localización de los distintos componentes en la membrana, las técnicas de medida del potencial zeta para determinar la carga o las distintas técnicas de microscopía para evaluar su morfología. A continuación se describen estos dos últimos métodos de caracterización de membranas.

2.7.1. *Potencial zeta*

El potencial zeta es un indicador importante y fiable de la carga superficial de la membrana y su conocimiento es esencial para caracterizar la membrana,

estudiar el efecto de las propiedades de la disolución (pH, fuerza iónica, etc.) sobre la carga, controlar la eficiencia de los protocolos de limpieza y facilitar la comprensión de los mecanismos de rechazo de solutos cargados eléctricamente, así como las interacciones entre la superficie de la membrana y distintos contaminantes presentes en la disolución, como macromoléculas o coloides [52].

Al entrar en contacto con una disolución acuosa, las membranas adquieren una carga eléctrica superficial a través de distintos mecanismos que incluyen la disociación (ionización) de los grupos funcionales de la superficie, adsorción de iones de la disolución y adsorción de polielectrolitos, surfactantes iónicos y macromoléculas con carga. La carga de la membrana se compensa gracias a los contraiones de la disolución que se acumulan cerca de la superficie, formando la llamada doble capa eléctrica. Esta capa se divide en dos partes: la capa inmóvil o de Stern, donde los portadores de carga se mantienen fijos en la interfaz sólido-líquido, y la capa móvil o difusa, donde los portadores de carga están sujetos a movimiento térmico. El potencial en el plano de corte entre la superficie y la disolución cuando existe un movimiento relativo entre ambas se conoce como potencial zeta. Este movimiento relativo puede ser el resultado de uno de los cuatro fenómenos electrocinéticos principales: electroforesis, potencial de flujo (*streaming potential*), electroósmosis y potencial de sedimentación [53,54].

Puesto que no es posible medir directamente el potencial zeta, la determinación de este parámetro se lleva a cabo utilizando técnicas basadas en estos cuatro fenómenos, a través de modelos que relacionan el potencial zeta con datos electrocinéticos obtenidos experimentalmente. De todas ellas, la técnica más empleada es el llamado método de potencial de flujo (*streaming potential*), definiendo el potencial de flujo como la diferencia de potencial (ΔU) que se desarrolla en la disolución que fluye a lo largo de una superficie sólida

cargada bajo una diferencia de presión (ΔP) [55,56]. La relación entre el cuantificable potencial de flujo y el potencial zeta (ζ) viene dado por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, a través de la aproximación de Fairbrother y Mastin (ecuación 1.4):

$$\zeta = \frac{\Delta U \cdot \eta \cdot \kappa}{\Delta P \cdot \epsilon_e \cdot \epsilon_0} \quad (1.4)$$

donde η y κ son respectivamente la viscosidad y la conductividad de la disolución, ϵ_e la permitividad dieléctrica del electrolito y ϵ_0 la permitividad del vacío.

2.7.2. Técnicas de microscopía

Las dos técnicas de microscopía más utilizadas para la caracterización morfológica de las membranas son la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). A diferencia de la microscopía óptica, que solamente puede alcanzar aumentos de 500-1000 con una buena resolución, estas dos técnicas de microscopía permiten la visualización de la superficie a escalas incluso nanométricas, proporcionando información sobre la rugosidad de la superficie, el tamaño y forma de los poros, la continuidad de las capas y el grosor de la sección transversal [51].

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizan electrones en lugar de luz para formar una imagen. Un haz de electrones escanea la superficie de la membrana provocando distintos tipos de interacciones que generan señales entre las cuales los electrones secundarios y los electrones dispersos se utilizan para la formación de la imagen. La resolución de un microscopio SEM convencional es 10-50 nm, lo que permite la determinación

de la morfología de membranas de microfiltración. Sin embargo, con la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), que posee una resolución de 1-5 nm, es posible también la visualización de la morfología de membranas de ultrafiltración. Las imágenes obtenidas proporcionan información acerca de la topología (tamaño y geometría de poro, porosidad superficial, distribución de poros, etc.) y la composición de la muestra [57].

En cuanto a la microscopía de fuerza atómica, ésta genera imágenes topográficas sondeando la superficie de la membrana directamente con una punta acoplada a una palanca flexible (*cantilever*) y registrando las fuerzas atómicas o moleculares de interacción (del orden de los piconewton) existentes entre la sonda y la muestra. Dicha técnica es aún más sensible que la microscopía electrónica, y permite la caracterización nanoestructural de materiales de naturaleza muy diversa. A diferencia de los microscopios electrónicos, que proporcionan imágenes de la muestra únicamente bidimensionales, la técnica AFM permite obtener imágenes de la superficie de la muestra en tres dimensiones. A partir de las micrografías AFM es posible determinar la distribución media de poros de una membrana, así como su rugosidad superficial.

2.8. Fenómenos que producen descenso del flux

Pese al gran número de ventajas, anteriormente citadas, que presentan los procesos de membranas, el principal problema asociado a dichos procesos es la disminución de la densidad de flujo de permeado que se traduce en una pérdida de eficiencia a lo largo del tiempo. Esta pérdida es consecuencia de dos fenómenos que representan una resistencia adicional al paso del líquido a través de la membrana: la denominada polarización por concentración y el

fenómeno de ensuciamiento (*fouling*). La Figura I.6 muestra la evolución típica del flux de permeado durante un proceso de filtración tangencial.

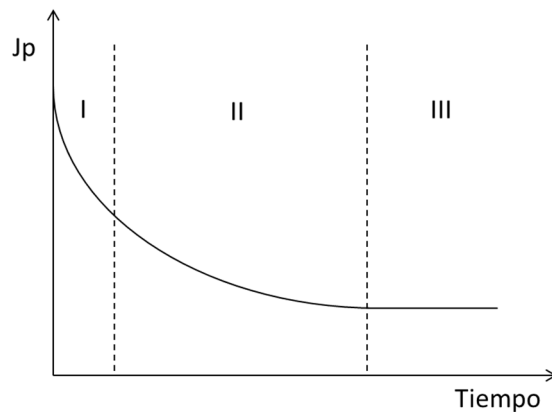


Figura I.6. Etapas del descenso de la densidad de flujo con el tiempo.

En una primera fase se produce un rápido descenso inicial del flux debido al taponamiento repentino de los poros de la membrana al ponerse en contacto con la disolución. Posteriormente, el descenso se produce de una manera menos pronunciada durante un periodo más largo de tiempo, en el que las moléculas de soluto se van acumulando en la superficie de la membrana, formando una capa adicional o torta sobre la misma. En los procesos en modo de flujo tangencial la acumulación de partículas en la superficie de la membrana continúa hasta que las fuerzas adhesivas que unen las partículas a la membrana se compensan con las fuerzas de barrido del flujo tangencial del fluido que circula sobre la membrana (fase III en la Figura I.6). Pese a que sería de esperar una densidad de flujo de permeado estacionaria, en la práctica sólo

se alcanza un estado pseudo-estacionario (condiciones estables), debido a una inevitable fijación o adsorción de material contaminante.

Obviamente, la forma de la curva de J_p varía según las condiciones de operación del proceso (PTM, VT, concentración del alimento, etc.), puesto que éstas afectan directamente a los fenómenos que provocan el descenso del flux.

2.8.1. Polarización por concentración

Durante la filtración en un proceso de membranas, los solutos presentes en la disolución alimento son transportados hacia la superficie de la membrana gracias al flujo convectivo; parte de dichos solutos son retenidos, por lo que su concentración aumenta en las proximidades de la superficie. Como consecuencia, se origina un flujo difusivo de soluto contrario al convectivo, buscando disminuir la concentración. En condiciones estacionarias, el flujo convectivo y el difusivo se igualan, formándose una capa límite de un cierto espesor, en la que existe un perfil de concentración (ver Figura I.7). Este fenómeno de aumento de la concentración en las cercanías de la superficie de la membrana respecto al seno de la disolución se conoce como polarización por concentración y es uno de los principales responsables de la marcada desviación del flux con respecto al obtenido mediante agua desionizada [43,50].

Los materiales acumulados en la región adyacente a la membrana aumentan su concentración por encima de la concentración en el seno de la disolución a una velocidad que aumenta exponencialmente con el incremento de flux. Por otra parte, el espesor de la capa límite viene determinado completamente por la hidrodinámica del sistema, disminuyendo éste al aumentar la turbulencia [3].

A pesar de que contribuye al descenso del flux, la polarización por concentración no está considerada como un mecanismo de ensuciamiento propiamente dicho, puesto que es un fenómeno intrínseco al proceso de concentración y no afecta a las propiedades de la membrana. Este fenómeno desaparece al detener el proceso de filtración, al contrario que el ensuciamiento, que requiere de etapas de limpieza para su eliminación. Sin embargo, sí está estrechamente relacionada con el ensuciamiento, llegando a considerarse la causa inicial del mismo.

En UF, las moléculas de gran tamaño retenidas por la membrana se acumulan en su superficie, y debido a sus dimensiones, su difusión de vuelta hacia el seno de la disolución es relativamente lenta, por lo que su concentración en la superficie de la membrana puede alcanzar valores hasta 20-50 veces superiores a la concentración en la disolución alimento [45]. Este fenómeno puede provocar una degeneración de la capa límite, conduciendo a la formación de la llamada capa gel al alcanzar las moléculas una situación en la que se encuentran dispuestas de la manera más compacta posible, con una movilidad prácticamente nula. Esta capa gel actúa como una barrera secundaria al flujo a través de la membrana, ofreciendo una resistencia adicional a la de la membrana y la de la capa límite. Dependiendo del tipo de soluto, esta capa puede llegar a ser bastante viscosa y gelatinosa. Si la concentración de solutos en la capa gel (C_g en la Figura I.7) es suficientemente elevada, podría producirse la precipitación de los mismos, ensuciando y obturando completamente la membrana.

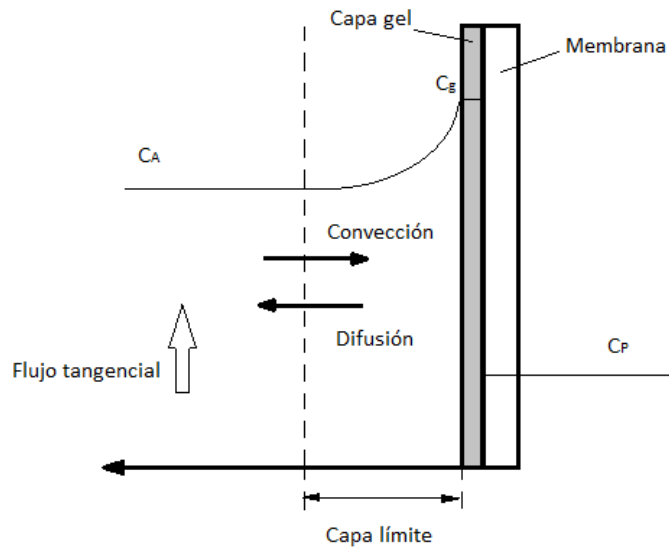


Figura I.7. Fenómeno de polarización por concentración y formación de capa gel.

2.8.2. Fenómenos de ensuciamiento

El ensuciamiento puede definirse como la fijación y acumulación en la superficie de la membrana y/o en su estructura interna, de componentes de la disolución alimento (partículas en suspensión, solutos disueltos no permeables a través de la membrana o incluso solutos disueltos permeables) que no puede eliminarse simplemente al ceder la presión. Puede producirse mediante diferentes mecanismos físico-químicos y biológicos, todos relacionados con el aumento de la cantidad de material sólido acumulado en la membrana. Pese a que es un fenómeno inevitable asociado a los procesos de membrana, es posible controlar el ensuciamiento mediante distintas estrategias, como por ejemplo modificando la superficie de la membrana para reducir las fuerzas de adhesión, optimizando las condiciones de operación o realizando un

pretratamiento del alimento [3,41]. La base para la evaluación del grado de ensuciamiento es la comparación con respecto a la densidad de flujo resultante mediante agua desionizada, que generalmente representa el máximo flux que puede obtenerse con dicha membrana.

Se pueden describir distintos tipos de ensuciamiento dependiendo de la naturaleza de los contaminantes: ensuciamiento orgánico, provocado por materia orgánica (proteínas, carbohidratos, etc.), ensuciamiento inorgánico, también conocido como *scaling*, debido a la precipitación de compuestos inorgánicos (hidróxidos metálicos, sales de calcio, etc.) y ensuciamiento biológico, o *biofouling*, debido al crecimiento de bacterias, hongos y otros microorganismos sobre la superficie de la membrana, formando una capa denominada biofilm [58].

Dependiendo del proceso específico pueden tener lugar distintos mecanismos de ensuciamiento, siendo los dos principales la formación de una capa o torta en la superficie de la membrana y el taponamiento de los poros. Los poros pueden obstruirse parcialmente (disminuyendo su tamaño efectivo) o totalmente, en función del tamaño relativo de los mismos y de las moléculas de soluto. La obstrucción será tanto más completa cuanto más similar sea el tamaño de las moléculas de soluto y el de los poros. Otros mecanismos de ensuciamiento que pueden tener lugar y que afectan a los dos mecanismos esenciales son la adsorción de moléculas en la superficie o en las paredes de los poros, debido a afinidades químicas entre el material de la membrana y el soluto, y la formación de depósitos por precipitación o sedimentación de las moléculas de soluto.

El ensuciamiento puede tener carácter reversible o irreversible, haciendo referencia a la posibilidad o no de su eliminación sin necesidad de recurrir a

protocolos de limpieza química. En general, el ensuciamiento superficial, asociado a la deposición de material sólido en la superficie de la membrana que se consolida a lo largo del tiempo, es reversible, mientras que la penetración de material en la membrana, que produce el bloqueo parcial o total de los poros provocando ensuciamiento interno, es normalmente irreversible.

La naturaleza y el alcance del ensuciamiento dependen de las propiedades del alimento (tamaño de partícula, concentración, pH, fuerza iónica), las propiedades de la membrana (hidrofobicidad, carga, tamaño de poro) y las condiciones hidrodinámicas (velocidad tangencial, presión transmembranal). La química superficial y las interacciones soluto-soluto y membrana-soluto, son claves para comprender el fenómeno del ensuciamiento.

Este fenómeno es un factor especialmente limitante en los procesos de MF y UF, debido al uso de estructuras más porosas y abiertas en comparación con los procesos de NF y OI. La mayor densidad de flujo que proporcionan las membranas de MF y UF genera un mayor arrastre de solutos hacia la superficie de la membrana y el interior de los poros, lo que provoca la reducción del tamaño efectivo de los mismos e incluso el taponamiento completo, resultando en un rápido descenso del flux, característico de estos procesos.

La principal consecuencia del ensuciamiento es el elevado coste producido por la disminución de la densidad de flujo media a lo largo de un ciclo. Además, dependiendo de la naturaleza y el alcance de este fenómeno, la recuperación del flujo puede requerir la utilización de potentes agentes de limpieza, lo que podría reducir la vida operativa de la membrana además de incrementar los costes de operación. Por otra parte el ensuciamiento puede alterar también a la selectividad de la membrana observándose una tendencia a aumentar la retención para las membranas de MF y UF y a disminuir para las de NF y OI [41].

Tal y como afirman Stoller et al. [59], la elevada cantidad de artículos de investigación publicados en revistas internacionales en los últimos años relacionados con el ensuciamiento de las membranas son un indicador de la importancia que se le atribuye a estos problemas. Este fenómeno sigue siendo hoy en día uno de los mayores retos en el sector de las tecnologías de membrana. El ensuciamiento, como se ha comentado previamente, conduce a una reducción de la vida útil de la membrana, por lo que los ingenieros diseñan los procesos sobredimensionando su capacidad hasta un 35%, lo que incrementa los costes de inversión y de operación. Además, el descenso de la densidad de flujo provocado por el ensuciamiento conduce por otra parte al incremento de los costes de producción debido al aumento de la demanda de energía, la limpieza química y otras labores de mantenimiento adicionales [58]. En otras palabras, la falta de conocimiento y de control de los fenómenos de ensuciamiento es un coste adicional para la industria que se debe reducir para maximizar la competitividad de esta tecnología.

2.9. Modelización del flux

Durante las últimas décadas se ha investigado sobre los mecanismos mediante los cuales el flujo tangencial y los distintos parámetros operativos afectan al ensuciamiento de la membrana. Como resultado de estas investigaciones se han desarrollado diferentes modelos con el fin de predecir la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Para que un determinado proceso pueda ser diseñado y escalado de manera eficiente, es de gran importancia identificar los mecanismos de ensuciamiento durante los procesos de membrana. La modelización matemática de la evolución del flux de permeado con el tiempo es una herramienta de gran importancia para

diseñar procesos de membrana, prediciendo el ensuciamiento de las mismas y seleccionando las condiciones de operación óptimas para prevenir la disminución de la efectividad del proceso relacionada con el ensuciamiento.

En la literatura existen gran cantidad de modelos, tanto teóricos como empíricos, que describen el descenso del flux de permeado [60–64]. En cuanto a los modelos teóricos, pese a que son de gran utilidad para comprender los fenómenos de ensuciamiento, no son muy precisos en sus predicciones si no utilizan datos experimentales para determinar sus parámetros. Por otra parte, los modelos empíricos aportan gran precisión y sus ecuaciones son más simples que las correspondientes a los modelos teóricos, sin embargo no pueden explicar adecuadamente los mecanismos de ensuciamiento involucrados en la filtración. Por tanto, los modelos semi-empíricos, como los conocidos modelos de Hermia, cuyos parámetros tienen un significado físico, representan una adecuada solución para alcanzar una buena predicción del descenso de flux de permeado, explicando al mismo tiempo los mecanismos de ensuciamiento.

Para analizar los fenómenos de ensuciamiento existentes durante la filtración convencional (*dead-end*) a presión constante, Hermia [65] propuso cuatro modelos diferentes (modelos de bloqueo completo, intermedio y estándar de poros y modelo de formación de torta) que posteriormente fueron adaptados por Field et al. [66] para filtración con flujo tangencial, modificando la ecuación general de Hermia y expresándola según la ecuación I.5:

$$-\frac{dJ_p}{dt} = K_{HT} \cdot (J_p - J_{p_s}) \cdot J_p^{2-n_{HT}} \quad (I.5)$$

donde Jp_s es el flux en el estado estacionario, t el tiempo y K_{HT} es una constante cuyas dimensiones dependen del valor de n_{HT} , un índice general que asume distintos valores según el mecanismo de ensuciamiento.

Sustituyendo los diferentes valores de n_{HT} en la ecuación 1.5 es posible obtener las ecuaciones de cada uno de los modelos de Hermia adaptados al flujo tangencial, recogidas en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Modelos de Hermia adaptados a flujo tangencial.

Modelo	Ecuación
$n_{HT}=2$ Bloqueo completo de poros	$Jp = Jp_s + (Jp_0 - Jp_s) \cdot e^{-K_{HTc} \cdot t} \quad (1.6)$
$n_{HT}=1$ Bloqueo intermedio de poros	$Jp = \frac{Jp_0 \cdot Jp_s \cdot e^{(K_{HTi} \cdot Jp_s \cdot t)}}{Jp_s + Jp_0 \cdot (e^{(K_{HTi} \cdot Jp_s \cdot t)} - 1)} \quad (1.7)$
$n_{HT}=3/2$ Bloqueo estándar de poros	$\frac{1}{Jp^{1/2}} = \frac{1}{Jp_0^{1/2}} + K_{HTe} \cdot t \quad (1.8)$
$n_{HT}=0$ Formación de torta	$t = \frac{1}{K_{HTi} \cdot Jp_s^2} \cdot \ln \left[\left(\frac{Jp}{Jp_0} \cdot \frac{Jp_0 - Jp_s}{Jp - Jp_s} \right) - Jp_s \cdot \left(\frac{1}{Jp} - \frac{1}{Jp_0} \right) \right] \quad (1.9)$

Jp_0 es la densidad de flujo de permeado inicial y K_{HTc} , K_{HTi} , K_{HTe} y K_{HTt} son los distintos parámetros considerados en los modelos, los cuales tienen un significado físico y contribuyen a la comprensión de los mecanismos involucrados en el ensuciamiento de las membranas [67].

Según el modelo de bloqueo completo de poros cada molécula de soluto que llega a la membrana bloquea completamente la entrada de los poros y nunca se superpone a otra molécula de soluto depositada previamente. Este tipo de ensuciamiento tiene lugar cuando el tamaño de las moléculas de soluto es mayor que el tamaño de poro, por tanto el bloqueo de los poros tiene lugar en la superficie y no en su interior. Por otra parte, en el caso del modelo de bloqueo intermedio de poros, las moléculas de soluto que llegan a la membrana pueden taponar la entrada de los poros o situarse sobre otras moléculas previamente depositadas, obstruyendo la entrada pero sin llegar a bloquearla completamente. El modelo de bloqueo estándar de poros asume que los poros de la membrana se taponan debido a la deposición o adsorción de solutos, de tamaño inferior al de los poros, en las paredes internas de éstos. De esta manera, la sección transversal de los poros disminuye con el tiempo y el volumen de poros decrece proporcionalmente al volumen filtrado. Por último, el modelo de formación de torta está basado en la acumulación de solutos formando una capa en la superficie de la membrana, sin penetrar en los poros de la misma debido a sus dimensiones.

Estos modelos han sido aplicados para el análisis de los mecanismos de ensuciamiento en la filtración de polietilenglicol [67], zumo de manzana [68], zumo de naranja [69] y agua superficial [70], en entre otros, con resultados satisfactorios.

Por otra parte, muchos de los modelos empíricos y semi-empíricos hallados en la literatura están basados en ecuaciones exponenciales, como los modelos desarrollados por Mallubhotla y Belfort [71] y por Cho et al. [72] que describen la densidad de flujo de permeado según las ecuaciones I.10 y I.11, respectivamente:

$$Jp = Jp_0 \cdot e^{\left(\frac{-t}{A_{MB} + B_{MB} \cdot t}\right)} \quad (I.10)$$

$$Jp = \frac{Jp_0}{1 + k_0 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + d_0 \cdot t} \quad (I.11)$$

donde los distintos parámetros de cada modelo (A_{MB} , B_{MB} , k_0 , k_1 , d_0) pueden determinarse experimentalmente mediante regresiones.

2.10. Limpieza de las membranas

A pesar de los importantes esfuerzos realizados en el estudio de distintas estrategias para limitar o reducir el ensuciamiento (modificación de las propiedades de la membrana, optimización de las condiciones hidrodinámicas, pretratamiento de la alimentación, etc.), este fenómeno es inevitable. Por ello, una gran labor de investigación se está llevando a cabo también en el área de las técnicas de limpieza. En cualquier proceso de membranas una adecuada y periódica limpieza es esencial para mantener la efectividad del mismo, independientemente del tipo de alimentación. La limpieza se lleva a cabo cuando existe un descenso importante de la densidad de flujo de permeado o del rechazo de solutos, o cuando es necesario aumentar la presión de forma significativa para poder mantener el flujo deseado. El objetivo de este proceso es, por tanto, recuperar el rendimiento de la membrana sin deteriorar su naturaleza.

Actualmente, las técnicas de limpieza más comunes incluyen los procesos físicos, como los métodos de limpieza hidráulica (*back-flushing*, *back-washing*

etc.) [73], eléctrica [74] o mediante ultrasonidos [75], así como los procesos químicos [76] o la combinación de ambos [77]. La selección del método a utilizar así como las condiciones más adecuadas (menor daño producido a la membrana y máxima efectividad de limpieza) dependen de distintos factores como el tipo de contaminante o las características de la membrana, especialmente su resistencia química. En cuanto a este último aspecto, como ya se ha comentado, las membranas cerámicas presentan ciertas ventajas sobre las poliméricas, puesto que son capaces de soportar condiciones más adversas en cuanto a temperatura y pH, pudiendo someterse a procesos de limpieza más agresivos.

La limpieza de las membranas es un aspecto clave del proceso global. Dado que en algunas ocasiones, a nivel industrial, es necesario llevar a cabo la etapa de limpieza una vez al día para eliminar el ensuciamiento y recuperar la permeabilidad y la selectividad de las membranas, un alto porcentaje de los costes totales de producción se atribuye a la limpieza de los equipos. Por tanto la elección del método más adecuado, así como de las condiciones de operación óptimas para aumentar la efectividad del proceso de limpieza es de suma importancia.

2.10.1. Limpieza química

La limpieza química es el método más frecuente utilizado para eliminar el ensuciamiento de las membranas. En este proceso los agentes químicos reaccionan con los depósitos, productos de corrosión, incrustaciones y otros contaminantes. Es muy importante tener en cuenta la resistencia química del material de la membrana y la compatibilidad del mismo con el agente de limpieza utilizado, para evitar efectos adversos en la membrana. Además, las

condiciones de operación utilizadas (tiempo, temperatura, presión, etc.) son determinantes para la efectividad del proceso.

Agentes de limpieza

Un agente de limpieza adecuado es aquél que desprende y disuelve el contaminante, lo mantiene en dispersión, evita un nuevo ensuciamiento y no produce efectos adversos sobre el material de la membrana. Por tanto la elección del mismo dependerá de los contaminantes presentes y del tipo de membrana utilizado. Generalmente los agentes químicos de limpieza se pueden dividir en cinco categorías: disoluciones alcalinas (NaOH), ácidos fuertes (como el HCl) o débiles (como el ácido cítrico), surfactantes, agentes metálicos quelantes (EDTA) y enzimas [78,79]. En ocasiones dentro de un mismo protocolo de limpieza puede ser necesaria la utilización de diferentes productos químicos, tanto por separado como combinados entre sí.

Los agentes básicos aumentan el pH y por tanto la carga negativa y la solubilidad de los contaminantes orgánicos. Por el contrario, las disoluciones ácidas se utilizan principalmente en la eliminación de sales inorgánicas. Los agentes quelantes, a su vez, eliminan cationes divalentes de las moléculas orgánicas complejas, mejorando la limpieza de la membrana. En cuanto a los surfactantes, son compuestos que poseen grupos hidrofílicos e hidrofóbicos y pueden solubilizar macromoléculas formando micelas alrededor de ellas y ayudando a eliminar el contaminante de la superficie de la membrana. Los agentes enzimáticos resultan muy efectivos en la eliminación de ciertos contaminantes, como las proteínas; sin embargo su actuación es lenta y tienen un coste elevado, por lo que no suelen ser una opción muy utilizada.

Otro tipo de agentes químicos ampliamente empleados son los desinfectantes y oxidantes como el hipoclorito de sodio, que actúan combinando la hidrólisis y la oxidación de la materia responsable del ensuciamiento. Su uso está más extendido en membranas cerámicas, puesto que su carácter corrosivo es incompatible, al menos a altas concentraciones, con la gran mayoría de las membranas de tipo polimérico.

Finalmente, puesto que algunos de los agentes químicos citados pueden tener un efecto negativo para el medio ambiente al ser vertidos tras su utilización, además de ser agresivos para las membranas provocando a la larga una disminución de su vida útil, en los últimos años ha aumentado el interés por otros agentes alternativos, como las disoluciones salinas [80]. Estas disoluciones provocan cambios en la capa de ensuciamiento debido a la diferencia de concentración entre ésta y el seno de la disolución. Posteriormente tiene lugar un intercambio iónico entre los iones de la sal y las moléculas de los contaminantes, que resulta en la rotura de la capa gel.

En resumen, la elección del agente de limpieza adecuado se basa en el conocimiento del alimento y de la composición de los contaminantes y en la mayoría de los casos se lleva a cabo mediante prueba y error. Otros criterios importantes a tener en cuenta son, evidentemente, la seguridad, estabilidad y precio del compuesto químico en cuestión. Y, por supuesto, el impacto sobre el material de la membrana y sobre el medio ambiente son también factores clave en la selección del protocolo de limpieza.

Condiciones de operación

La limpieza química conlleva dos etapas consecutivas: en primer lugar, la reacción química entre el agente y los contaminantes y en segundo lugar la

transferencia de dichos contaminantes de la capa de ensuciamiento al seno de la disolución, controlada por la hidrodinámica. Por consiguiente, la optimización de las condiciones de operación que afectan a la reacción (tiempo, temperatura) y a la transferencia (presión, velocidad tangencial) es fundamental para aumentar la eficacia del proceso.

El tiempo de contacto entre el agente y el contaminante determina el alcance de la reacción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que no siempre el aumento del tiempo de reacción conlleva un aumento de la eficiencia de limpieza y que en la mayoría de los casos existe un tiempo óptimo a partir del cual no se observa un mayor efecto positivo, llegando incluso a provocar una disminución de la eficiencia del proceso [78].

En cuanto a la temperatura, tiene un efecto positivo tanto en la velocidad de reacción como en el transporte difusivo de los contaminantes hacia el seno de la disolución. Por tanto, generalmente es recomendable trabajar a temperatura lo más elevada posible teniendo en cuenta siempre las limitaciones del material de la membrana, de la disolución a tratar y del resto de equipos.

El aumento de la velocidad tangencial produce un incremento de las fuerzas de cizalla, favoreciendo la transferencia de masa de los contaminantes hacia el seno de la disolución, por lo que normalmente se trabaja a velocidades elevadas, mientras que la presión transmembranal suele mantenerse baja con el fin de evitar que los contaminantes sean forzados hacia el interior de los poros.

2.10.2. Limpieza física. Ultrasonidos

En los últimos años, nuevos métodos físicos como los ultrasonidos (US) han probado su eficacia en la limpieza de las membranas. Por ejemplo, los US han demostrado ser una técnica potente para la limpieza de membranas ensuciadas durante el tratamiento de aguas residuales industriales [81] y de extractos de productos naturales [82].

Los ultrasonidos son ampliamente utilizados para limpiar diferentes materiales y superficies debido al fenómeno de cavitación y a las fuertes corrientes convectivas, conocidas como flujo acústico, combinado con el efecto de otros fenómenos como *microstreaming*, *microstreamers*, *microjets* y calentamiento [83,84]. Las ondas de ultrasonidos se propagan mediante ciclos alternados de compresión adiabática y rarefacción (descompresión), inducidos en las moléculas del medio. En algunos casos, a potencia suficientemente elevada, el ciclo de rarefacción puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del medio (líquido), lo que implicaría una presión neta negativa y la consecuente formación de burbujas de cavitación. Al producirse la explosión de dichas burbujas debido al ciclo de compresión, éstas pueden liberar energía suficiente para superar las interacciones entre la membrana y los contaminantes [79], eliminando parte de la capa de ensuciamiento de la superficie y/o previniendo la adsorción de partículas que conducen al ensuciamiento de la membrana [83]. Además las altas temperaturas y presiones generadas en los puntos de explosión son una fuente de radicales $\cdot\text{OH}$, que pueden producir la oxidación de contaminantes orgánicos y moléculas en la interfase líquido-gas. Esta degradación sonoquímica de contaminantes orgánicos a través de oxidación química ha demostrado ser un método viable para el tratamiento de efluentes conteniendo colorantes [85,86].

La eficiencia de la limpieza con US, al igual que la limpieza química, depende de un gran número de factores incluyendo la frecuencia y la potencia de los ultrasonidos así como las condiciones hidrodinámicas del proceso como la PTM y la velocidad tangencial, entre otros [84].

2.10.3. Evaluación de la efectividad de limpieza

Existen diferentes métodos para evaluar la efectividad de un determinado proceso de limpieza, entre los que se encuentran las medidas de flujo, las medidas de potencial zeta y la observación directa mediante técnicas de microscopía como la microscopía de fuerza atómica (AFM) o la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

De todos ellos, mayormente se utilizan las medidas de flujo, puesto que es un método no destructivo (a diferencia de las técnicas de microscopía), directo y de fácil ejecución. Dicho método se basa en la comparación entre el flux de agua desionizada obtenido con la membrana antes del ensuciamiento y posteriormente a la etapa de limpieza. Generalmente se suele considerar que una membrana está limpia, y por tanto que el protocolo de limpieza ha resultado efectivo, cuando se ha restaurado el flux de agua desionizada que se conseguía con la membrana nueva, previamente al ensuciamiento.

Sin embargo, tras el ensuciamiento de la membrana no sólo la permeabilidad de la misma se ve afectada, sino también otras propiedades como la carga superficial. Por ello, las medidas de potencial zeta para determinar la carga de la membrana pueden también ser de utilidad para constatar la recuperación de las propiedades iniciales de la misma y evaluar por tanto la efectividad de un proceso de limpieza determinado.

Por otra parte, las técnicas de microscopía como AFM o FESEM, son una herramienta muy útil puesto que permiten la caracterización de las membranas así como la evaluación de los procesos de ensuciamiento y limpieza de éstas mediante la visualización de la superficie, a escalas incluso nanométricas. Además, a partir de las micrografías AFM, como se ha comentado previamente, puede determinarse la distribución media de poros de la membrana y su rugosidad superficial, y evaluar de este modo si un protocolo de limpieza ha sido o no correctamente diseñado.

3. APLICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA EN LA INDUSTRIA TEXTIL

Tal y como afirma Koyunku [87], los primeros estudios relacionados con el tratamiento de efluentes textiles mediante tecnologías de membrana comenzaron en 1970, con membranas de microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. Posteriormente, en 1990, comenzaron también los tratamientos con membranas de nanofiltración. Desde entonces, la eficiencia de los distintos procesos de membrana en el tratamiento de las aguas residuales textiles ha sido ampliamente probada y reconocida. Mientras que la MF es capaz de eliminar materia en suspensión, la UF permite separar partículas y macromoléculas, reduciendo el elevado contenido en materia orgánica de los efluentes textiles, aunque sin eliminar el color completamente. Pese a la moderada eficiencia en la reducción del color, el permeado de la UF puede cumplir los requisitos para permitir la reutilización del agua en algunos procesos de la industria textil en los que la calidad del agua requerida es menor, como el lavado o el aclarado. Cuando se requiere una mayor depuración del agua, puede utilizarse la NF, que permite la separación eficaz de compuestos de bajo peso molecular y de algunas sales divalentes, o

alternativamente la OI, que además es capaz de eliminar todas las sales minerales, obteniendo una reducción de prácticamente el 100% del color y del contenido salino de las aguas residuales.

Como ya se ha comentado previamente, mientras otro tipo de tratamientos son capaces de disminuir la contaminación de las aguas residuales por debajo de los límites establecidos para su vertido, la calidad del agua no es suficiente para su reutilización en los procesos textiles. Sin embargo, la viabilidad de los procesos de membrana para la reutilización de los efluentes textiles, incluso en procesos que requieren una elevada calidad del agua utilizada, como la tintura, ha sido demostrada por gran diversidad de autores, dejando constancia de las ventajas tanto económicas como medioambientales que esto supone.

Las membranas de NF, por ejemplo, son capaces de separar el efluente en una corriente de rechazo conteniendo los colorantes y la mayor parte de los iones divalentes mientras dejan pasar el agua y parte de las sales monovalentes, como NaCl, a través de la membrana en la corriente de permeado. Por ejemplo, Tang y Chen [88] en su estudio utilizaron una membrana de NF para el tratamiento de un agua textil sintética, compuesta por un colorante reactivo y NaCl, con vistas a la reutilización del permeado. Los resultados mostraron una elevada calidad del permeado obtenido, sin coloración apreciable (rechazo medio del colorante 98%) y con una elevada concentración de sal (rechazo medio 14%), lo que permite su reutilización en la fase de tintura del proceso textil para la preparación de baños de tintura, reduciendo los costes al minimizar la cantidad adicional de sal requerida debido a la alta concentración de NaCl presente en el permeado reciclado. Posteriormente, Koyunku et al. [89] realizaron un estudio similar pero utilizando un agua residual textil real, procedente de un baño de tintura con

colorante reactivo, y demostrando la capacidad de la NF para reutilizar el permeado en la preparación de nuevos baños.

Por su parte, las membranas de OI permiten no sólo el rechazo completo de colorantes sino también de sales y especies iónicas, solucionando el problema del vertido de las aguas residuales textiles, caracterizadas por su elevada salinidad y permitiendo además la reutilización del agua en procesos como la tintura, en los que se requiere una elevada calidad del agua. Por ejemplo, en el estudio realizado por Dhodapkar et al. [90], se utilizó la OI en distintas industrias textiles tras un tratamiento terciario de los efluentes con el fin de reciclar el agua como alimentación para calderas. Las membranas de OI eliminaban 96-98% y >99% de los sólidos disueltos y de fosfatos respectivamente, así como 96-98%, 95-98% y >99% de sodio, cloruro e iones divalentes de magnesio y calcio respectivamente. De esta forma, el permeado de la OI cumplía los estándares de calidad de agua de alimentación para calderas, donde la corrosión debido a la alcalinidad y la presencia de cloruros es un problema importante.

En la investigación llevada a cabo por Blanco et al. [15] se demostró que sólo añadiendo una etapa final de OI en el tratamiento combinado biológico y de oxidación avanzada de un efluente textil era posible la reutilización de agua en el proceso de tintura. Pese a que la combinación de un tratamiento biológico y uno de oxidación avanzada proporcionaba una elevada calidad del agua gracias a la degradación de la materia orgánica, bacterias y compuestos aromáticos, la cantidad de hierro y de cloruro presente así como la dureza del agua no cumplían los límites para la reutilización interna del agua requeridos por la propia industria. El tratamiento posterior con una membrana de OI permitía el cumplimiento de estos requisitos y por tanto el reciclado del

efluente en el proceso de tintura, con resultados similares a los obtenidos utilizando agua no reutilizada.

La NF y la OI, por tanto, han sido ampliamente utilizadas con éxito en el tratamiento de efluentes textiles cumpliendo no sólo los límites de vertido sino, lo que es más importante, los requisitos para la reutilización del agua en distintos procesos textiles. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, el principal obstáculo en la aplicación de las tecnologías de membrana es el ensuciamiento de las mismas tras un largo periodo de operación. El adecuado pretratamiento de los efluentes es una posible solución a este problema, capaz de elevar la eficiencia del proceso y prevenir el ensuciamiento de las membranas. En el caso de la industria textil, los procesos de MF y UF están reconocidos como los más apropiados para este fin, reduciendo especialmente la materia en suspensión y la carga orgánica (DQO) para mejorar el funcionamiento posterior de las membranas de NF y OI y prolongar su vida útil.

Un ejemplo de ello es el trabajo de Gozávez-Zafrilla et al. [18] en el que un efluente textil fue tratado mediante nanofiltración de dos formas distintas: directamente, sin tratamiento previo, y tras un pretratamiento consistente en una etapa de UF. Los autores analizaron el ensuciamiento de la membrana de NF en ambos casos, midiendo el flux de permeado y la retención de sales y de DQO. Los resultados de la NF directa mostraron la obtención de un permeado de calidad adecuada para su reutilización (reducción de DQO del 99% y rechazo de sal 95-97%) pero con un importante ensuciamiento de la membrana asociado. Sin embargo, realizando el pretratamiento se obtuvo un aumento del flux de permeado de aproximadamente un 50% debido a una reducción de la DQO (responsable de gran parte del ensuciamiento) del 40% durante la etapa de UF.

En el estudio llevado a cabo por Uzal et al. [91] se evaluó la posible aplicación de membranas de MF y UF como pretratamiento de la NF u OI para la reutilización de aguas residuales procedentes de la tintura, utilizando la MF como pretratamiento de la UF con dos alternativas posibles: MF simple de 5 μm y MF secuencial de 5 μm y 0.45 μm consecutivamente. El permeado de la MF fue posteriormente tratado mediante UF con membranas de distinto umbral de corte molecular (entre 1 y 100 kDa). El tratamiento que proporcionó mejores resultados, y que por tanto fue seleccionado como pretratamiento para posteriores procesos de NF u OI, fue la MF previa simple de 5 μm seguida de la UF con la membrana de 100 kDa, teniendo en cuenta su elevado flux y el rechazo de color, DQO y conductividad (índices de rechazo del tratamiento completo MF+UF: 98%, 61% y 10% respectivamente).

Tahri et al. [92] confirmaron en su trabajo que el uso de MF previamente a la NF en el tratamiento de baños de tintura para su reutilización mejoraba la efectividad del proceso, alargando el tiempo de operación e incrementando el flux de permeado. Este pretratamiento permitía una reducción de la carga contaminante superior al 50%, a excepción de la retención de sales, que no excedía el 13%, limitando por tanto el efecto del ensuciamiento y deterioro de la membrana de NF producido por la acumulación de partículas, bacterias y otros sólidos en suspensión.

Sin embargo, los procesos que utilizan membranas con mayor tamaño de poro (MF y UF) no están limitados a su uso como pretratamiento de otros procesos de membrana, sino que también se ha demostrado su efectividad como tratamiento único. Por ejemplo la UF puede ser utilizada como tratamiento para eliminación de colorantes o para reutilizar el efluente en procesos donde la calidad del agua requerida es menor, como los procesos de lavado o aclarado.

Brites y de Pinho [93] verificaron que la UF es un tratamiento adecuado para la decoloración de las aguas residuales procedentes de la tintura de curtidos, probando experimentalmente varias membranas de distinto corte molecular (entre 3 y 40 kDa) y obteniendo en todos los casos una reducción del color superior al 70%, lo que hacía posible la reutilización de las aguas en otros procesos.

También Golob y Ojstršek [94] demostraron la efectividad de una membrana de UF de 10 kDa en la eliminación de colorantes dispersos y de tina, obteniendo una reducción prácticamente completa del color (superior al 97%), de la DQO y del carbón orgánico total, proporcionando valores por debajo de los límites establecidos para el vertido de los efluentes.

Asimismo, Aouni et al. [95] obtuvieron resultados satisfactorios en la depuración mediante ultrafiltración, utilizando membranas de 1 y 10 kDa, de un agua textil sintética (conteniendo distintos colorantes reactivos y NaCl) y de un agua real procedente de la etapa de aclarado de una industria textil. Ambas membranas proporcionaron elevados coeficientes de retención de DQO (>80%) durante el tratamiento del agua sintética, con una decoloración total observada en el caso de la membrana de menor corte molecular. Además se obtuvo una mejora de la calidad del agua residual real en términos de DQO y color, con coeficientes de retención superiores al 70% y al 90%, respectivamente, utilizando la membrana de 1 kDa.

Otro ejemplo de la utilización de procesos de UF para el tratamiento de efluentes textiles es el estudio realizado por Barredo-Damas et al. [12] en el que se evaluó el tratamiento de un agua residual textil mediante membranas cerámicas de UF de distintos MWCO (30, 50 y 150 kDa), obteniendo una significativa reducción de la carga contaminante (rechazo de DQO, color y

turbidez >70%, >96% y >93% respectivamente) y demostrando, por tanto, la idoneidad del tratamiento.

Sin embargo, la solución más conveniente para el tratamiento de los efluentes textiles, teniendo en cuenta no sólo las estrictas normas ambientales sino también la protección de los recursos naturales, es una estrategia de combinación de distintos procesos de membrana. Existen numerosos estudios con excelentes resultados que combinan diferentes tecnologías de membrana para lograr una más eficiente reutilización de todos los efluentes y productos, maximizando la efectividad del proceso y minimizando el impacto ambiental y los costes de operación. Un ejemplo de ello es el estudio llevado a cabo por Vergili et al. [35] sobre el tratamiento de los efluentes de los baños de tintura mediante procesos integrados de membrana. En el citado estudio se utilizaron membranas de UF, NF y OI en diferentes combinaciones, analizando técnica y económicamente los distintos procesos. Los resultados obtenidos probaron la viabilidad técnica y económica de la reutilización del agua residual tratada y de otros consumibles (como NaCl) en diversos procesos textiles, así como del vertido cero de efluentes líquidos, lo que reduce en gran medida el impacto ambiental de este tipo de industrias.

En resumen, resulta evidente por tanto la importancia adquirida en las últimas décadas por las tecnologías de membrana en el tratamiento de efluentes de la industria textil, destacando de manera especial el papel de la ultrafiltración, bien individualmente o bien en combinación con otros procesos de membrana, como pretratamiento de los mismos.

4. JUSTIFICACIÓN

Tal y como se ha comentado a lo largo del presente capítulo, la creciente demanda de agua, provocada fundamentalmente por desarrollo industrial y el aumento de la densidad de población, ha impulsado a la implantación de los sistemas de membrana a gran escala, especialmente en aquellas industrias con elevado consumo de agua, donde se plantea la posibilidad de reutilizar efluentes y reducir su impacto sobre el medio ambiente, como es el caso del sector textil, considerado además como uno de los sectores industriales más contaminantes.

Mediante la combinación de las tecnologías de membrana, es posible reutilizar como agua de proceso la mayor parte del efluente residual textil obteniendo una corriente libre de sales, color y otros agentes químicos. Sin embargo, el principal problema para la implantación industrial de dichas tecnologías, se debe a la reducción de la densidad de flujo y de la selectividad de las membranas como consecuencia de su progresivo ensuciamiento, debiendo recurrir a limpiezas periódicas, con el consiguiente consumo de energía, productos químicos y agua, lo que incrementa los costes de operación además de provocar el deterioro del rendimiento de las membranas. Por ello, tanto el estudio de los mecanismos de ensuciamiento como el desarrollo de procesos de limpieza adecuados, juegan un papel decisivo en la implantación de las tecnologías de membrana. Por otra parte, actuando a distintos niveles como optimizando el pretratamiento o ajustando las condiciones de operación (presión transmembranal, velocidad tangencial, pH y temperatura), se pueden minimizar los mencionados fenómenos de ensuciamiento.

En este contexto se integra la presente Tesis Doctoral, cuyo objeto es fundamentalmente analizar en profundidad tanto los posibles fenómenos de

ensuciamiento como la influencia de los parámetros de operación sobre el proceso de ultrafiltración aplicado al tratamiento de efluentes de la industria textil, empleando membranas inorgánicas de tipo cerámico, por su mayor resistencia química, mecánica y térmica. Simultáneamente se pretende desarrollar protocolos de limpieza adecuados, evaluando su eficacia.

Muchos estudios relacionados con el tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante tecnologías de membrana se han llevado a cabo con efluentes reales. Sin embargo, la gran variabilidad de las características y de la composición de dichos efluentes dificulta el estudio del comportamiento de las membranas y de los mecanismos de ensuciamiento. Por este motivo, en el presente trabajo se propone la utilización de diferentes efluentes sintéticos, es decir, disoluciones modelo de composición conocida, fácilmente reproducibles, simulando los efluentes de la industria textil, con el fin de facilitar el estudio del ensuciamiento y la contribución de cada uno de los componentes a dicho fenómeno, así como las interacciones entre ellos y con las membranas. Partiendo de disoluciones sencillas hasta disoluciones formadas por varios componentes se facilita el análisis del proceso.

Por ello, el presente trabajo de investigación ofrece un nuevo punto de vista que permitirá contribuir a la comprensión de los fenómenos de ensuciamiento derivados del tratamiento de efluentes textiles que, como se ha comentado, es actualmente el principal inconveniente para la implantación de las tecnologías de membrana a nivel industrial. De este modo, contribuyendo a la mayor comprensión de dichos fenómenos es posible optimizar el proceso y aumentar el rendimiento global, con los consiguientes beneficios medioambientales y económicos que esto conlleva. Además, al profundizar en el estudio del comportamiento de las membranas bajo distintas condiciones de operación durante el tratamiento de dichos efluentes se contribuye a ampliar

los conocimientos científico-técnicos actuales en este campo, lo que resulta siempre beneficioso cuando se pretende implantar un determinado proceso.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Barredo Damas, Reutilización de efluentes textiles mediante técnicas de membrana (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [2] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente, Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector textil, 2004.
- [3] S. Judd, Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Elsevier, Oxford (UK), 2003.
- [4] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Memb. Sci.* 269 (2006) 15–34.
- [5] A.L. Ahmad, S.W. Puasa, Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 257–265.
- [6] N. Terinte, B.M.K. Manda, J. Taylor, K.C. Schuster, M.K. Patel, Environmental assessment of coloured fabrics and opportunities for value creation: spin-dyeing versus conventional dyeing of modal fabrics, *J. Clean. Prod.* (2014) 1–12.
- [7] V. Tigini, P. Giansanti, A. Mangiavillano, A. Pannocchia, G.C. Varese, Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74 (2011) 866–873.
- [8] A.M. Lotito, U. Fratino, G. Bergna, C. Di Iaconi, Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater, *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 261–269.
- [9] I. Khouni, B. Marrot, P. Moulin, R. Ben Amar, Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes, *Desalination.* 268 (2011) 27–37.
- [10] J. Pey Clemente, Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2008.

- [11] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manage.* 93 (2012) 154–168.
- [12] S. Barredo-Damas, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca, Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 211–218.
- [13] E. Tsantaki, T. Velegraki, A. Katsaounis, D. Mantzavinos, Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode., *J. Hazard. Mater.* 207-208 (2012) 91–96.
- [14] V. Khandegar, A.K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 949–963.
- [15] J. Blanco, F. Torrades, M. Morón, M. Brouta-Agnésa, J. García-Montaño, Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 469–475.
- [16] I. Ciabatti, F. Tognotti, L. Lombardi, Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate, *Desalination.* 250 (2010) 222–228.
- [17] F. El-Gohary, a. Tawfik, Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process, *Desalination.* 249 (2009) 1159–1164.
- [18] J.M. Gozávez-Zafrilla, D. Sanz-Escribano, J. Lora-García, M.C. León Hidalgo, Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry, *Desalination.* 222 (2008) 272–279.
- [19] M. Haroun, A. Idris, Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor, *Desalination.* 237 (2009) 357–366.
- [20] B. Merzouk, K. Madani, A. Sekki, Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies, *Desalination.* 250 (2010) 573–577.
- [21] F.M.M. Paschoal, M.A. Anderson, M.V.B. Zanoni, The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes, *Desalination.* 249 (2009) 1350–1355.
- [22] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat, T. Nuyut, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 918–926.
- [23] R.G. Saratale, S.S. Gandhi, M. V Purankar, M.B. Kurade, S.P. Govindwar, S.E. Oh, et al., Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C.I.

- Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus* sp. RGS., *J. Biosci. Bioeng.* 115 (2013) 658–667.
- [24] A.I. del Río García, Estudio de la reducción, oxidación y oxido-reducción electroquímica aplicado a la decoloración/degradación de aguas de tinte textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromóforo (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [25] S. Wijetunga, X.-F. Li, C. Jian, Effect of organic load on decolorization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 792–798.
- [26] I. Khouni, B. Marrot, R. Ben Amar, Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium, *Sep. Purif. Technol.* 87 (2012) 110–119.
- [27] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dye. Pigment.* 77 (2008) 16–23.
- [28] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 629–641.
- [29] G. Annadurai, L.Y. Ling, J.-F. Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis., *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 337–46.
- [30] P. Aragonés-Beltrán, J.A. Mendoza-Roca, A. Bes-Piá, M. García-Melón, E. Parra-Ruiz, Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical-chemical treatment of textile wastewater, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 288–295.
- [31] U. Tezcan Un, E. Aytac, Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater, *J. Environ. Manage.* 123 (2013) 113–119.
- [32] J. Blanco, F. Torrades, M. De la Varga, J. García-Montaña, Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination.* 286 (2012) 394–399.
- [33] J. Li, D. Wang, D. Yu, P. Zhang, Y. Li, Performance and membrane fouling in an integrated membrane coagulation reactor (IMCR) treating textile wastewater, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 82–90.
- [34] A. Bes-Piá, B. Cuartas-Urbe, J.-A. Mendoza-Roca, M.I. Alcaina-Miranda, Study of the behaviour of different NF membranes for the reclamation of a

- secondary textile effluent in rinsing processes., *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 341–348.
- [35] I. Vergili, Y. Kaya, U. Sen, Z.B. Gönder, C. Aydiner, Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach, *Resour. Conserv. Recycl.* 58 (2012) 25–35.
- [36] M. Marcucci, G. Ciardelli, A. Matteucci, L. Ranieri, M. Russo, Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes, *Desalination.* 149 (2002) 137–143.
- [37] X. Lu, L. Liu, R. Liu, J. Chen, Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study, *Desalination.* 258 (2010) 229–232.
- [38] T.A. Nguyen, R.-S. Juang, Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 109–117.
- [39] E. Kurt, D.Y. Koseoglu-Imer, N. Dizge, S. Chellam, I. Koyuncu, Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater, *Desalination.* 302 (2012) 24–32.
- [40] M.V. Galiana-Aleixandre, Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2010.
- [41] L. Wang, J. Chen, Y. Hung, N. Shamma, Membrane and desalination technologies, Humana Press, USA, 2011.
- [42] S. Luque, D. Gómez, J. Álvarez, Industrial Applications of Porous Ceramic Membranes (Pressure-Driven Processes), *Membr. Sci. Technol.* 13 (2008) 177–216.
- [43] M. Cheryan, Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1998.
- [44] L. Palacio Martínez, Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas (Tesis Doctoral), Universidad de Valladolid, 1998.
- [45] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, Wiley, West Sussex, England, 2004.
- [46] K.M. Majewska-Nowak, Application of ceramic membranes for the separation of dye particles, *Desalination.* 254 (2010) 185–191.

-
- [47] S.-J. Lee, M. Dilaver, P.-K. Park, J.-H. Kim, Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models, *J. Memb. Sci.* 432 (2013) 97–105.
- [48] B. Hofs, J. Ogier, D. Vries, E.F. Beerendonk, E.R. Cornelissen, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 365–374.
- [49] S. Lee, J. Cho, Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal, *Desalination*. 160 (2004) 223–232.
- [50] M.A.B. Piá, Reutilización de aguas residuales de la industria textil aplicando conjuntamente tratamiento físico-químico y procesos de membranas (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2003.
- [51] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, Wiley, West Sussex, England, 2007.
- [52] Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, P. Sauvade, W. Ballout, A. Szymczyk, Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance, *J. Memb. Sci.* 411-412 (2012) 193–200.
- [53] *Instruction Manual SurPASS Electrokinetic analyzer*, Anton Paar GmbH, Graz, Austria, 2012.
- [54] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*. 95 (1994) 269–286.
- [55] P. Narong, A.E. James, Sodium chloride rejection by a UF ceramic membrane in relation to its surface electrical properties, *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 122–129.
- [56] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, A. Vidonne, A New Tangential Streaming Potential Setup for the Electrokinetic Characterization of Tubular Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 2931–2949.
- [57] N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [58] A. Al-Amoudi, R.W. Lovitt, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *J. Memb. Sci.* 303 (2007) 4–28.
- [59] M. Stoller, M. Bravi, A. Chianese, Threshold flux measurements of a nanofiltration membrane module by critical flux data conversion, *Desalination*. 315 (2013) 142–148.

- [60] C. Ho, A. Zydney, A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 389–399.
- [61] S.-H. Lin, C.-L. Hung, R.-S. Juang, Applicability of the exponential time dependence of flux decline during dead-end ultrafiltration of binary protein solutions, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 211–217.
- [62] K.W.K. Yee, D.E. Wiley, J. Bao, A unified model of the time dependence of flux decline for the long-term ultrafiltration of whey, *J. Memb. Sci.* 332 (2009) 69–80.
- [63] L. Song, Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *J. Memb. Sci.* 139 (1998) 183–200.
- [64] R. Davis, Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes, *Sep. Purif. Methods.* (1992) 75–126.
- [65] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws – Application to power-law non-newtonian fluids, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 60 (1982) 183–187.
- [66] R.W. Field, D. Wu, J. a. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 259–272.
- [67] M.C. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, E. Bergantiños Rodríguez, Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 232–241.
- [68] M. Yazdanshenas, S.A.R. Tabatabaee-Nezhad, M. Soltanieh, R. Roostaazad, A.B. Khoshfetrat, Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale, *Desalination.* 258 (2010) 194–200.
- [69] A. Cassano, M. Marchio, E. Drioli, Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality, *Desalination.* 212 (2007) 15–27.
- [70] E.-E. Chang, S.-Y. Yang, C.-P. Huang, C.-H. Liang, P.-C. Chiang, Assessing the fouling mechanisms of high-pressure nanofiltration membrane using the modified Hermia model and the resistance-in-series model, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 329–336.
- [71] H. Mallubhotla, G. Belfort, Semiempirical Modeling of Cross-Flow Microfiltration with Periodic Reverse Filtration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2920–2928.

- [72] J. Cho, G. Amy, Y. Yoon, J. Sohn, Predictive models and factors affecting natural organic matter (NOM) rejection and flux decline in ultrafiltration (UF) membranes, *Desalination*. 142 (2002) 245–255.
- [73] H.-G. Kim, C. Park, J. Yang, B. Lee, S.-S. Kim, S. Kim, Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions, *Desalination*. 202 (2007) 150–155.
- [74] F. Du, P. Ciaciuch, S. Bohlen, Y. Wang, M. Baune, J. Thöming, Intensification of cross-flow membrane filtration using dielectrophoresis with a novel electrode configuration, *J. Memb. Sci.* 448 (2013) 256–261.
- [75] S.R. Gonzalez-Avila, F. Prabowo, A. Kumar, C.-D. Ohi, Improved ultrasonic cleaning of membranes with tandem frequency excitation, *J. Memb. Sci.* 415-416 (2012) 776–783.
- [76] J. Tian, Z. Chen, Y. Yang, H. Liang, J. Nan, G. Li, Consecutive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water, *Water Res.* 44 (2010) 59–68.
- [77] S. Popović, M. Djurić, S. Milanović, M.N. Tekić, N. Lukić, Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 101 (2010) 296–302.
- [78] W.S. Ang, S. Lee, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 272 (2006) 198–210.
- [79] A. Maskooki, S.A. Mortazavi, A. Maskooki, Cleaning of spiralwound ultrafiltration membranes using ultrasound and alkaline solution of EDTA, *Desalination*. 264 (2010) 63–69.
- [80] M.-J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, M.-C. Vincent-Vela, Cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA by means of saline solutions, *Sep. Purif. Technol.* 125 (2014) 1–10.
- [81] H. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, J. Nuortila-Jokinen, A. Grönroos, Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater., *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 295–302.
- [82] M. Cai, S. Wang, Y. Zheng, H. Liang, Effects of ultrasound on ultrafiltration of *Radix astragalus* extract and cleaning of fouled membrane, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 351–356.
- [83] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics., *Water Res.* 40 (2006) 840–850.
- [84] H.M. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, *Desalination*. 181 (2005) 319–335.

- [85] Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review., *J. Environ. Manage.* 104 (2012) 127–41.
- [86] D.B. Voncina, A.M. Le Marechal, Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂, *Dye. Pigment.* 59 (2003) 173–179.
- [87] I. Koyuncu, Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity, *Desalination.* 143 (2002) 243–253.
- [88] C. Tang, V. Chen, Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination.* 143 (2002) 11–20.
- [89] I. Koyuncu, D. Topacik, E. Yuksel, Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 77–85.
- [90] R.S. Dhodapkar, G.R. Pophali, T. Nandy, S. Devotta, Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries, *Desalination.* 217 (2007) 291–300.
- [91] N. Uzal, L. Yilmaz, U. Yetis, Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing, *Desalination.* 240 (2009) 198–208.
- [92] N. Tahri, G. Masmoudi, E. Ellouze, A. Jrad, P. Drogui, R. Ben Amar, Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent, *J. Clean. Prod.* 33 (2012) 226–235.
- [93] A.M. Brites Alves, M.N. de Pinho, Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters, *Desalination.* 130 (2000) 147–154.
- [94] V. Golob, A. Ojstršek, Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dye. Pigment.* 64 (2005) 57–61.
- [95] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Uribe, A. Bes-Pía, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, *Desalination.* 297 (2012) 87–96.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es estudiar el proceso de ultrafiltración mediante membranas cerámicas durante el tratamiento de efluentes procedentes de baños de tintura del sector textil con vías a eliminar el color y reducir su carga contaminante para su reutilización, ahondando en el estudio de los mecanismos de ensuciamiento que experimentan las membranas bajo distintas condiciones de operación. Para ello se propone utilizar, en plantas a escala de laboratorio, distintas disoluciones modelo (efluentes sintéticos) que simulan diferentes efluentes generados en los baños de tintura, con el fin de analizar los fenómenos de ensuciamiento en profundidad, lo que permitirá modelizar el comportamiento del proceso de UF, desarrollando además protocolos de limpieza eficaces, con vías a su aplicación industrial.

1.2. Objetivos específicos

Para alcanzar este objetivo principal se han establecido los siguientes objetivos específicos o parciales:

- Realizar una amplia revisión bibliográfica con el fin de conocer el estado actual de los conocimientos científico-técnicos en el campo de interés.
- Formular la composición de las aguas residuales sintéticas (mediante disoluciones modelo de diversa tipología) que simulen los efluentes textiles

reales y que permitan estudiar el ensuciamiento de las membranas por presencia de sustancias orgánicas, colorantes y sales inorgánicas.

- Caracterizar las membranas inorgánicas de UF mediante la determinación de los parámetros característicos (coeficiente de permeabilidad y resistencia intrínseca de la membrana) evaluando su estado previo y posterior a la ultrafiltración. Determinar además su carga superficial mediante el análisis del potencial zeta.
- Analizar el comportamiento de las membranas en planta piloto en términos de flujo y rechazo de solutos, estudiando la influencia de los parámetros de operación (presión transmembranal, velocidad tangencial, concentración, temperatura y pH) y del umbral de corte molecular de las membranas sobre los fenómenos de ensuciamiento.
- Seleccionar la composición más idónea que simule un efluente textil real y comparar el comportamiento de las membranas ante dicho efluente sintético y un efluente real, analizando el proceso de depuración global.
- Modelizar el comportamiento del proceso de UF y predecir la evolución de la densidad de flujo de permeado utilizando modelos empíricos y semi-empíricos, permitiendo discernir el mecanismo que gobierna el descenso del flux.
- Desarrollar protocolos de limpieza y evaluar su eficacia a partir de medidas de flujo y mediante técnicas de microscopía, realizando un análisis morfológico a nivel de superficie y sección transversal. Estudiar además la limpieza de las membranas mediante métodos físicos, como la técnica de los ultrasonidos.

Por otra parte, dado que la etapa de UF se considera como tratamiento previo a la etapa de NF, con vías a la reutilización de las aguas residuales en el proceso textil, se ha propuesto complementar el trabajo de investigación realizando un estudio de la etapa de NF utilizando membranas cerámicas, analizando su comportamiento y evaluando el ensuciamiento frente a varios efluentes sintéticos de distinta composición.

2. PLAN DE TRABAJO

La elaboración de la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo siguiendo un plan de trabajo estructurado en una serie de fases, con el fin de conseguir los objetivos propuestos. Dichas fases se resumen a continuación:

- 1) Revisión bibliográfica a través del servicio de artículos y base de datos electrónica *ScienceDirect* y de la biblioteca y hemeroteca de la Universidad Politécnica de Valencia. Esta etapa de documentación se ha llevado a cabo además paralelamente al resto de las fases del trabajo para el correcto análisis y justificación de los resultados obtenidos.
- 2) Formulación y caracterización de las disoluciones modelo de distinta tipología (uno, dos o más solutos) a utilizar, seleccionando los distintos componentes (colorante, sales inorgánicas y materia orgánica) en base a la bibliografía consultada.
- 3) Selección y caracterización de las membranas cerámicas comerciales a utilizar. Planificación de ensayos y puesta a punto de los equipos.
- 4) Realización de ensayos de ultrafiltración con disoluciones de un único soluto (colorante) bajo distintas condiciones de operación (presión

transmembranal, velocidad tangencial y concentración) optimizando las mismas y analizando el ensuciamiento producido.

- 5) Realización de ensayos de ultrafiltración con disoluciones de varios solutos, estudiando la influencia de la adición de sal y materia orgánica en distintas concentraciones, así como el efecto de diferentes parámetros de operación (presión transmembranal, pH, temperatura y MWCO) sobre el comportamiento y el ensuciamiento de las membranas, evaluando además las interacciones entre los solutos presentes.
- 6) Realización de ensayos de ultrafiltración de efluentes procedentes de una industria textil real mediante diferentes membranas y comparación de los resultados obtenidos con la ultrafiltración del efluente sintético seleccionado.
- 7) Modelización de la densidad de flujo de permeado y comprobación del ajuste de los datos experimentales a distintos modelos empíricos y semi-empíricos, seleccionando el más apropiado para describir el comportamiento de las membranas.
- 8) Desarrollo de un protocolo de limpieza eficaz en la recuperación de las propiedades iniciales de la membrana tras el ensuciamiento. Validación del protocolo mediante medidas de permeabilidad así como mediante distintas técnicas de microscopía (AFM y FESEM).
- 9) Estudio de la limpieza de las membranas mediante ultrasonidos, optimizando los parámetros de operación a través de un estudio estadístico de diseño de experimentos.

- 10) Realización de ensayos de nanofiltración con membranas cerámicas de distinto material y MWCO para el tratamiento de diferentes efluentes sintéticos, estudiando el efecto de la composición del alimento y de las características de la membrana sobre el desarrollo del proceso.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

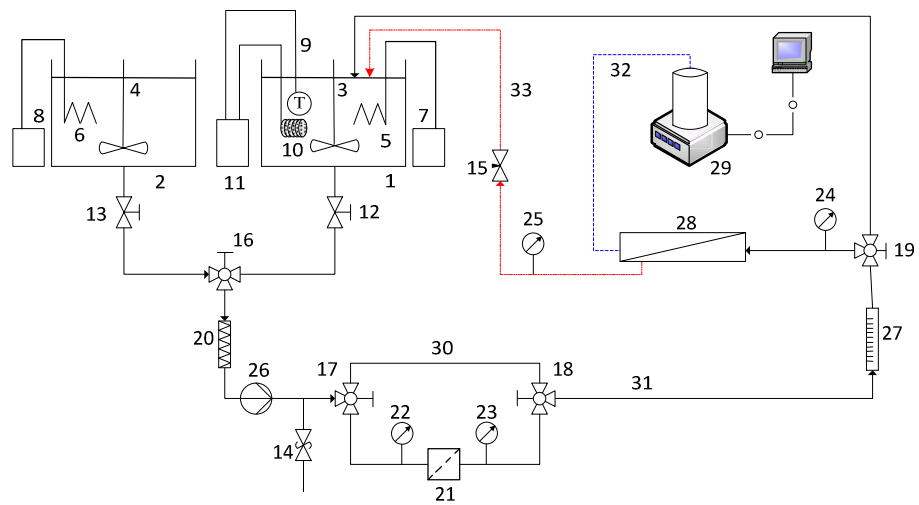
En este capítulo se incluye la descripción de los distintos equipos, materiales y reactivos químicos utilizados durante la fase experimental. Del mismo modo se describen los diferentes métodos analíticos utilizados para la caracterización de las muestras, así como la metodología experimental de los distintos tipos de ensayos llevados a cabo.

1. PLANTAS PILOTO

Durante el desarrollo de la fase experimental se han utilizado cuatro plantas piloto distintas, tres de ellas para llevar a cabo ensayos de ultrafiltración (denominadas Planta de UF 1, 2 y 3 respectivamente) y una cuarta para realizar ensayos de nanofiltración (NF). Las plantas de UF 1 y 2 habían sido diseñadas previamente en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia para trabajos de investigación anteriores. Sin embargo, el diseño y la construcción de la planta de UF 3 se han llevado a cabo durante la realización del presente trabajo de investigación. Por otra parte, los ensayos de nanofiltración se han realizado durante la estancia llevada a cabo en el *Laboratory of Membrane Technology and Technical Polymer Chemistry* (LMTTPC) de la *Lappeenranta University of Technology* (Finlandia) con la planta correspondiente, la cual había sido diseñada previamente en dicho centro para trabajos anteriores. En los siguientes subapartados se describen detalladamente dichas plantas piloto.

1.1. Planta piloto de ultrafiltración 1

En la Figura III.1 se presenta un esquema detallado de la planta de UF 1, mostrando todos los elementos que la componen, mientras que en las Figuras III.2 y III.3 se muestra una imagen de dicha planta y el detalle de la carcasa donde se aloja la membrana tubular.



1	Tanque alimentación	12,13	Válvula	28	Membrana
2	Tanque limpieza	14	Válvula seguridad	29	Balanza
3,4	Agitador	15	Válvula aguja	30	Bypass
5,6	Resistencia	16-19	Válvula 3 vías	31	Corriente alimento
7,8	Regulador potencia	20,21	Filtro	32	Corriente permeado
9	Sonda temperatura	22-25	Manómetro	33	Corriente rechazo
10	Refrigerador	26	Bomba		
11	Regulador temperatura	27	Caudalímetro		

Figura III.1. Esquema de la planta piloto de UF 1.



Figura III.2. Planta piloto de UF 1.

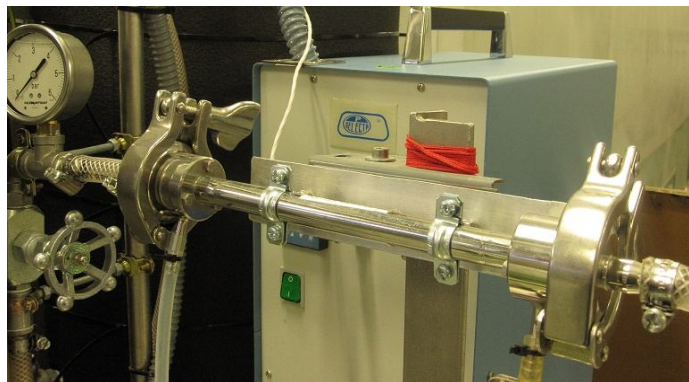


Figura III.3. Detalle de la carcasa para membranas tubulares (TAMI Industries).

Como se puede observar, la planta consta de un tanque de alimentación y un tanque de limpieza. Ambos están dotados de un sistema de agitación, con el fin de homogeneizar la temperatura y la composición de la disolución utilizada, además de una resistencia conectada a un regulador de potencia. Asimismo el tanque de alimentación incorpora un sistema regulador de temperatura que consiste en una sonda de temperatura, un refrigerador y un regulador que mantiene la temperatura de trabajo establecida.

Un filtro metálico de 100 μm en forma de "Y" evita el paso de las posibles partículas en suspensión que podrían dañar la bomba que impulsa el fluido a través de toda la planta. La bomba es de velocidad variable, la cual se regula desde un panel de control, lo que ofrece la posibilidad de trabajar a distintas velocidades tangenciales. Una válvula de seguridad permite desviar parte del caudal en el caso de que se sobrepase la presión máxima admitida por la bomba. Tras la bomba, un filtro de 25 μm retiene posibles agregados moleculares del alimento. Los manómetros situados antes y después de dicho filtro miden la pérdida de carga en el interior de éste. Una notable diferencia de presión entre ambos indica que el filtro está obstruido y se debe sustituir. El caudalímetro que se encuentra a continuación permite determinar el flujo volumétrico que entra en la carcasa en la que se ubica la membrana de ultrafiltración. Mediante los manómetros situados a la entrada y la salida se mide la presión transmembranal, regulada gracias a la válvula de aguja que se encuentra a la salida de la corriente de rechazo.

La corriente de alimento que entra en el módulo de membrana se divide en una corriente de rechazo y una corriente de permeado, devolviéndose ambas al tanque de alimentación cuando se opera en modo recirculación completa, es decir, a concentración constante. Cuando así se requiere, el permeado se recoge sobre una balanza durante un determinado intervalo de

tiempo para poder determinar el caudal. Dicha balanza está conectada a un ordenador que registra los datos mediante un software de adquisición de datos (Balance Connection 4.0 Kern®, Alemania).

Por último, existe un *bypass* que permite desviar la corriente de alimento para evitar así su paso por el filtro en los casos en que se trabaja bajo condiciones de operación más severas de pH y temperatura que pudieran dañarlo, por ejemplo durante las operaciones de limpieza.

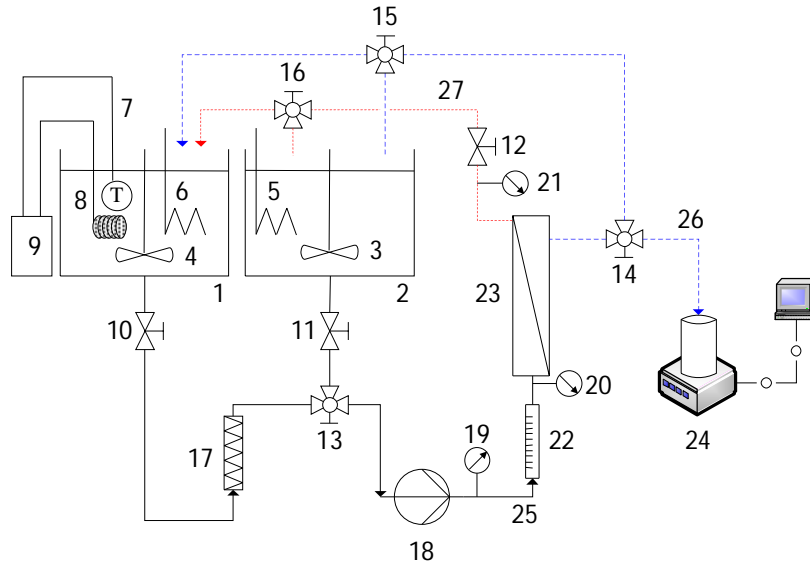
Todos los componentes de la planta se encuentran situados en una estructura de acero inoxidable que soporta toda la instalación. Para completar la descripción de la planta piloto, se presentan a continuación algunos detalles técnicos de los elementos más importantes:

- Carcasa Mini-Filter versión Micro-clamp de TAMI Industries (Francia) de acero inoxidable AISI-316 L, con conexiones tipo clamp DN38 y capacidad para membranas cerámicas tubulares de 10 mm de diámetro exterior y 250 mm de longitud.
- Caudalímetro modelo SC-250 DN15 de Tecfluid (España) con caudal de medida máximo de $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y precisión del 2.5% del valor final de escala.
- Refrigerador de inmersión modelo Frigedor-Reg de Selecta (España), con intervalo de temperaturas de trabajo entre -20 y 20 °C. Equipado con controlador de temperatura electrónico de lectura digital y sonda de temperatura Pt100.
- Calentador de inmersión de acero inoxidable AISI-316 de Kalner (España), de potencia 1500 W.
- Regulador electrónico Triac de Selecta (España). Variación lineal de la potencia aplicada al receptor de 10 a 100%. Carga máxima 1200 W.

- Grupo motor-bomba de pistones modelo 3CP1140 de Cat pumps (USA).
- Manómetros de escala entre 0 y 6 bar.
- Tanque de alimentación cilíndrico con base cónica de acero inoxidable (100 L). Provisto de tapa de polietileno y recubrimiento de espuma de poliuretano.
- Tanque de limpieza rectangular con base piramidal de acero inoxidable (80 L).
- Agitador modelo RZR-1 de Heidolph (Alemania) con regulación mecánica de la velocidad y gama de velocidades 280-2200 rpm.
- Filtro de tela filtrante de 25 μm modelo NW 18 de Cintropur.
- Balanza de precisión modelo KB 1200-2N de Kern & Sohn GmbH (Alemania), con campo de medición máximo 1210 g y resolución 0.01g.

1.2. Planta piloto de ultrafiltración 2

En la Figura III.4 se muestra el esquema de la planta de UF 2, utilizada para llevar a cabo ensayos de ultrafiltración a mayor escala, con membranas tubulares de dimensiones superiores respecto a las de las plantas de UF 1 y 3. Asimismo en la Figura III.5 se observa una imagen de dicha instalación, mientras que la Figura III.6 es un detalle de la carcasa que aloja la membrana.



- | | | | | | |
|-----|---------------------|-------|-----------------------|----|--------------------|
| 1 | Tanque alimentación | 9 | Regulador temperatura | 22 | Caudalímetro |
| 2 | Tanque limpieza | 10-12 | Válvula | 23 | Membrana |
| 3,4 | Agitador | 13-16 | Válvula 3 vías | 24 | Balanza |
| 5,6 | Resistencia | 17 | Filtro | 25 | Corriente alimento |
| 7 | Sonda temperatura | 18 | Bomba | 26 | Corriente permeado |
| 8 | Refrigerador | 19-21 | Manómetro | 27 | Corriente rechazo |

Figura III.4. Esquema de la planta piloto de UF 2.



Figura III.5. Planta piloto de UF 2.



Figura III.6. Detalle de la carcasa Mini-Filter para membranas tubulares (TAMI Industries).

En cuanto al diagrama de la instalación, como se puede observar en la Figura III.4, es muy similar al de la planta de UF 1, constando de equivalentes componentes principales, los cuales se detallan a continuación:

- Carcasa Mini-Filter de TAMI Industries (Francia) de acero inoxidable AISI-316 L, con conexiones tipo clamp DN38 y capacidad para membranas cerámicas tubulares de 25 mm de diámetro exterior y 600 mm de longitud.
- Caudalímetro modelo SC-250 de Tecfluid (España) con caudal de medida máximo de 8000 L·h⁻¹ y precisión del 2.5% del valor final de escala.
- Refrigerador de inmersión modelo Haake EK20 de Thermo Fisher Scientific, con intervalo de temperaturas de trabajo entre -45 y 40 °C.
- Calentador de inmersión de acero inoxidable AISI-316 de Kalner (España), de potencia 1500 W.
- Bomba centrífuga multicelular modelo MXHM 805 de Calpeda (Italia).
- Manómetros de escala entre 0 y 7 bar.
- Tanque de alimentación cilíndrico de polietileno (130 L).
- Tanque de limpieza cilíndrico con base cónica de acero inoxidable (80 L).
- Agitador modelo RZR-1 de Heidolph (Alemania) con regulación mecánica de la velocidad y gama de velocidades 280-2200 rpm.
- Filtro de tela filtrante de 25 µm modelo NW 32 de Cintropur.
- Balanza de precisión modelo KB 1200-2N de Kern & Sohn GmbH (Alemania), con campo de medición máximo 1210 g y resolución 0.01 g.

1.3. Planta piloto de ultrafiltración 3

Con el fin de agilizar la realización de los ensayos y obtener así una mayor cantidad de resultados, se decidió construir una nueva planta piloto de ultrafiltración de características similares a la planta de UF 1 y de este modo poder operar con dos instalaciones en paralelo. Cabe destacar que la selección adecuada de los materiales y equipos es la base del buen funcionamiento de una planta. Por tanto, un correcto diseño de la instalación teniendo en cuenta toda una serie de aspectos, es imprescindible para evitar averías y facilitar al máximo su uso. De este modo, la experiencia adquirida en la utilización de plantas piloto de características similares ha sido de gran utilidad para el diseño de la nueva instalación.

El punto de partida para el dimensionado así como la selección de los equipos y los materiales son las condiciones de operación más extremas a ensayar (presión, velocidad tangencial, temperatura y composición de las disoluciones). Además se debe tener en cuenta el tipo de membrana que se va a utilizar en la instalación. En este caso, los ensayos previstos a realizar en la planta de UF 3 suponen el uso de membranas tubulares INSIDE CéRAM™ de diámetro 10 mm y 250 mm de longitud. De acuerdo con las especificaciones de las membranas proporcionadas por el fabricante, para poder alcanzar una velocidad tangencial sobre la superficie de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ es necesario un caudal de $0.1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Por tanto, teniendo en cuenta el rango de velocidades tangenciales y presiones a estudiar, se ha seleccionado una bomba capaz de suministrar caudales en un rango mínimo de 0 a $0.4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ manteniendo un rango de presiones como mínimo entre 0 y 4 bar.

Puesto que el control de la temperatura del proceso es un aspecto imprescindible a tener en cuenta en este tipo de instalaciones, para regular la

temperatura se ha optado por un sistema similar al de la planta de UF 1, incluyendo un sistema refrigerante automatizado y un sistema de calefacción. Otra serie de consideraciones a tener en cuenta durante el diseño de una instalación es la correcta selección de las válvulas, conexiones y conducciones en función de las condiciones de operación (presión, temperatura, reactivos, etc.). Además, la planta se ha completado con la selección de otros elementos con diversas finalidades, como tanques de alimentación y limpieza, agitadores y filtros o instrumentos de medida como caudalímetro, termómetro, manómetros y balanza.

Finalmente, una parte importante del diseño está relacionada con la disposición de todos los elementos en la instalación, lo que afecta a su vez a las dimensiones de la misma y a la comodidad de uso. Para dotar de mayor versatilidad a la planta, la estructura de soporte se ha construido mediante perfiles de aluminio de 45 mm x 45 mm que permiten la movilidad de los distintos elementos según las necesidades del usuario. Mediante el programa de diseño AutoCAD se dibujó el alzado, planta y perfil de la estructura con las medidas deseadas (Figura III.7) y posteriormente, la empresa EuroMat Automatización S.L. (España) se encargó de la construcción de la estructura metálica a partir de los planos proporcionados. El montaje del resto de los componentes de la planta se ha llevado a cabo en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la UPV.

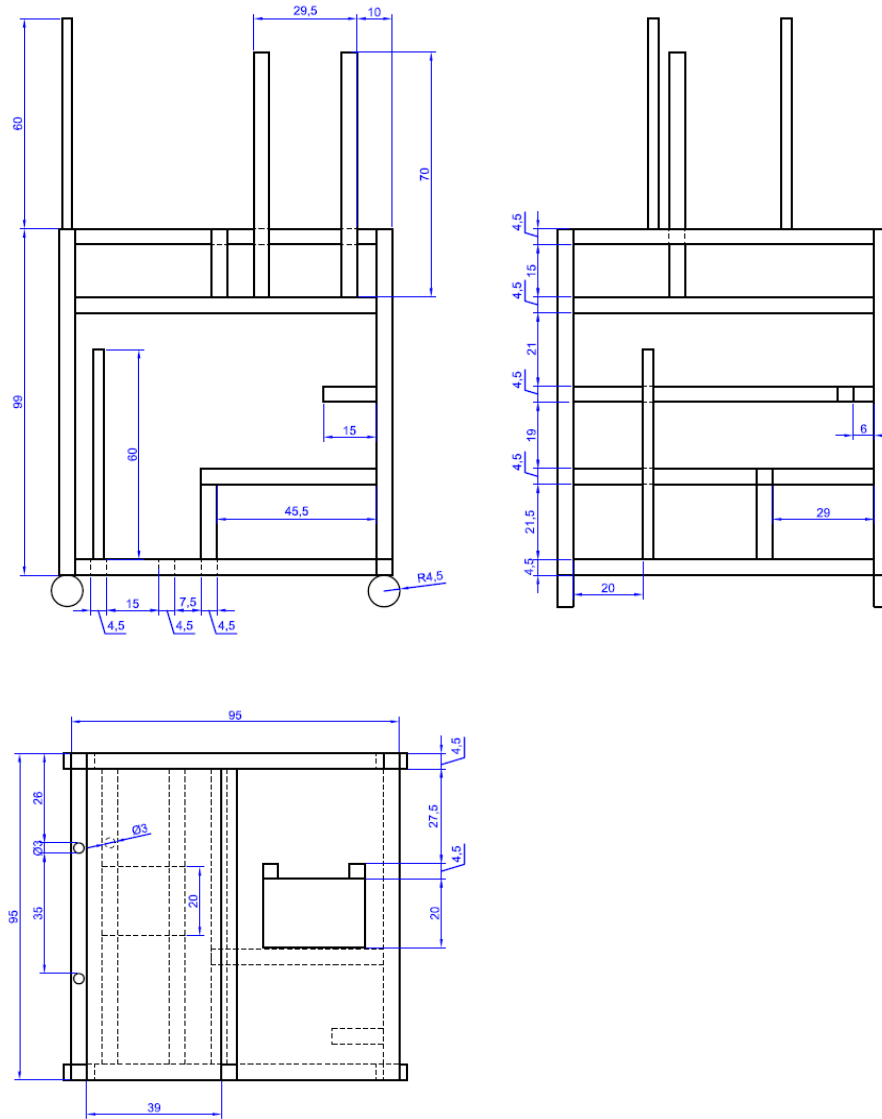


Figura III.7. Alzado, planta y perfil con acotaciones en cm de la estructura metálica de la planta piloto de UF 3. (AutoCAD).

La Figura III.8 muestra la planta piloto una vez finalizada su construcción.



Figura III.8. Planta piloto de UF 3.

Puesto que su diseño se ha basado en el esquema de la planta de UF 1, el diagrama de la planta de UF 3 es idéntico al de la Figura III.1. Para completar su descripción, se citan a continuación algunas características de los elementos más importantes:

- Carcasa Mini-Filter versión Micro-clamp de TAMI Industries (Francia) de acero inoxidable AISI-316 L, con conexiones tipo clamp DN38 y capacidad para membranas cerámicas tubulares de 10 mm de diámetro exterior y 250 mm de longitud.

- Caudalímetro modelo PS31/PP de Tecfluid (España) con caudal de medida máximo de $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y precisión del 4% del valor final de escala.
- Refrigerador de inmersión modelo Frigedor-Reg de Selecta (España), con intervalo de temperaturas de trabajo entre -20 y $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Equipado con controlador de temperatura electrónico de lectura digital y sonda de temperatura Pt100.
- Calentador de inmersión de acero inoxidable AISI-316 de Kalner (España), de potencia 1500 W.
- Regulador electrónico de temperatura Electemp de Selecta (España), con sonda de temperatura Pt100.
- Grupo motor-bomba de pistones modelo 3CP1241 de Cat pumps (USA).
- Cuadro eléctrico de Control Techniques (UK) con variador de frecuencia para la bomba.
- Manómetros de escala entre 0 y 6 bar.
- Tanque de alimentación cilíndrico de polietileno (25 L).
- Tanque de limpieza cilíndrico de polietileno (25 L).
- Agitador modelo RZR-1 de Heidolph (Alemania) con regulación mecánica de la velocidad y gama de velocidades 280-2200 rpm.
- Filtro de tela filtrante de $25 \mu\text{m}$ modelo NW 18 de Cintropur.
- Balanza de precisión modelo KB 1200-2N de Kern & Sohn GmbH (Alemania), con campo de medición máximo 1210 g y resolución 0.01 g.

1.4. Planta piloto de nanofiltración

El diagrama de la planta piloto donde se han llevado a cabo los ensayos de nanofiltración, con todos los elementos que la componen, se muestra en la Figura III.9, mientras que la Figura III.10 es una imagen de dicha instalación.

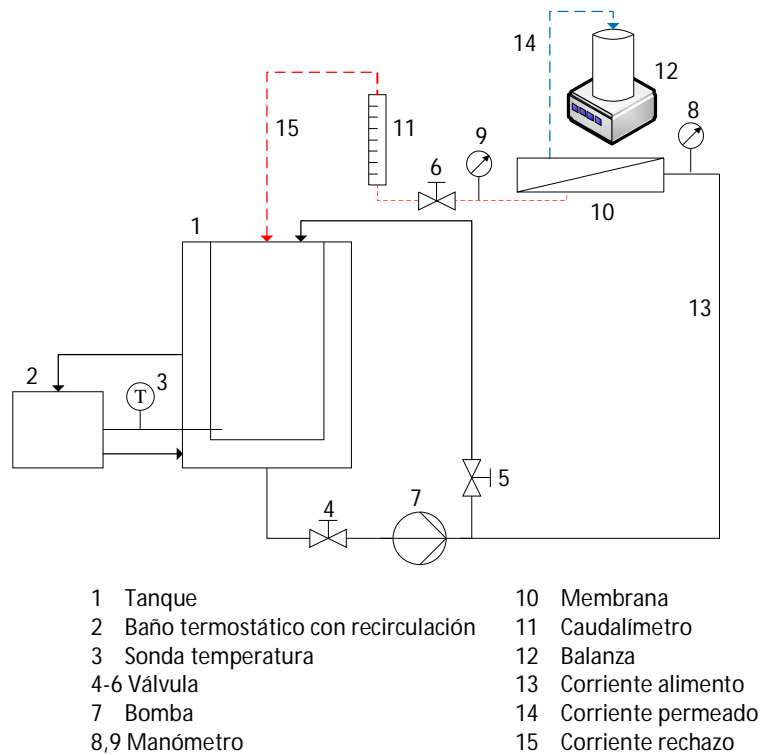


Figura III.9. Esquema de la planta piloto de NF.



Figura III.10. Planta piloto de NF.

Como se puede observar en el diagrama de la planta piloto, ésta consta de un único tanque que hace las funciones de tanque de alimentación y de limpieza. La temperatura de trabajo se mantiene gracias a un baño termostático con recirculación que permite la circulación de agua a través de la camisa del tanque, manteniendo así la temperatura deseada. El fluido se impulsa a través de toda la instalación mediante una bomba de velocidad variable, que se regula gracias a un variador de frecuencia. La válvula situada después de la bomba permite desviar parte del flujo al tanque de alimentación para facilitar la regulación del caudal y la presión. La presión de trabajo, medida mediante dos manómetros situados a la entrada y la salida del módulo de membrana, se regula mediante la válvula de aguja situada a la salida del módulo. El caudal a su vez se mide gracias a un caudalímetro situado en la corriente de rechazo, y se regula mediante el variador de frecuencia de la

bomba. A continuación se proporcionan algunos detalles técnicos de los elementos más importantes de la instalación:

- Carcasa de acero inoxidable hecha a medida para alojar membranas tubulares de 25 mm de diámetro exterior y 500 mm de longitud, con conexiones tipo clamp DN38.
- Tanque encamisado cilíndrico con base cónica de acero inoxidable (40L).
- Baño termostático con recirculación modelo Proline RP 855 de LAUDA DR. R. WOBSEY GMBH & CO. (Alemania). Rango de temperatura de trabajo de -55 °C a 200 °C, con control de temperatura ± 0.01 °C.
- Caudalímetro modelo KLH-4EA-Y de Kytola Instruments (Finlandia) con caudal de medida máximo $120 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y precisión del 5% del valor final de escala.
- Manómetros con escala de 0 a 25 bar.
- Grupo motor-bomba de pistones modelo Movichrom de Oy Mercantile-KSB (Finlandia).
- Balanza de precisión modelo 8200 D SCS de Precisa Gravimetrics (Suiza), con campo de medición máximo 8200 g y resolución 0.1 g.

2. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN/NANOFILTRACIÓN

Para la realización de los ensayos se han empleado distintos tipos de membranas comerciales cerámicas. Como ya se ha comentado, por una parte se han llevado a cabo experimentos de UF, utilizando para ello membranas de distintas dimensiones y umbrales de corte molecular (MWCO) suministradas por TAMI Industries (Francia). Por otra parte se han realizado ensayos de NF con membranas de distinto material y corte molecular, fabricadas por Inopor

(Alemania). Las características técnicas de las distintas membranas se recogen en las Tablas III.1 y III.2.

Tabla III.1. Características técnicas de las membranas de UF.

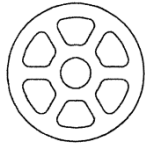

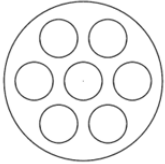
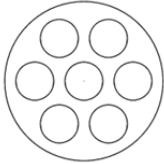
	INSIDE CéRAM™	INSIDE CéRAM™ Daisy
Membrana		
MWCO (kDa)	1, 15, 50, 150	1, 50
Longitud (mm)	250	580
Diámetro externo (mm)	10	25
Número de canales	7	8
Diámetro hidráulico de canal (mm)	2	6
Área efectiva de filtración (cm ²)	132	1000
Fabricante	TAMI Industries (Francia)	
Material de capa activa	ZrO ₂ -TiO ₂	
Material de soporte	TiO ₂	
Temperatura de operación (°C)	<300	
Presión máxima de operación (bar)	10	
Rango de pH	0-14	

Tabla III.2. Características técnicas de las membranas de NF.

	Inopor 450®	Inopor 600®
Membrana		
MWCO (Da)	450	600
Longitud (mm)		500
Diámetro externo (mm)		25
Número de canales		7
Diámetro de canal (mm)		6
Área efectiva de filtración (cm ²)		670
Fabricante	Inopor (Alemania)	
Material de capa activa	TiO ₂	SiO ₂
Material de soporte	Al ₂ O ₃	

En la Figura III.11 se muestran algunas de las membranas utilizadas durante los ensayos.

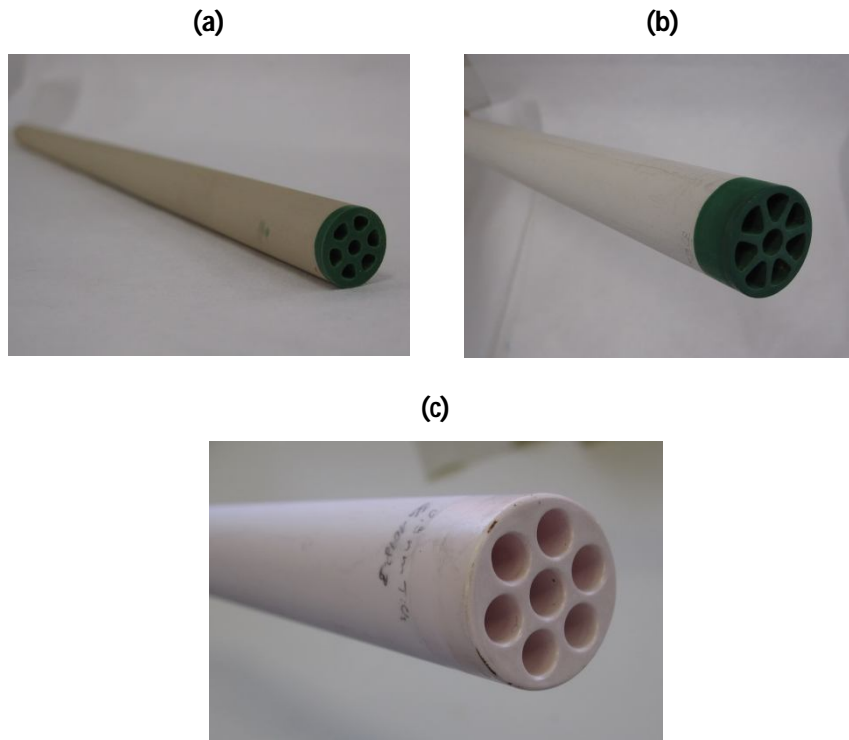


Figura III.11. (a) Membrana INSIDE CéRAM™ (b) Membrana INSIDE CéRAM™ Daisy (c) Membrana Inopor®.

3. OTROS EQUIPOS

Además de las distintas plantas piloto descritas en el apartado 1, cabe destacar la utilización de otros dispositivos, como un equipo de ultrasonidos, un equipo de medida del potencial zeta y distintos microscopios que se han empleado en la realización de otro tipo de estudios, como son la evaluación de procedimientos físicos de limpieza y el análisis de la carga superficial y de la morfología de la membrana. Dichos dispositivos se detallan a continuación.

3.1. Equipo de ultrasonidos

Una parte del trabajo se ha centrado en el estudio de la limpieza de una de las membranas mediante procedimientos físicos, concretamente mediante ultrasonidos. Para llevar a cabo dicho estudio, se ha utilizado un baño de ultrasonidos, modelo Elmasonic S70H de ELMA (Alemania), hecho de acero inoxidable resistente a la cavitación y con dimensiones internas de 505 mm x 137 mm x 100 mm. Dicho baño está equipado con un sistema de transductores de tipo sándwich de potencia efectiva 220 W (ajustable entre el 40% y el 100% del nivel nominal de potencia) para emitir ultrasonidos a dos frecuencias distintas, conmutables: 37 kHz y 80 kHz. Además el equipo tiene la posibilidad de trabajar en modo de frecuencia mixta. Cuando se selecciona este modo de operación la frecuencia cambia automáticamente entre 37 kHz y 80 kHz cada 30 s. Adicionalmente, el equipo de ultrasonidos está equipado con la función *Sweep* para una óptima distribución del campo de sonido en el baño.

Durante el proceso de limpieza de la membrana el equipo se llena con 4 L de agua y la carcasa que contiene la membrana se sumerge en el baño, a 4 cm del fondo del tanque, donde están situados los transductores. Dicha distancia permite a la carcasa estar totalmente sumergida en el agua pero sin llegar a tocar el fondo del tanque, para evitar daños al equipo. El hecho de introducir la carcasa en el baño permite trabajar en continuo, es decir, realizar la limpieza sin necesidad de sacar la membrana de su alojamiento ni tener que detener el proceso.

En la Figura III.12 se muestra el equipo de ultrasonidos con la carcasa de membrana sumergida en el baño de agua.

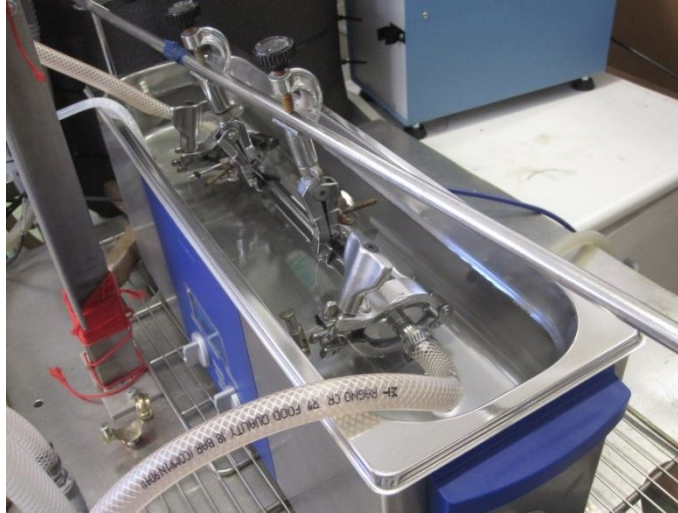


Figura III.12. Baño de ultrasonidos con la carcasa que aloja la membrana sumergida.

3.2. Equipo de medida del potencial zeta

La medida del potencial zeta de una de las membranas de UF se ha llevado a cabo en el LMTTPC durante la estancia realizada en la *Lappeenranta University of Technology* (Finlandia). La carga de la superficie de la membrana se ha determinado mediante un analizador electrocinético SurPASS de Anton Paar GmbH (Austria), el cual se muestra en la Figura III.13.

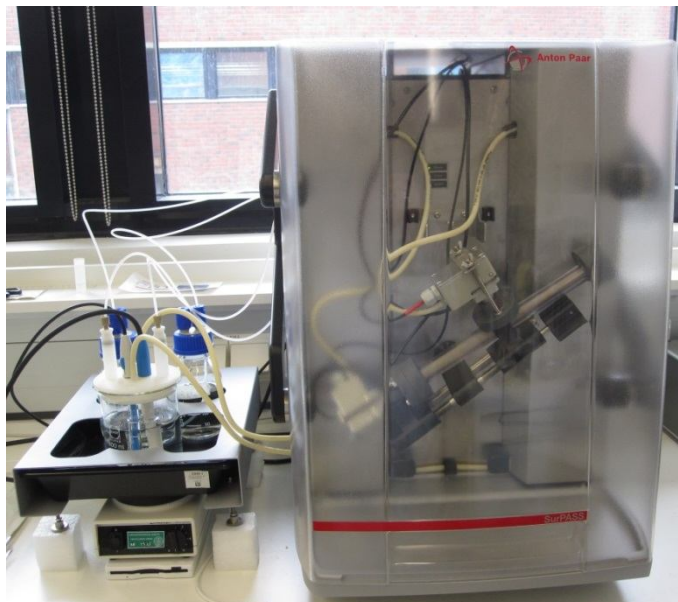


Figura III.13. Analizador electrocinético SurPASS para la medición del potencial zeta de la membrana.

Hasta el momento la mayoría de los estudios relacionados con la medida del potencial zeta de membranas cerámicas se aplicaban a membranas planas [1,2] o a membranas tubulares cortadas y trituradas [3]. Sin embargo, en este caso el equipo técnico del LMTTPC construyó una celda de medida para el SurPASS exclusivamente diseñada para alojar una membrana tubular de medidas exactamente iguales a las de las membranas de UF de 250 mm de largo y 10 mm de diámetro exterior utilizadas durante el desarrollo de la presente Tesis. De este modo las medidas de potencial zeta se han obtenido sin necesidad de romper la membrana, permitiendo su uso en posteriores experimentos.

En la Figura III.14 se muestra una imagen de la celda de medida construida para alojar una membrana tubular durante la medida del potencial zeta. La

celda, hecha de PVC, está constituida por una parte por un compartimento cilíndrico transparente con capacidad suficiente para alojar tanto la membrana como el permeado recogido durante la medida; por otra parte, dos conectores cilíndricos con sendos huecos para introducir los sensores de presión con los electrodos se sitúan uno a la entrada de la membrana y otro en el centro del compartimento transparente, para entrar en contacto con la corriente de permeado. De este modo, al estar los sensores en contacto con las corrientes de alimento y permeado, la carga de la membrana se mide a través de los poros (potencial de flujo transmembranal). Por tanto, se considera la influencia de la carga de todas las capas que componen la membrana. Finalmente, la entrada y la salida de la membrana están selladas con anillos tóricos de goma para evitar fugas durante los experimentos.

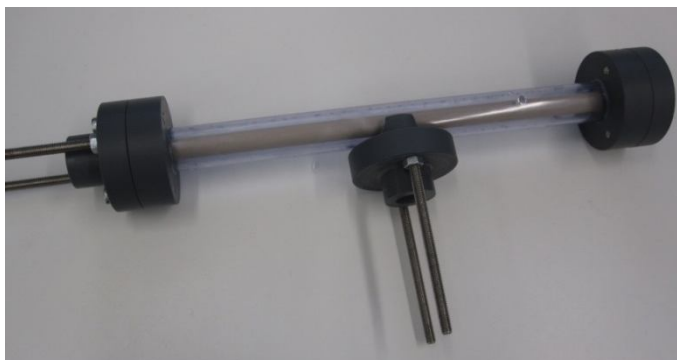
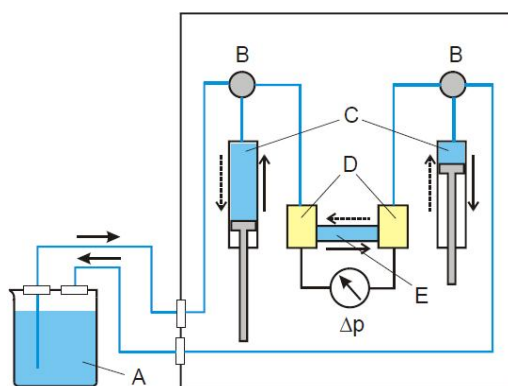


Figura III.14. Celda de medida del SurPASS conteniendo una membrana tubular.

La determinación del potencial zeta con el SurPASS se basa en medidas del potencial de flujo. Una disolución acuosa de electrolito (1 mM KCl) se hace circular a través de la celda de medida que contiene la membrana mediante un sistema de doble bomba de jeringa, según el esquema de la Figura III.15. El flujo de electrolito genera una diferencia de presión (ΔP) y una separación de

cargas eléctricas en la dirección del flujo a lo largo de la celda de medida. La diferencia de potencial resultante (potencial de flujo, ΔU) viene detectada por los electrodos de Ag/AgCl. Durante una medida, la presión se va incrementando de manera continua y los valores de ΔU y ΔP se van almacenando. Simultáneamente se miden la conductividad, temperatura y el pH de la disolución. El SurPASS se controla a través de un ordenador mediante el software VisioLab para SurPASS, el cual proporciona asistencia en la evaluación de los datos y calcula automáticamente el potencial zeta basado en la ecuación de Fairbrother y Mastin (ecuación I.4) [4].



- A. Electrolito
- B. Válvula de tres vías
- C. Jeringa de 100 mL para el transporte del electrolito
- D. Cabezal de medida con electrodo y sensor de presión
- E. Celda de medida

Figura III. 15. Esquema de circulación del electrolito en el SurPASS.

Además, el equipo está dotado de una unidad de valoración (*Titration Unit*) gracias a la cual el pH del electrolito se puede variar automáticamente empleando disoluciones 0.05 M de HCl y KOH. Dos bombas de jeringa accionadas mediante un motor permiten dosificar con una elevada precisión

las disoluciones ácida y básica. De este modo, el ajuste automático del pH del electrolito permite el análisis del potencial zeta en función de dicho parámetro, pudiendo determinar el punto isoeléctrico de la membrana, es decir, el valor de pH para el cual la superficie no presenta carga eléctrica.

3.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

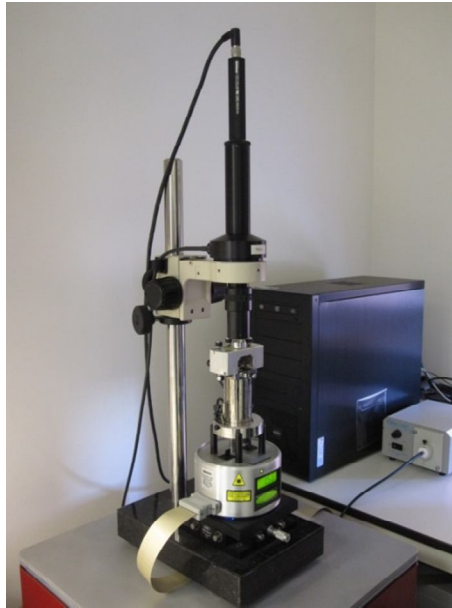
Para determinar la topografía y la rugosidad de una de las membranas de UF tras ser sometida a distintos tratamientos de limpieza, se ha empleado el microscopio Veeco Multimode de Digital Instruments (Santa Bárbara, CA) del Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia, equipado con un controlador Nanoscope IIIa. Para el análisis AFM de las muestras se ha utilizado una sonda de silicio modelo NCHV-A de Bruker (Alemania), compuesta por una micropalanca (*cantilever*) y una punta, cuyas características se muestran en la Tabla III.3:

Tabla III.3. Especificaciones de la probeta NCHV-A para análisis AFM.

	Geometría	Estándar (escarpada)
Punta	Radio (nm)	10
	Altura (μm)	10-15
	Geometría	Rectangular
<i>Cantilever</i>	Espesor (μm)	4
	Cobertura	Aluminio
	Frecuencia (kHz)	320
	Constante de resorte ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	42

La Figura III.16 contiene una imagen del dispositivo así como de la sonda utilizada:

(a)



(b)

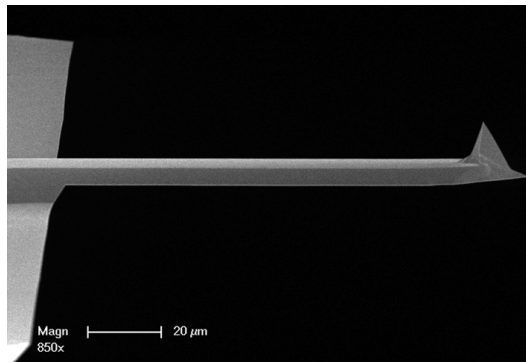


Figura III.16. (a) Microscopio de fuerza atómica y (b) sonda NCHV-A para el análisis AFM.

Posteriormente, el análisis de la rugosidad y de las secciones topográficas se ha obtenido a partir de las imágenes AFM utilizando el programa NanoScope Analysis v1.40 de Bruker (Alemania).

3.4. Microscopio electrónico de barrido (FESEM)

Con el fin de estudiar más detalladamente la morfología de una de las membranas de UF tras ser sometida a diferentes etapas de limpieza, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo ULTRA 55 de Carl Zeiss AG (Alemania), del Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia (Figura III.17). Este tipo de microscopio SEM trabaja utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission*) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar las cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

Previamente a la toma de imágenes mediante la técnica FESEM las muestras deben ser preparadas con un recubrimiento metálico para dotar a la superficie de capacidad conductora. En este caso el recubrimiento se ha realizado mediante un sistema de recubrimiento en alto vacío, modelo EM MED020 de Leica (Austria), revistiendo las superficies con platino durante 15 segundos. Las imágenes de las distintas muestras, tanto de la sección transversal como de la superficie, se han tomado a varios aumentos (entre 500x y 5000x) con un voltaje de aceleración de 1 kV.



Figura III.17. Equipo para el análisis FESEM.

4. REACTIVOS QUÍMICOS

En este apartado se detallan todos los reactivos químicos utilizados tanto para la limpieza o el acondicionamiento de las membranas como para la preparación de las distintas disoluciones alimento o para otros fines.

4.1. Reactivos de acondicionamiento y limpieza

Para llevar a cabo bien el acondicionamiento inicial de las membranas o bien la limpieza de las mismas tras cada ensayo de ultrafiltración, se ha utilizado una serie de reactivos químicos cuyas características se recogen en la Tabla III.4. Todos ellos son químicamente puros (QP) y han sido suministrados por Panreac (España).

Tabla III.4. Características de los reactivos químicos utilizados para la limpieza y acondicionamiento de las membranas.

	NaOH	NaClO	HNO ₃	H ₃ PO ₄
Estado	Sólido 98% riqueza	Disolución 10% p/v	Disolución 65%	Disolución 85%
Densidad (kg·m ⁻³)	2130	1180	1395	1700
Solubilidad en agua a 20 °C (kg·m ⁻³)	1090	Miscible con agua	Miscible con agua	Miscible con agua

4.2. Reactivos para la preparación de las disoluciones alimento

Los reactivos utilizados para la preparación de las disoluciones alimento sintéticas simulando el efluente de una industria textil han sido escogidos en base a la composición de las aguas textiles sintéticas utilizadas en diversos estudios [5–9]. En los siguientes subapartados se describen detalladamente dichos reactivos.

4.2.1. Colorante C.I. Reactive Black 5

Tal y como se ha comentado previamente en el capítulo I, las aguas residuales provenientes de la industria textil se caracterizan por una elevada coloración debido a la presencia de colorantes que no se han fijado en las fibras durante el proceso de tintura. De este modo, para dotar de color a las disoluciones sintéticas se ha utilizado en su preparación un colorante azo reactivo, C.I. Reactive Black 5 (RB5). Dicho colorante es bifuncional y posee dos grupos sulfonato y dos grupos sulfatoetilsulfon, con cargas negativas en

disolución acuosa [10]. El RB5 se ha seleccionado por pertenecer al grupo de los colorantes reactivos, cuyas características se han comentado anteriormente en el capítulo I, los cuales son ampliamente utilizados en la industria textil y reconocidos actualmente como los más adecuados para el tinte de algodón y otras fibras celulósicas [11]. En particular, el RB5 es uno de los colorantes más vendidos para conseguir tonalidades negras y azul marino [12].

El colorante ha sido suministrado por la empresa Sigma-Aldrich (Alemania). Se presenta como sólido pulverizado de tonalidad violeta oscuro y al disolverse en agua ésta adquiere una coloración azulada. Algunas de sus características se resumen en la Tabla III.5.

Tabla III.5. Características del colorante C.I. Reactive Black 5.

C. I. Reactive Black 5	
Estructura molecular	
Fórmula empírica	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	991.82
λ máximo de absorción (nm)	592

4.2.2. Cloruro sódico

Debido a la gran cantidad de electrolitos (especialmente NaCl) utilizados durante el proceso de tintura para aumentar la fijación de los colorantes a las fibras, los efluentes de la industria textil presentan un alto contenido salino y por tanto, elevados valores de conductividad. Por ello, para incrementar la conductividad de las disoluciones sintéticas, se ha empleado cloruro de sodio, suministrado por Panreac (España), cuyas características se recogen en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Características del NaCl.

	NaCl
Riqueza	99%
Densidad (kg·m ⁻³)	2170
Solubilidad en agua a 20 °C (kg·m ⁻³)	360

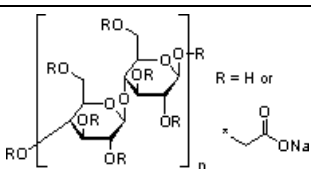
4.2.3. Carboximetilcelulosa sódica

Además de caracterizarse por una significativa coloración y conductividad, los efluentes de la industria textil presentan una alta concentración de materia orgánica debido a la gran cantidad de agentes auxiliares que se utilizan durante los distintos procesos productivos. Esto se traduce en elevados valores de demanda química de oxígeno (DQO). Por tanto, para añadir materia orgánica a la composición de las disoluciones alimento sintéticas se ha seleccionado la carboximetilcelulosa sódica (CMC), un auxiliar comúnmente utilizado en la industria textil.

La carboximetilcelulosa sódica es una sal soluble en agua. Como la celulosa, es un polisacárido constituido por monómeros de glucosa unidos por enlaces β -1,4-glucosídicos. Sin embargo, en la CMC uno o más grupos hidroxilo de la glucosa se reemplazan por $-\text{CH}_2\text{COONa}$ [13]. Por su carácter hidrofílico, sus buenas propiedades para formar películas, su alta viscosidad y comportamiento adhesivo, entre algunas otras características, la CMC tiene una amplia variedad de aplicaciones. Concretamente en la industria textil se utiliza como auxiliar en diferentes procesos. Por ejemplo, se aplica como agente antideformante de las telas y como agente espesante de pinturas y barnices textiles. Además, en combinación con el almidón, se utiliza en operaciones de lavandería y encolado.

La CMC utilizada para la preparación de las disoluciones alimento, suministrada por Sigma-Aldrich (Alemania), es CMC de baja viscosidad. Algunas de sus características más importantes se detallan a continuación en la Tabla III.7.

Tabla III.7. Características de la carboximetilcelulosa sódica.

Carboximetilcelulosa sódica	
Estructura molecular	
Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Na}_8\text{O}_{27}$
Peso molecular (kDa)	90
Grado de polimerización	400
Contenido en sodio (%)	8
Solubilidad en agua a 25 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	40
Viscosidad de disolución al 4% a 25 °C (cps)	140

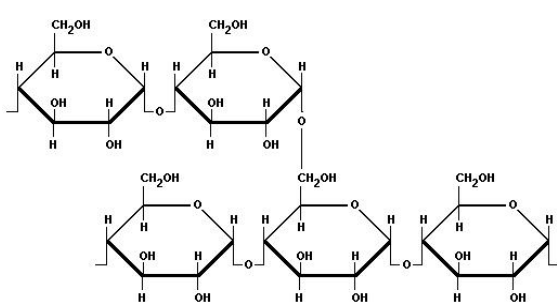
4.2.4. Almidón

Como ya se ha comentado anteriormente, al igual que la CMC el almidón también se usa como agente auxiliar en distintas etapas del proceso productivo de la industria textil. De este modo, también se ha utilizado para la preparación de las disoluciones sintéticas, con el fin de elevar el contenido en materia orgánica, y por tanto la DQO, y de este modo alcanzar el rango de valores de DQO característicos de los efluentes de la industria textil.

El almidón es un polisacárido natural formado por dos compuestos de diferente estructura. Por una parte la amilosa, que es un polímero lineal formado por α -D-glucopiranosas unidas en un 99% por enlaces α -1,4 y un 1% por enlaces α -1,6; por otra parte la amilopectina, que es un polímero altamente ramificado formado también por α -D-glucopiranosas, pero unidas en un 95% por enlaces α -1,4 y un 5% por enlaces α -1,6 [14].

El almidón utilizado es almidón de patata soluble, suministrado por Panreac (España). Éste se presenta como un polvo de color blanco amarillento y para disolverlo completamente se debe calentar la disolución hasta aproximadamente 90 °C, agitando continuamente. Algunas de sus características se muestran en la Tabla III.8.

Tabla III.8. Características del almidón.

Almidón	
Estructura molecular	
Fórmula empírica	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	162.14(n)
Solubilidad en agua a 90 °C ($kg \cdot m^{-3}$)	50

4.2.5. Hidróxido sódico

Por último, dado que el NaOH se utiliza como auxiliar en distintas etapas del proceso textil, las aguas residuales presentan un pH elevado. Por ello, con el fin de ajustar el pH de las disoluciones sintéticas, se ha utilizado NaOH, cuyas características han sido descritas previamente en la Tabla III.4.

4.3. Otros reactivos químicos

Además de los reactivos químicos descritos anteriormente, utilizados para la limpieza de las membranas o la preparación de las disoluciones alimento, se han empleado otros productos con distintas finalidades. Por ejemplo, para la

conservación de las membranas durante periodos de inactividad, se ha utilizado como agente biocida la azida sódica (NaN_3) de Panreac (España), preparando una disolución de conservación $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otra parte, para la preparación de las distintas disoluciones necesarias durante los ensayos de medida de potencial zeta, se han empleado los siguientes reactivos: KOH de Eka Kemi (Suecia) y HCl de Oy FF Chemicals Ab (Finlandia) para preparar disoluciones básica y ácida 0.05 M , además de KCl de J.T. Baker (USA) para preparar la disolución de electrolito 1mM . Algunas de las características de estos productos se detallan en la Tabla III.9.

Tabla III.9. Características de otros reactivos químicos utilizados.

	NaN_3	KOH	HCl	KCl
Estado	Sólido riqueza 99%	Sólido riqueza 85%	Disolución 1 M	Sólido riqueza 99%
Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1850	2040	1016	1980
Solubilidad en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	407	1120	Totalmente soluble	340

4.4. Agua desionizada

El agua utilizada tanto para la preparación de las disoluciones de limpieza de las membranas, como para las distintas etapas de aclarado y de medida de la permeabilidad, se produce en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, mediante una planta de ósmosis inversa diseñada y construida en el propio laboratorio. Dicha planta, alimentada por agua de red, consta de un filtro de carbón activo prensado de AUXIAQUA, AUXICOLOR S.A. (España) para la

eliminación del cloro libre, además de un filtro de hilo arrollado de 25 μm para la eliminación de posibles partículas en suspensión y una membrana de ósmosis inversa ESPA 2540 de HYDRANAUTICS, Nitto Denko Corporation (Japón). El agua obtenida posee una conductividad inferior a $20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Para la preparación de las disoluciones alimento, el agua obtenida en dicha planta de OI se hace pasar posteriormente por una resina de intercambio iónico modelo columna SDI L5.2 Liner de Veolia Water STI (Francia). De esta manera se obtiene agua de calidad de grado reactivo Tipo III según la norma ASTM D1193-06 [15], de conductividad inferior a $0.25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Por otra parte, durante la estancia en el LMTTPC, tanto la preparación de las distintas disoluciones alimento y de limpieza, así como las etapas de aclarado y los ensayos de permeabilidad se han realizado utilizando agua desionizada de Tipo II según la norma ASTM D1193-06 [15] ($<1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) producida por una unidad de suministro de agua ultra-pura para laboratorio, modelo Centra-R60/120 de ELGA-Veolia Water STI (Francia).

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

En este apartado se describen las técnicas y métodos analíticos empleados para caracterizar los efluentes utilizados, sintéticos o reales, así como las distintas muestras recogidas a lo largo de los ensayos realizados.

5.1. pH

El pH de una disolución está definido como el logaritmo negativo de la concentración de iones H^+ presentes en la misma y es, por tanto, una medida del grado de acidez o alcalinidad de la disolución. El método se basa en la determinación de la actividad de los iones hidronio por medición potenciométrica en una muestra, mediante un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, calibrando previamente el instrumento con disoluciones patrón.

Para realizar las medidas de pH se ha utilizado un pH-metro GLP 21 de CRISON INSTRUMENTS S.A. (España) con electrodo de referencia 52-02, calibrado a diario con dos disoluciones tampón de pH 4.01 y 7.00 a 25 °C respectivamente. Las medidas se realizan sobre la muestra sometida a agitación mediante un agitador magnético, modelo A-163 de SBS (España). Durante los periodos de inactividad, el electrodo del pH-metro se sumerge en KCl 3 M.

5.2. Conductividad

La conductividad (Λ) es una medida de la capacidad de una disolución acuosa para conducir la corriente eléctrica, la cual depende de la presencia de iones, de su concentración, movilidad y valencia, así como de la temperatura de la disolución. Es a su vez una medida indirecta de la cantidad de sólidos disueltos.

La conductividad se ha medido mediante un conductímetro modelo GLP 32 de CRISON INSTRUMENTS S.A. (España) con célula de conductividad

52-95 y sonda Pt 1000 de compensación automática de temperatura (C.A.T.) a 25 °C. El instrumento se calibra diariamente con las disoluciones patrón de conductividades $147 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $12.88 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C. Las medidas se realizan con la muestra sometida a agitación mediante un agitador magnético A-163 de SBS (España), expresando el resultado como conductividad a 25 °C en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.3. Temperatura

La medida de la temperatura se ha realizado con un termómetro digital RTD modelo HD2307.0 de Delta OHM (Italia) con sonda de temperatura Pt 100 de precisión $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ de resolución.

5.4. Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que determina la materia orgánica total de una muestra de agua y se define como la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico que, bajo unas determinadas condiciones de trabajo, reacciona con las sustancias oxidables contenidas en 1 L de agua. Se expresa, por tanto, en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

En este caso, la DQO se ha determinado mediante test en cubetas específicos para la medida de DQO de Merck KGaA (Alemania), que contienen la cantidad exacta de reactivos necesarios ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , Ag_2SO_4 y HgSO_4). El procedimiento de determinación corresponde a la norma ISO 15705 [16], análogo a la EPA 410.4 [17]. Dicho método se basa en la oxidación de la materia oxidable bajo reflujo a $148 \text{ }^\circ\text{C}$ con una disolución sulfúrica caliente de

dicromato potásico, sulfato de plata como catalizador y sulfato de mercurio para enmascarar los cloruros y la posterior determinación por métodos fotométricos de la concentración de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ amarillos no consumidos. La selección de este sistema se debe a la obtención de resultados de manera rápida y eficaz. Por otra parte, comparadas con el método convencional de determinación de la DQO, las cubetas contienen cantidades de reactivos considerablemente reducidas y en un sistema cerrado, lo que supone no sólo una ventaja desde el punto de vista ambiental sino también de la seguridad, al no manipular los reactivos directamente.

El material utilizado para la determinación de la DQO se detalla a continuación:

- Termo-reactor modelo TR 300 de Merck KGaA (Alemania).
- Espectrofotómetro modelo Spectroquant NOVA 30 de Merck KGaA (Alemania).
- Cubetas con reactivo para la determinación de la DQO, de rangos $4\text{-}40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $25\text{-}1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acuerdo con el fabricante, la desviación estándar del procedimiento, determinada según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51, es de ± 0.30 para el rango $4\text{-}40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de $\pm 5.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el rango $25\text{-}1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

La metodología para la determinación de la DQO es la siguiente: en primer lugar, debido a que una concentración de cloruros superior a $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ produce interferencias en el método, se diluye la muestra en caso necesario, atendiendo al contenido de cloruros. Además, las muestras que así lo requieren se diluyen para conseguir que el valor de DQO esté dentro del rango de la cubeta utilizada. Posteriormente se agita la cubeta por balanceo para poner en

suspensión el sedimento y tomando 3 mL de muestra se vierten sobre el reactivo. Una vez cerrada firmemente la cubeta con la tapa roscada se agita vigorosamente y se introduce en el termo-reactor, donde se produce la digestión de la muestra durante dos horas a una temperatura de 148 °C. Transcurrido este tiempo, se saca la cubeta del termo-reactor y se deja enfriar. Al cabo de diez minutos se vuelve a agitar por balanceo y se deja enfriar de nuevo a temperatura ambiente (mínimo 30 minutos). Por último, introduciendo la cubeta en el espectrofotómetro se lee directamente el valor de DQO, ajustándose el valor final de acuerdo con la dilución empleada, en caso necesario.

5.5. Turbidez

La turbidez expresa la propiedad de una muestra para dispersar o absorber los rayos de luz que pasan a través de ella en lugar de que éstos se transmitan en línea recta. Está relacionada con la presencia de sólidos disueltos o en suspensión, desde materia coloidal hasta partículas macroscópicas. Su determinación se basa en métodos nefelométricos, midiendo la intensidad de luz reflejada en un ángulo de 90° procedente de un rayo de luz que se hace pasar a través de la muestra. El resultado se expresa en unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

La determinación de la turbidez se ha llevado a cabo atendiendo al procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 7027:1999 [18], empleando un turbidímetro modelo D-112 de DINKO (España), calibrado con disoluciones estándar de turbidez conocida (5, 40 y 400 UNT).

5.6. Sólidos en suspensión

Los sólidos en suspensión (SS) es la medida de los sólidos sedimentables y no sedimentables presentes en un agua que pueden ser retenidos en un filtro. Por ello, la determinación más general de este parámetro es la filtración mediante filtros de 0.45 μm según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 872 [19].

En primer lugar, se introduce el filtro en el horno a 105 °C durante una hora con el fin de eliminar completamente la humedad y determinar así su masa real. A continuación, tras dejar enfriar el filtro hasta temperatura ambiente en un desecador, se pesa en una balanza de precisión. Una vez determinada la masa del filtro, se acopla en el soporte de filtración, se toma un volumen de muestra determinado manteniendo ésta en continua agitación y se pone en marcha la bomba de vacío para ayudar a la filtración. Posteriormente, se introduce el filtro en el horno a 105 °C durante hora y media para eliminar toda la humedad. Transcurrido este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente en el desecador para preservarlo de la humedad y finalmente se pesa de nuevo el filtro.

De este modo, el contenido de sólidos en suspensión de la muestra, expresado en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, se determina por diferencia de pesada entre el filtro vacío y el filtro con los sólidos en suspensión, dividiéndolo por el volumen de muestra filtrado, según la ecuación III.1:

$$SS = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (\text{III.1})$$

donde m_1 y m_2 es la masa del filtro con el residuo seco y la masa del filtro respectivamente y V es el volumen de muestra.

El material utilizado para la medida de los SS se detalla a continuación:

- Horno marca SELECTA (España), con rango de temperaturas 0-250 °C.
- Filtros de vidrio borosilicatado ($\Phi=47$ mm, Φ poro=0.45 μm).
- Balanza de precisión modelo ABJ 120-4M de Kern & Sohn GmbH (Alemania).
- Bomba de vacío modelo Rocker 300 de Rocker Scientific Co., Ltd. (Taiwan).
- Matraz kitasato.
- Soporte para filtros con placa porosa.
- Desecador de vidrio.
- Agitador magnético modelo A-163 de SBS (España).

5.7. Materia sedimentable

La materia sedimentable, como su nombre indica, representa los sólidos que pueden separarse fácilmente del agua por acción de la gravedad. La determinación de la materia sedimentable de un agua se lleva a cabo de acuerdo con la norma UNE 77032:2002 [20] y se expresa como el volumen (en mL) de sólidos que han sedimentado en un cono Imhoff por litro de muestra. Cuando la muestra se deja reposar durante 30 minutos en el cono Imhoff, la medida de materia sedimentable se denomina V_{30} .

5.8. Concentración de colorante y color real

Para determinar la concentración de colorante en las muestras se ha utilizado la técnica de espectrofotometría UV-visible. Dicha técnica analítica se basa en la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible, dependiendo a su vez la cantidad de luz absorbida en forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de luz que pasa por una disolución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad incidente I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t). La absorbancia (A_λ) de una muestra indica la cantidad de luz absorbida por la misma y se define según la ecuación III.2:

$$A_\lambda = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{III.2})$$

La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la disolución del cromóforo y de la concentración de éste. La relación entre la absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y la concentración de un cromóforo en disolución se puede expresar mediante la ley de Lambert-Beer (ecuación III.3):

$$A_{\lambda} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III.3})$$

donde C es la concentración del cromóforo en disolución, l la longitud del camino a través de la disolución y ε el coeficiente de extinción específico. Es decir, la absorbancia de una disolución es directamente proporcional a su concentración (a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas); también depende de la distancia que recorre la luz por la disolución (a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará); y por último, depende de ε , una constante de proporcionalidad específica de cada cromóforo. Como observación se debe añadir que la ley de Lambert-Beer se cumple para disoluciones diluidas.

Para la caracterización de las muestras de los distintos efluentes sintéticos utilizados, se ha medido la concentración de colorante presente en la disolución. Para poder determinar la concentración desconocida de una muestra a partir de su absorbancia se debe realizar en primer lugar una curva de calibración, es decir, una relación entre la absorbancia y la concentración de la disolución de colorante; de este modo, a partir de la curva de calibración se puede conocer la concentración de colorante en una muestra determinada. Para realizar la curva de calibración de un determinado colorante se preparan disoluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, en general, la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción, pues el error de medida es mínimo y la sensibilidad máxima.

En el caso del presente estudio se ha realizado una recta patrón preparando en primer lugar una disolución madre de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de colorante

RB5 a partir de la cual se han preparado disoluciones de 50, 40, 30, 20, 10, 5 y 1 mg·L⁻¹ respectivamente. Posteriormente se ha medido la absorbancia de las mismas mediante un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 UV-visible System (USA), mostrado en la Figura III.18, que consta de:

- Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
- Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda.
- Un compartimento para alojar la cubeta que contiene la muestra.
- Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
- Un registrador o sistema de lectura de datos.



Figura III.18. Espectrofotómetro UV-Visible y disoluciones de RB5 de distintas concentraciones para la obtención de la curva de calibración.

Para medir la absorbancia de una muestra el primer paso es seleccionar la longitud de onda a la que se va a realizar la medida (en este caso 592 nm, por

ser la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del colorante). Posteriormente se mide la absorbancia del disolvente, conocido como blanco (en este caso agua desionizada), al que se le asigna el valor de cero. A continuación se introduce en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta. Repitiendo este procedimiento para cada una de las disoluciones de RB5 de concentración conocida preparadas, es posible obtener la curva de calibración del colorante, presentada en la Figura III.19, y realizando el ajuste de los datos se determina la ecuación de la recta de calibración, mostrada asimismo en dicha figura.

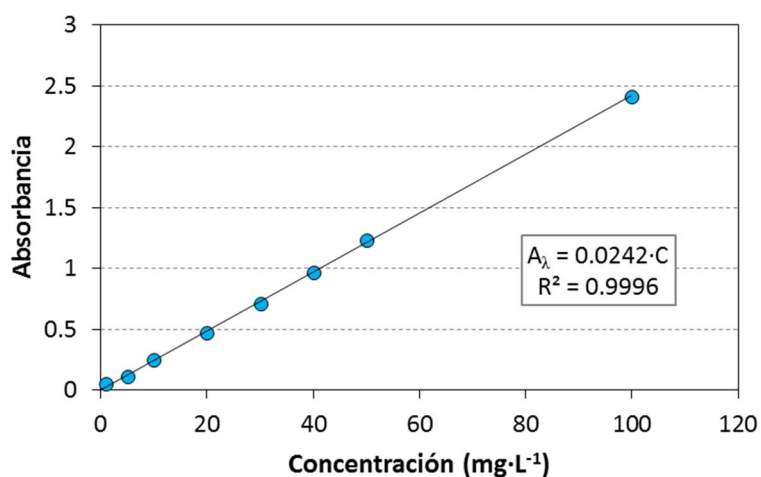


Figura III.19. Curva de calibración del colorante RB5.

Como se puede observar, los datos se ajustan perfectamente a una recta que pasa por el origen de coordenadas ($R^2 = 0.9996$), de acuerdo con la citada ley de Lambert-Beer. Una vez obtenida la relación entre la absorbancia y la concentración de colorante, para determinar la concentración desconocida de una muestra se mide la absorbancia de la misma, obteniendo el valor de la concentración a través de dicha relación.

Por otra parte, para la caracterización en el caso de los ensayos realizados con agua residual real no se ha determinado la concentración de colorante, sino que se ha llevado a cabo la determinación del color real. El color de un agua se define como la propiedad óptica que modifica la composición espectral de la luz visible transmitida, diferenciándose entre color aparente, debido a las sustancias disueltas y en suspensión, y el color real. Éste último es debido únicamente a las sustancias disueltas, por lo que se determina tras el filtrado de la muestra.

La determinación del color real se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 7887 [21], utilizando el espectrofotómetro anteriormente citado. De este modo se determina la atenuación de la luz (absorción) producida por la muestra a tres longitudes de onda distribuidas en el rango del espectro visible (436, 525 y 620 nm) una vez filtrada la muestra a través de una membrana de 0.45 μm . Posteriormente se calcula, para cada una de las longitudes de onda especificadas, el coeficiente de absorción espectral, CAS (λ), que muestra la absorción por unidad de paso de luz, según la ecuación III.4:

$$CAS(\lambda) = \frac{A_{\lambda}}{d} \quad (\text{III.4})$$

donde A_{λ} es la absorbancia de la muestra a la longitud de onda λ y d es el paso de luz, es decir, la longitud de la cubeta, 0.01 m.

6. COMPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ALIMENTO

La mayor parte del presente trabajo de investigación se ha realizado utilizando como alimento para los ensayos de filtración diferentes disoluciones preparadas en el laboratorio, simulando un efluente textil. Posteriormente, se ha llevado a cabo una serie de ensayos utilizando un efluente textil real, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos. En este apartado se presentan por una parte los distintos efluentes sintéticos utilizados, describiendo su composición y caracterización. Por otra parte se muestra también la caracterización del agua residual empleada en los ensayos con efluente textil real. La caracterización de las distintas disoluciones alimento, tanto sintéticas como reales, se ha llevado a cabo según los métodos especificados anteriormente en el apartado 5.

6.1. Efluente textil sintético

En el apartado 4.2 se han descrito con detalle los reactivos empleados para la preparación de los efluentes textiles sintéticos que han servido como alimento en los distintos ensayos de filtración con membranas llevados a cabo. A lo largo de todo el estudio se han preparado 19 tipos diferentes de disoluciones alimento, realizando combinaciones entre los distintos componentes y utilizando diferentes concentraciones de los mismos, hasta conseguir características similares a las de las aguas residuales de la industria textil. Como se ha comentado previamente, se han preparado por una parte disoluciones de composición simple, de uno o dos solutos, para estudiar la influencia individual de cada uno de ellos sobre el ensuciamiento de las membranas así como la de su combinación. Posteriormente, la complejidad de las disoluciones se ha ido incrementando al incluir tres y hasta cuatro solutos.

La caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos (ES) utilizados se presenta en la Tabla III.10 (Parte I, II y III).

Cabe señalar que los efluentes textiles sintéticos 18 y 19 poseen una composición idéntica a la del ES 17 pero incluyendo además NaOH para el ajuste del pH. Ambos poseen características muy similares a las de los efluentes textiles reales, es decir, alta concentración de materia orgánica y sales, traducida en elevados valores de DQO y conductividad, así como elevados valores de pH. De este modo se puede afirmar que se ha conseguido simular con éxito las aguas residuales de la industria textil en cuanto a características de pH, DQO y conductividad. El efluente textil sintético 18 ha sido el utilizado para realizar los ensayos de comparación con el efluente textil real.

Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados (Parte I).

Componente	ES					
	1	2	3	4	5	6
[RB5] (mg·L ⁻¹)	50	100	500	100	100	100
[NaCl] (g·L ⁻¹)	0	0	0	1	2.5	4
[CMC] (mg·L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
[Almidón] (mg·L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
Parámetro						
DQO (mg·L ⁻¹)	52	100	489	98	106	102
pH	6.50	6.49	6.81	6.37	6.02	5.73
Λ (μS·cm ⁻¹)	44.4	98.8	388	2070	5050	7610

Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados
(Parte II).

Componente	ES					
	7	8	9	10	11	12
[RB5] (mg·L ⁻¹)	0	0	0	100	100	100
[NaCl] (g·L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
[CMC] (mg·L ⁻¹)	150	300	450	150	300	450
[Almidón] (mg·L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
Parámetro						
DQO (mg·L ⁻¹)	176	310	444	357	493	643
pH	6.76	6.89	6.92	6.75	6.79	6.85
Λ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	32.5	70.8	89	108.9	137.8	167.1

Tabla III.10. Caracterización de los distintos efluentes textiles sintéticos utilizados
(Parte III).

Componente	ES						
	13	14	15	16	17	18	19
[RB5] (mg·L ⁻¹)	100	100	100	0	100	100	100
[NaCl] (g·L ⁻¹)	1	2.5	4	0	2.5	2.5	2.5
[CMC] (mg·L ⁻¹)	300	300	300	0	300	300	300
[Almidón] (mg·L ⁻¹)	0	0	0	1500	1500	1500	1500
Parámetro							
DQO (mg·L ⁻¹)	477	454	507	1520	1821	1852	1864
pH	6.69	6.60	6.60	6.12	6.50	8.50	10.50
Λ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2240	5430	8070	24.5	5400	5530	5850

6.2. Efluente textil real

Las muestras de efluente textil utilizadas para los ensayos de ultrafiltración con agua residual real proceden de la industria de tejidos ROYO, emplazada en el polígono industrial de Picassent, en Valencia. En dicha empresa, perteneciente al sector del ennoblecimiento textil, se realizan diferentes procesos sobre tejidos procedentes de otras empresas, proporcionando como producto final tejidos acabados y preparados para la confección. Dichos procesos son principalmente el desencolado, lavado y chamuscado de los tejidos para su preparación para el tintado, operación que también se lleva a cabo en la empresa, mediante la preparación de baños de tintura. La empresa no dispone de una planta propia de tratamiento de aguas residuales, sino que el agua procedente de todas las etapas del proceso se recoge en una balsa de homogeneización en la que se disminuye el pH mediante la adición de ácidos hasta un valor aproximado de 8.5. Posteriormente, el agua se conduce a la EDAR del polígono industrial, que se encarga de su tratamiento.

Las muestras se han tomado de la citada balsa de homogeneización, utilizando para la recogida y el transporte bidones de 25 L. Debido al elevado contenido de partículas de tamaño considerable y de sólidos en suspensión de la muestra, y con el fin de evitar el deterioro de los componentes de las plantas piloto y el rápido ensuciamiento de las membranas, se ha decidido realizar una etapa previa de filtración convencional. Para ello se han empleado dos filtros de cartucho hilado de distinta apertura de malla (50 y 1 μm), de longitud 25.4 cm y 6 cm de diámetro, medidas estándar a nivel comercial. El agua se ha impulsado a través de los filtros, colocados en serie, mediante una bomba de superficie modelo Aqua first de Water technologies.

Los resultados de la caracterización de las muestras de efluente textil original y filtrado se recogen en la Tabla III.11.

Tabla III.11. Caracterización de las muestras de agua residual textil original y tras la etapa previa de filtración convencional.

Parámetro	Agua residual original	Agua residual filtrada
DQO (mg·L ⁻¹)	1484	1424
pH	8.09	8.1
Λ (μS·cm ⁻¹)	8310	8220
Turbidez (UNT)	140.38	119.57
SS (mg·L ⁻¹)	558	196
V ₃₀ (mL·L ⁻¹)	4.8	0
CAS (436 nm) (m ⁻¹)	38.9	33.1
CAS (525 nm) (m ⁻¹)	28.9	24.9
CAS (620 nm) (m ⁻¹)	24.7	22.4

Como se puede observar, la etapa previa de filtración ha reducido considerablemente la cantidad de sólidos en suspensión y de materia sedimentable presentes en el agua, reduciendo asimismo ligeramente la turbidez y el color de la muestra.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe la metodología experimental seguida en la realización de los distintos tipos de ensayos llevados a cabo durante la fase de experimentación, así como las condiciones de operación en las que se han

realizado y los distintos parámetros que se han determinado para la interpretación de los resultados.

7.1. Acondicionamiento inicial de la membrana

Por recomendación del fabricante, al iniciar la experimentación con una nueva membrana se debe realizar previamente un acondicionamiento de ésta, efectuando una secuencia completa de limpieza para eliminar posibles contaminantes orgánicos e inorgánicos que se hayan podido depositar sobre la membrana durante el proceso de fabricación. Las distintas etapas del protocolo de acondicionamiento recomendado para las membranas utilizadas consisten en:

- Lavado alcalino con disolución $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.
- Aclarado con agua desionizada hasta neutralidad.
- Lavado ácido con disolución $4.5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 al 65% a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. (Para la membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa, el lavado ácido se ha realizado con disolución $0.9 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4 85%).
- Aclarado con agua desionizada hasta neutralidad.

Dado que el manejo de algunos de los reactivos se debe realizar bajo campana extractora por razones de seguridad, se ha diseñado un montaje, mostrado en la Figura III.20, para poder llevar a cabo la limpieza en continuo de las membranas y en condiciones de máxima seguridad. Para impulsar el fluido a través del montaje se utiliza una bomba peristáltica, modelo D-26M de DINKO Instruments (España), mientras que el calentamiento y agitación de las disoluciones de limpieza se lleva a cabo mediante agitadores magnéticos con calefacción, modelo VMS-C7 Advanced de VWR (USA).



Figura III.20. Montaje para el acondicionamiento inicial de las membranas.

7.2. Ensayos de permeabilidad al agua desionizada

Los ensayos de permeabilidad se han llevado a cabo para caracterizar inicialmente las membranas (determinando el coeficiente de permeabilidad, K , y la resistencia intrínseca de las mismas, R_m) así como para caracterizarlas tras el aclarado y el proceso de limpieza química realizado después de cada uno de los ensayos de ultrafiltración y nanofiltración, para verificar que efectivamente la membrana ha recuperado la permeabilidad inicial.

Estos ensayos consisten en determinar la evolución del flux o densidad de flujo de permeado al variar la presión transmembranal (PTM), utilizando como alimento agua desionizada y realizando los ensayos en orden creciente de presión. En el caso de las membranas de UF se han estudiado cuatro presiones distintas: 1, 2, 3 y 4 bar; asimismo, para las membranas de NF se han utilizado tres presiones diferentes: 3, 5 y 7 bar. Todos los ensayos de permeabilidad se

han realizado a una temperatura de 25 °C, pues es una temperatura de referencia en la bibliografía consultada, y a una velocidad tangencial (VT) de 3 m·s⁻¹. El procedimiento seguido para la realización de dichos ensayos se describe a continuación:

Primeramente, una vez alcanzada la temperatura de trabajo deseada se pone en marcha la planta y se procede al ajuste de las condiciones de operación. Regulando la velocidad de giro de la bomba desde el cuadro de control se ajusta el caudal y mediante la válvula reguladora se implementa la presión transmembranal. Una vez transcurrido el tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario se procede a la medida del flux, determinando la masa de permeado recogida durante el transcurso de un minuto. Esta medida se repite tres veces, a los 10, 15 y 20 minutos, para asegurar que los datos obtenidos son correctos. Se ha escogido la medida gravimétrica del permeado por ser más exacta y la más utilizada en la bibliografía consultada. El volumen de permeado recogido se calcula a partir de la masa mediante la densidad del agua a la temperatura correspondiente [22] y de este modo es posible determinar la densidad de flujo de agua (J_{p_w}) a partir de la ecuación III.5

$$J_{p_w} = \frac{V}{t \cdot A} \quad (\text{III.5})$$

donde V es el volumen de permeado, t el tiempo y A el área efectiva de la membrana. Una vez medido el flux, se procede al ajuste de la siguiente PTM, siguiendo el mismo procedimiento, hasta completar el ensayo a las distintas presiones.

Para determinar la permeabilidad de la membrana y la resistencia intrínseca se ha utilizado la ley de Darcy (ecuación I.2) considerando que durante la filtración de agua desionizada la única resistencia al flujo es la propia resistencia de la membrana. De acuerdo a estas consideraciones, la densidad de flujo de permeado es directamente proporcional a la presión del proceso e inversamente proporcional a la resistencia al flujo. Representando los distintos valores obtenidos de J_{p_w} frente a PTM y ajustándolos a una recta que pase por el origen, el valor de la pendiente de dicha recta determina el coeficiente de permeabilidad de la membrana, K . En cuanto a R_m , se obtiene a partir de K y de la viscosidad del agua (μ), según la ecuación III.6:

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot K} \quad (\text{III.6})$$

7.3. Ensayos de filtración con membranas

Los ensayos de ultrafiltración y nanofiltración realizados con las distintas membranas descritas en el apartado 2 y utilizando como alimento los distintos efluentes textiles detallados en el apartado 6, tanto sintéticos como real, se han llevado a cabo para estudiar el comportamiento de las membranas. Con este fin, se han analizado los fenómenos de ensuciamiento y se ha determinado la evolución de la densidad de flujo de permeado y de la selectividad a lo largo del tiempo, bajo determinadas condiciones de PTM, velocidad tangencial, temperatura, pH y composición del alimento. Dichos ensayos se han realizado siguiendo el procedimiento experimental descrito en los siguientes subapartados.

7.3.1. Ultrafiltración

Como se ha comentado previamente, los ensayos de UF se han llevado a cabo en las plantas piloto de UF 1, 2 y 3, descritas en los apartados 1.1, 1.2 y 1.3, respectivamente. La metodología seguida para la realización de estos ensayos es la siguiente:

En primer lugar, tras determinar la permeabilidad de la membrana antes del ensayo de UF (K) según el procedimiento descrito en el apartado 7.2, se introduce el alimento correspondiente en el tanque de alimentación. Seguidamente se pone en marcha la planta piloto, evitando el paso de la disolución a través de la membrana hasta que se alcanza la temperatura deseada para el ensayo, abriendo en este momento la válvula que permite el paso de la disolución a la membrana y ajustando la PTM y el caudal según las condiciones de operación del ensayo a realizar. Las corrientes de permeado y rechazo se recirculan al tanque de alimentación para trabajar en modo de concentración constante.

Para obtener la curva de evolución de la densidad de flujo de permeado (J_p) con el tiempo, la masa de permeado recogida se registra de manera continua mediante el sistema de adquisición de datos a intervalos de 1 minuto. Posteriormente, aproximando el valor de densidad del permeado a la densidad del agua, puesto que se considera que la concentración de las disoluciones utilizadas es reducida y que dicha concentración es aún menor en el permeado, se puede determinar el volumen de permeado recogido a cada minuto, lo que permite la obtención del valor de J_p a través de la ecuación III.5. Este tipo de ensayo tiene una duración de 8 horas, tiempo suficiente para alcanzar el estado quasi-estacionario. Realizando la media aritmética de los valores de J_p

registrados durante las dos últimas horas de ensayo se obtiene el valor de la densidad de flujo de permeado estacionario (J_{p_s}).

Por otra parte, con el fin de estudiar la selectividad de las membranas se recogen muestras de las corrientes de alimento y permeado cada cierto tiempo, para su posterior caracterización atendiendo a los métodos descritos en el apartado 5. De este modo, a partir de la ecuación III.7 se puede determinar el índice de rechazo o coeficiente de retención (R):

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{X_{P,i}}{X_{A,i}} \right) \cdot 100 \quad (\text{III.7})$$

donde $X_{A,i}$ y $X_{P,i}$ son los valores del parámetro i en las corrientes de alimento y permeado, respectivamente. Los distintos parámetros considerados, dependiendo de la composición del alimento, son los citados anteriormente en el apartado 5. El análisis de la concentración de colorante, de la DQO y de la conductividad de las muestras se utiliza para obtener respectivamente los índices de rechazo de colorante (R_{RB5}), de materia orgánica (R_{org}) y de sal (R_{NaCl}) para las distintas membranas utilizadas en el caso de los ensayos realizados con efluentes textiles sintéticos. En el caso de los ensayos llevados a cabo con efluente real, la reducción del color (R_{CAS}) se ha determinado a partir del CAS, a cada una de las longitudes de onda especificadas. Además durante los ensayos con efluente real se ha calculado el rendimiento de reducción de la turbidez ($R_{turbidez}$) y de los sólidos en suspensión (R_{SS}) utilizando de la misma forma la ecuación III.7.

Una vez finalizado el ensayo de ultrafiltración se sustituye la disolución alimento por agua desionizada en el tanque de alimentación y se procede al

aclarado de la membrana durante 15 minutos sin aplicar presión y a velocidad tangencial de $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Posteriormente se calcula de nuevo el coeficiente de permeabilidad de la membrana (K^*) realizando un ensayo de permeabilidad al agua desionizada, para determinar la reducción de la permeabilidad que ha tenido lugar durante el ensayo de ultrafiltración. Por último, con el fin de recuperar la permeabilidad inicial de la membrana y poder realizar a continuación un nuevo ensayo, se lleva a cabo una limpieza química, procedimiento descrito más adelante en el apartado 7.4.

A continuación se especificarán las condiciones de operación de todos los ensayos de ultrafiltración realizados. Dichos ensayos se han organizado en cinco fases, estando las tres primeras centradas en el estudio del comportamiento de la membrana INSIDE CéRAM™ de 150 kDa ante distintos tipos de efluentes y diferentes condiciones de operación, mientras que en las dos últimas fases se han utilizado además membranas de distinto MWCO.

La primera fase de la investigación se ha llevado a cabo utilizando disoluciones de composición simple para simular los efluentes textiles a tratar, es decir, disoluciones que contienen únicamente colorante RB5, con el fin de analizar la influencia de tres de los parámetros principales que afectan al comportamiento de la membrana: presión transmembranal, velocidad tangencial y concentración de alimento. Para ello se ha realizado un total de 36 ensayos a distinta PTM y VT, utilizando tres efluentes de distinta concentración de RB5 (ES 1, 2 y 3). Las condiciones de operación y los alimentos utilizados en dichos ensayos se especifican en la Tabla III.12. Las características de los efluentes sintéticos (ES) se pueden consultar en la Tabla III.10.

Tabla III.12. Ensayos de UF para el estudio de la influencia de PTM, VT y concentración (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).

Alimento	Condiciones de operación		
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 (ES 1, 2 y 3)	1, 2, 3, 4	1, 2, 3	25

Una vez finalizada dicha serie de ensayos se procede a la segunda fase de la investigación en la cual se ha estudiado el comportamiento de la membrana variando la composición de la disolución alimento, tanto los componentes como la concentración de los mismos. Respecto a las condiciones de operación, se ha fijado la velocidad tangencial y la temperatura, variando la presión transmembranal.

Dicha fase de investigación consta de 6 series de ensayos, tal y como se muestra en la Tabla III.13. La primera serie de ensayos se ocupa del estudio de la influencia de la adición de sal en distintas concentraciones a la disolución de colorante (fijando la concentración de éste) trabajando a varias presiones. Posteriormente se ha evaluado mediante dos series de ensayos el comportamiento de la membrana por una parte ante distintas disoluciones de CMC simulando la materia orgánica presente en los efluentes textiles (serie 2), y por otra ante la combinación de materia orgánica y colorante (serie 3), estudiando también la influencia de la PTM. En una cuarta serie de ensayos se ha fijado la concentración de colorante y de materia orgánica y se ha estudiado de nuevo la influencia de la adición de sal en distintas concentraciones a varias PTM. A continuación, con el fin de aumentar el contenido en materia orgánica

de las disoluciones sintéticas se decidió emplear además almidón en la preparación de los efluentes sintéticos. Por tanto en la quinta serie de ensayos se ha estudiado el comportamiento de la membrana a distintas presiones ante una disolución simple de este compuesto y finalmente se ha llevado a cabo una serie de ensayos (serie 6) a diferente PTM utilizando como alimento una disolución conteniendo todos los componentes estudiados previamente, con características más próximas a las de los efluentes textiles reales. Las condiciones de operación y los distintos efluentes sintéticos utilizados como alimento en las citadas series de ensayos se recogen en la Tabla III.13. Las características de los distintos efluentes se pueden consultar en la Tabla III.10.

Tabla III.13. *Ensayos de UF con diferentes efluentes sintéticos y distinta PTM.*
(Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).

Serie	Alimento	Condiciones de operación		
		PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
1	RB5 + NaCl (ES 4, 5 y 6)	1, 2, 3	3	25
2	CMC (ES 7, 8 y 9)			
3	RB5 + CMC (ES 10, 11 y 12)			
4	RB5 + CMC + NaCl (ES 13, 14 y 15)			
5	Almidón (ES 16)			
6	RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 17)			

A continuación, en la tercera fase de la investigación dedicada a los ensayos de ultrafiltración, se ha procedido al estudio de otros dos parámetros operativos influyentes en el proceso, como son la temperatura y el pH de la disolución alimento. Ambos parámetros son de especial interés en el tratamiento de efluentes textiles pues, como se ha comentado anteriormente, éstos se caracterizan por temperaturas por encima de la temperatura ambiente y pH elevados debido a la presencia de álcalis. Para llevar a cabo este estudio se ha realizado un grupo de ensayos utilizando como alimento una disolución conteniendo todos los componentes estudiados hasta el momento, a distintas condiciones de temperatura y pH, variando éste último mediante la adición de NaOH. Las Tablas III.14 y III.15 recogen las condiciones de operación de dichos ensayos y los efluentes sintéticos empleados, cuyas características se pueden consultar en la Tabla III.10.

Tabla III.14. *Ensayos de UF para estudio de influencia de la temperatura (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).*

Alimento	Condiciones de operación		
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 17)	2	3	25, 45, 60

Tabla III.15. Ensayos de UF para el estudio de la influencia del pH (Membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa).

Alimento	Condiciones de operación			
	pH	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 17, 18, 19)	6.5, 8.5, 10.5	2	3	25

Por su parte la cuarta fase de la investigación está centrada en el estudio de la influencia del corte molecular sobre el tratamiento de los efluentes textiles sintéticos previamente estudiados. En dicha fase por una parte se ha realizado una serie de ensayos a distintas PTM con la membrana INSIDE CéRAM™ Daisy de 50 kDa utilizando como alimento una disolución de colorante y materia orgánica a distintas concentraciones, comparando los resultados con los obtenidos previamente con la membrana de 150 kDa. La Tabla III.16 muestra las condiciones de operación y los efluentes sintéticos utilizados en los citados ensayos.

Tabla III.16. Ensayos de UF con distintos efluentes sintéticos y PTM (Membrana INSIDE CéRAM™ Daisy 50 kDa).

Alimento	Condiciones de operación		
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 + CMC (ES 10, 11 y 12)	1, 2, 3	3	25

Por otra parte se ha llevado a cabo una serie de ensayos con la membrana INSIDE CéRAM™ de 1 kDa y distintas disoluciones alimento comenzando con disoluciones de composición simple (uno o dos solutos) y aumentando su complejidad hasta incluir todos los componentes previamente estudiados. En estos ensayos se han fijado las condiciones de operación, focalizando de este modo el estudio sobre la influencia de la composición del alimento y del corte molecular de la membrana, al comparar los resultados con los obtenidos anteriormente con la membrana de 150 kDa. Los efluentes sintéticos utilizados (consultar las características en la Tabla III.10) y las condiciones de operación de las citadas experiencias se recogen en la Tabla III.17.

Tabla III.17. Ensayos de UF con distintos efluentes sintéticos (Membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa).

Alimento	Condiciones de operación		
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 (ES 2)			
RB5 + NaCl (ES 5)			
CMC (ES 8)			
RB5 + CMC (ES 11)	3	3	25
RB5 + CMC + NaCl (ES 14)			
Almidón (ES 16)			
RB5 + CMC + NaCl + Almidón (ES 17)			

Finalmente, empleando el efluente sintético más complejo y de características más similares a las de los efluentes reales (ES 18) se ha comparado el comportamiento de varias membranas con distinto MWCO (ver condiciones de operación en la Tabla III.18).

Tabla III.18. Ensayos de UF con membranas de distinto MWCO.

Alimento	Membrana	Condiciones de operación		
		PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 18)	INSIDE CéRAM™ 1 kDa	2	3	25
	INSIDE CéRAM™ 15 kDa			
	INSIDE CéRAM™ 50 kDa			
	INSIDE CéRAM™ 150 kDa			

Por último, para finalizar todo el conjunto de ensayos de ultrafiltración se ha llevado a cabo la quinta fase de la investigación, con el objetivo de contrastar el comportamiento de las membranas frente a un efluente textil real (descrito en el apartado 6.2) y uno de los efluentes sintéticos ensayados previamente, escogiendo el que incorpora todos los componentes (ES 18, ver Tabla III.10) por sus características similares a las de las aguas residuales de la industria textil en general. Estos ensayos se han llevado a cabo con cuatro membranas de diferente umbral de corte molecular, para comparar su comportamiento. Las condiciones de operación de la citada serie de ensayos se recogen en la Tabla III.19.

Tabla III.19. Ensayos de UF con efluente textil real.

Alimento	Membrana	Condiciones de operación		
		PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
Efluente textil real	INSIDE CéRAM™ 1 kDa	2	3	25
	INSIDE CéRAM™ 15 kDa			
	INSIDE CéRAM™ 50 kDa			
	INSIDE CéRAM™ 150 kDa			

7.3.2. Nanofiltración

Como ya se ha comentado previamente, la nanofiltración es uno de los procesos de membranas más utilizados en el tratamiento de efluentes de la industria textil, normalmente precedido por una etapa de microfiltración o ultrafiltración como pretratamiento. Hasta el momento los procesos de nanofiltración se habían llevado a cabo principalmente con membranas poliméricas, no habiéndose desarrollado completamente membranas cerámicas de este tipo. Sin embargo la utilización de membranas de nanofiltración fabricadas con nuevos materiales se encuentra actualmente en desarrollo [23–25]. El *Laboratory of Membrane Technology and Technical Polymer Chemistry*, grupo con el que se acordó la realización de una estancia de investigación, posee cierta experiencia en el tratamiento de efluentes industriales mediante membranas de NF inorgánicas. Puesto que la presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de membranas cerámicas se consideró interesante llevar a cabo un estudio del tratamiento directo mediante

membranas cerámicas de nanofiltración de algunos de los efluentes sintéticos utilizados, para completar el trabajo desarrollado.

Los ensayos de nanofiltración se han llevado a cabo utilizando la planta piloto de NF descrita en el apartado 1.4. La metodología de estos ensayos es muy similar a la descrita en el apartado 7.3.1, salvo algunas diferencias. Por una parte, la duración total de los ensayos de NF de las distintas disoluciones alimento es de 5 horas, tiempo suficiente para alcanzar el estado quasi-estacionario. Por otra parte, dado que no se disponía de un sistema de adquisición de datos, las medidas de flujo de permeado han debido registrarse manualmente. Por tanto, en lugar de realizar medidas cada minuto, se ha determinado el flux de permeado inicialmente cada minuto durante los 5 primeros minutos, y posteriormente cada 5 minutos durante la primera hora. En la segunda y tercera hora de ensayo las medidas se han tomado cada 10 minutos y por último en la cuarta y quinta hora, cada 15 minutos.

El estudio se ha centrado en la evaluación del comportamiento de dos membranas de nanofiltración de distinto material y corte molecular ante varios efluentes textiles sintéticos. La complejidad de la composición de dichos efluentes ha ido aumentando, partiendo de uno hasta cuatro solutos. En la Tabla III.20 se recogen las condiciones experimentales de dichos ensayos. Las características de los efluentes sintéticos se pueden consultar en la Tabla III.10

Tabla III.20. Ensayos de NF con distintas membranas y efluentes sintéticos.

Alimento	Membrana	Condiciones de operación		
		PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	T (°C)
RB5 (ES 2)				
RB5 + NaCl (ES 5)	Inopor 450®	7	3	25
RB5 + NaCl + CMC (ES 14)				
RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 17)				
RB5 (ES 2)				
RB5 + NaCl (ES 5)	Inopor 600®	5	3	25
RB5 + NaCl + CMC (ES 14)				
RB5 + NaCl + CMC + Almidón (ES 17)				

7.4. Protocolo de limpieza

Tras cada uno de los ensayos de UF y NF realizados, con el fin de recuperar la permeabilidad inicial de la membrana utilizada en cada caso, se ha llevado a cabo un protocolo de limpieza, cuyas etapas se detallan a continuación.

Como se ha comentado anteriormente, la primera etapa de limpieza consiste en un aclarado con agua desionizada durante 15 minutos, sin aplicar presión adicional y a elevada velocidad tangencial (4 m·s⁻¹), con el fin de desplazar el remanente de disolución alimento de la instalación y a su vez eliminar los depósitos más superficiales de la membrana. Tras realizar una comprobación de la permeabilidad de la membrana (K^*) según el procedimiento detallado en el apartado 7.2, se procede a la segunda etapa del

protocolo, consistente en una limpieza química. Puesto que los causantes del ensuciamiento de la membrana son en este caso de tipo orgánico, es aconsejable una limpieza alcalina. El agente de limpieza seleccionado es NaOH, por ser una base relativamente económica y muy eficaz en la limpieza de membranas ensuciadas por colorantes u otros compuestos orgánicos, según numerosos estudios [26–28]. La disolución de limpieza a pH 13 y 60 °C se hace recircular por la instalación durante 30 minutos sin aplicar presión y a velocidad tangencial de $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A continuación, para eliminar los restos de la disolución de limpieza se realiza un aclarado con agua desionizada hasta alcanzar la neutralidad sin aplicar presión adicional y a $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En el caso de ensayos realizados bajo condiciones de operación y disoluciones alimento más proclives a producir un mayor ensuciamiento de las membranas, para recuperar la permeabilidad inicial es necesario añadir una posterior etapa de limpieza química. Ésta consiste en sumergir la membrana en una disolución de NaClO de entre 1000 y 4000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una temperatura entre 40 y 50 °C y durante un intervalo de tiempo entre 10 y 30 minutos, según el grado de ensuciamiento. La eficacia del NaClO como agente de limpieza también ha sido demostrada por varios estudios, aumentando la efectividad del NaOH al usar una combinación de ambos [29]. Un último aclarado con agua desionizada hasta la neutralidad sin presión adicional y a $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ da por finalizada la etapa de limpieza.

La efectividad del protocolo de limpieza se ha evaluado mediante el coeficiente de recuperación de la permeabilidad (RP), que relaciona la permeabilidad de la membrana antes de la filtración (K) y después de la limpieza (K') según la ecuación III.8:

$$RP(\%) = \frac{K'}{K} \cdot 100 \quad (\text{III.8})$$

En todos los casos el valor de RP ha sido superior al 95% siguiendo el protocolo de limpieza indicado, lo que demuestra la efectividad del mismo en la recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana.

7.5. Determinación de parámetros tras la filtración

Tras cada uno de los ensayos realizados, con el fin de llevar a cabo un análisis profundo de los datos obtenidos, se ha calculado una serie de parámetros que aportan información muy útil para la interpretación y discusión de los resultados y que se describen a continuación.

7.5.1. Flux promedio de permeado

El flux promedio de permeado, $J_{p_{med}}$, determina el volumen de permeado obtenido por unidad de tiempo y área para un determinado ensayo. Para calcularlo se utiliza la ecuación III.9 [30]:

$$J_{p_{med}} = \frac{1}{t_N} \cdot \int_0^{t_N} J_p(t) \cdot dt \quad (\text{III.9})$$

donde, t_N es el tiempo correspondiente al último valor de flux de permeado registrado y $J_p(t)$ es la evolución de la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo, t . Para obtener la evolución del flux de permeado en cada caso se

han interpolado los datos experimentales mediante un ajuste de mínimos cuadrados usando el software matemático MathCad®.

7.5.2. Coeficiente de descenso de flux

El coeficiente de descenso de flux (CDF) caracteriza el descenso de la densidad de flujo a lo largo del ensayo de filtración, es decir, está relacionado con la forma de la curva de la evolución de flux de permeado con el tiempo. Un valor elevado de CDF indica un descenso de flux pronunciado. Se determina mediante la ecuación III.10 [30]:

$$CDF = \sum_{i=1}^N \frac{Jp(0) - Jp(i)}{Jp(0)} \quad \text{(III.10)}$$

donde N es el punto correspondiente al final del experimento, $Jp(0)$ es el flux de permeado en el punto inicial del experimento y $Jp(i)$ el flux de permeado en distintos puntos i del ensayo.

7.5.3. Reducción total del flux de permeado

La reducción total del flux de permeado (ΔJ) que tiene lugar durante un ensayo de filtración se determina comparando el flux de permeado estacionario al final del experimento, Jp_s , con el flux de agua previo a la filtración, Jp_{w0} , según la ecuación III.11 [11]:

$$\Delta J (\%) = \frac{J_{p_{w0}} - J_{p_s}}{J_{p_{w0}}} \cdot 100 \quad (\text{III.11})$$

7.5.4. Reducción de la permeabilidad

El parámetro de reducción de la permeabilidad de la membrana (ΔK) está relacionado con ensuciamiento irreversible que se ha producido durante el ensayo de filtración, puesto que relaciona la permeabilidad al agua de la membrana antes de la filtración y después de ésta [11]. Se calcula según la ecuación III.12:

$$\Delta K (\%) = \frac{K - K^*}{K} \cdot 100 \quad (\text{III.12})$$

donde K y K^* son los coeficientes de permeabilidad de la membrana antes y después de la filtración respectivamente.

7.5.5. Determinación de resistencias

Según el modelo de resistencias en serie, la densidad de flujo de permeado a través de una membrana se puede expresar como:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R t} \quad (\text{III.13})$$

donde ΔP es la presión transmembranal, μ la viscosidad del disolvente y R_t la resistencia total al flujo de permeado, que a su vez se puede expresar como la suma de dos resistencias diferenciadas, según la ecuación III.14.

$$R_t = R_m + R_f \quad (\text{III.14})$$

donde R_m es la resistencia intrínseca de la membrana, la cual es un parámetro constante y característico de la misma, mientras que R_f es la resistencia debida tanto al *fouling* o ensuciamiento de la membrana como al fenómeno de polarización por concentración (la cual se ha denominado por simplicidad resistencia del ensuciamiento, a pesar de que la polarización por concentración no se considera como ensuciamiento en sí). Esta última resistencia no es constante, sino que va aumentando a lo largo del tiempo en función del ensuciamiento de la membrana, lo que deriva en una disminución del flujo de permeado.

Ahora bien, la llamada resistencia del ensuciamiento se puede dividir de la misma forma en dos términos, según se expresa en la ecuación III.15. Por una parte, un término de resistencia relacionado con la polarización por concentración y los depósitos superficiales de partículas, denominado $R_{f_{rev}}$, o resistencia reversible, y otro término ($R_{f_{irr}}$ o resistencia irreversible) relacionado con el ensuciamiento irreversible de la membrana debido a la fuerte adsorción de partículas en la superficie o en el interior de los poros de la membrana [31–33].

$$R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}} \quad (\text{III.15})$$

La resistencia reversible puede eliminarse fácilmente con un aclarado de la membrana con agua desionizada, mientras que para eliminar la resistencia irreversible es necesario realizar una limpieza química.

De este modo, combinando las ecuaciones III.13, III.14 y III.15 el flux de permeado se puede expresar finalmente como:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}})} \quad (\text{III.16})$$

La determinación de las distintas resistencias que contribuyen al ensuciamiento de la membrana en cada caso es de gran interés para una mejor comprensión del proceso. Por ello, para cada ensayo de filtración realizado se han calculado las distintas resistencias definidas siguiendo el proceso que se describe a continuación.

En primer lugar, la resistencia intrínseca de la membrana, R_m , se determina a partir del ensayo de permeabilidad al agua realizado antes de cada ensayo de filtración, como se ha descrito en el apartado 7.2. Posteriormente, a partir del valor de flux de permeado estacionario (J_{p_s}) obtenido al final de la filtración, se puede determinar el valor de la resistencia total (R_t) siguiendo la ecuación III.13. Como se ha comentado previamente, la resistencia reversible ($R_{f_{rev}}$) puede eliminarse fácilmente con un aclarado, por lo que la suma de R_m y $R_{f_{irr}}$ puede obtenerse a partir del ensayo de permeabilidad realizado tras la etapa de aclarado, utilizando de nuevo la ecuación III.13. Finalmente, las resistencias $R_{f_{rev}}$ y $R_{f_{irr}}$ se calculan individualmente por diferencia a partir de las ecuaciones III.14 y III.15.

Es conveniente además, para el análisis de los datos, el cálculo de las resistencias normalizadas, R_m/R_t y R_f/R_t . De esta forma se determina la contribución porcentual de cada una de las resistencias a la resistencia total. También es de utilidad el cálculo de las contribuciones porcentuales de las resistencias reversible e irreversible a la resistencia del ensuciamiento R_f , $R_{f_{rev}}/R_f$ y $R_{f_{irr}}/R_f$.

7.6. Otros ensayos

Además de los ensayos de ultrafiltración y nanofiltración descritos en apartados anteriores, se han llevado a cabo otros ensayos de distinta tipología que se describen en los siguientes subapartados.

7.6.1. Limpieza con ultrasonidos

Como se ha comentado previamente, se ha realizado una serie de ensayos relacionados con la limpieza mediante métodos físicos de una de las membranas utilizadas, en concreto mediante ultrasonidos. El equipo utilizado se ha descrito anteriormente en el apartado 3.1 y la membrana con la que se han realizado los ensayos es la INSIDE CéRAM™ de 150 kDa, alojada en la carcasa correspondiente de la planta de UF 1. En todo momento se ha trabajado en continuo, sin sacar la membrana de la carcasa y manteniendo ésta siempre sumergida en el baño de agua (excepto cuando es necesario sacar la membrana para limpiarla químicamente). A pesar de encontrarse la carcasa continuamente sumergida en el agua, la sonicación únicamente se ponía en marcha cuando era necesario, es decir, durante la etapa de limpieza con US. El estudio consiste en la evaluación de la influencia de distintos parámetros de

operación (frecuencia de US, PTM, VT y potencia de US) sobre la eficiencia de los ultrasonidos para limpiar la membrana ensuciada tras la UF de una disolución de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RB5.

Los ensayos consisten en las siguientes etapas: en primer lugar se lleva a cabo una medida inicial del flux de agua de la membrana, seguida de una etapa de ensuciamiento con disolución de colorante RB5. Tras ello, se aclara la membrana con agua desionizada y se realiza otra medida del flux de agua. La siguiente etapa es la limpieza con US, utilizando simplemente agua desionizada como agente de limpieza y el ensayo se finaliza con otra medida de flux de agua. La Tabla III.21 recoge las condiciones de operación de cada una de estas etapas. Los rangos de las distintas variables operativas han sido seleccionadas en base a la capacidad de los equipos y a la revisión bibliográfica [34–36].

Durante todas las etapas (excepto durante el aclarado) el valor del flux de permeado se registra de manera continua a intervalos de un minuto. La etapa de ensuciamiento se realiza en modo de concentración constante, es decir, recirculando al tanque de alimentación las corrientes de rechazo y permeado. Además, durante dicha etapa se recogen muestras de las corrientes de alimento y permeado cada 30 minutos para determinar el índice de rechazo de colorante según la ecuación III.7.

Tabla III.21. Condiciones de operación de las distintas etapas experimentales de los ensayos del estudio de la limpieza con US.

Etapa	VT ($m \cdot s^{-1}$)	PTM (bar)	t (min)	T (°C)	US	Alimento
1. Medida de flux de agua inicial	1	2	30	25	-	Agua desionizada
2. Ensuciamiento	1	2	120	25	-	RB5 (100 $mg \cdot L^{-1}$)
3. Aclarado	3	Sin presión	5	25	-	Agua desionizada
4. Medida de flux de agua	1	2	30	25	-	Agua desionizada
5. Limpieza con US	1, 2 o 3	0.5, 1.5 o 2.5	20	40	37 kHz, 80 kHz o frecuencia mixta. Potencia 40%, 70% o 100%	Agua desionizada
6. Medida de flux de agua	1	2	30	25	-	Agua desionizada

Como se puede observar, la velocidad tangencial durante la etapa de ensuciamiento es baja para favorecer el ensuciamiento de la membrana. Sin embargo, el aclarado, que tiene la misión de desplazar la disolución alimento del sistema así como eliminar el ensuciamiento reversible que resulta de la polarización por concentración y de los depósitos superficiales de partículas, se realiza a velocidad tangencial más elevada, para intensificar la eliminación de las partículas de colorante unidas a la membrana. Durante el aclarado la corriente de rechazo se desecha para evitar la re-adsorción de los

contaminantes en la superficie de la membrana, que se podría producir al reciclar el agua.

Las tres etapas de medida de flux de agua se llevan a cabo para obtener los siguientes valores respectivamente: densidad de flujo de agua inicial antes del ensuciamiento ($J_{p_{w0}}$), densidad de flujo de agua de la membrana sucia ($J_{p_{ws}}$) y densidad de flujo de agua tras el tratamiento con US ($J_{p_{wt}}$). Cada uno de estos valores de densidad de flujo se calcula como la media aritmética de todas las medidas de flux de permeado registradas durante los últimos 10 minutos de la etapa correspondiente. Estos valores ($J_{p_{w0}}$, $J_{p_{ws}}$, $J_{p_{wt}}$) se utilizan para calcular las resistencias hidrodinámicas correspondientes: resistencia inicial de la membrana (R_{m_0}), resistencia de la membrana sucia (R_{m_s}) y resistencia de la membrana tras el tratamiento con US (R_{m_t}). Éstas se determinan a partir de la ecuación III.13.

Las condiciones de operación de todas las etapas son iguales para todos los experimentos realizados, excepto la etapa de limpieza con US, en la que los distintos parámetros varían de un ensayo a otro para poder estudiar su influencia. De este modo, se puede asegurar que en todos los ensayos la membrana se encuentra siempre en las mismas condiciones al llegar a la etapa de limpieza, por lo que los resultados obtenidos son comparables. El criterio utilizado para evaluar la eficacia del proceso de limpieza ha sido la eficiencia de limpieza (EFL), definida por Maskooki et al. [37]:

$$EFL(\%) = \frac{R_{m_s} - R_{m_t}}{R_{m_s} - R_{m_0}} \cdot 100 \quad (\text{III.17})$$

En primer lugar se ha llevado a cabo un conjunto de experimentos para evaluar el efecto de la frecuencia de los ultrasonidos en la eficiencia de limpieza. Las respectivas etapas de limpieza de dichos ensayos se han realizado a las dos frecuencias que proporciona el dispositivo (37 kHz y 80 kHz) además de en el modo de frecuencia mixta, es decir, pasando de 37 kHz a 80 kHz y viceversa cada 30 segundos, como se ha descrito en el apartado 3.1. Cada una de estas etapas de limpieza se ha realizado a dos PTM (0.5 y 1.5 bar) y fijando la potencia de los ultrasonidos al 70% y la VT a $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Posteriormente, fijando la frecuencia de los US en el modo de frecuencia mixta, el estudio se ha completado realizando un análisis estadístico del resto de los factores (PTM, VT y nivel de potencia de US) llevando a cabo una serie de experimentos en los que se varían dichos parámetros durante la etapa de limpieza. De este modo a través de la metodología de superficie respuesta (MSR) se ha obtenido un modelo matemático para poder describir el proceso y optimizar las condiciones de operación. Por último, la respuesta obtenida en las condiciones óptimas se ha comparado con la eficacia de limpieza de un proceso químico utilizando una disolución $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH, con y sin el uso simultáneo de US.

El análisis estadístico se ha realizado utilizando un Diseño Box-Behnken (DBB), que es uno de los diseños estándar de la MSR. El DBB es un diseño de tres niveles que incluye un subconjunto de los ensayos de un diseño factorial completo a tres niveles. Como se muestra en la Figura III.21, el DBB consiste en una serie de puntos situados en la parte central de cada una de las aristas del cubo multidimensional que define la región de interés [38], es decir, un conjunto de experimentos en los cuales cada par de factores varía entre su nivel bajo (-1) y su nivel alto (+1) mientras el otro factor se mantiene en su nivel medio (0). Además, se añaden puntos centrales al diseño.

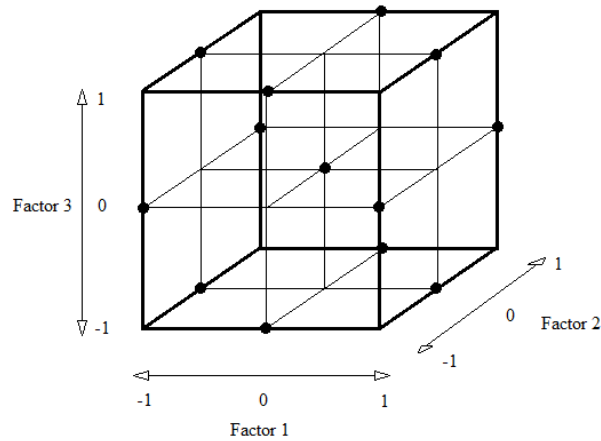


Figura III.21. Representación del DBB en un cubo virtual.

El número total de experimentos del diseño (N_e) se puede calcular de la siguiente forma [39]:

$$N_e = 2 \cdot k \cdot (k-1) + C_0 \quad (\text{III.18})$$

donde k es el número de factores estudiado y C_0 es el número de réplicas del punto central. En el caso del presente estudio se ha realizado un total de 15 experimentos (incluyendo tres réplicas del punto central), para estimar el modelo completo. Como ya se ha comentado previamente, los factores evaluados han sido la PTM, la VT y el nivel de potencia, y sus respectivos niveles mínimo (-1), medio (0) y máximo (+1) se muestran en la Tabla III.22. A su vez, el diseño completo se presenta en la Tabla III.23 donde se muestran las condiciones de operación de cada uno de los ensayos, determinadas por el DBB. Los ensayos se han ordenado de manera aleatoria para reducir el efecto de variables ocultas, como tendencias con el tiempo.

Tabla III.22. Niveles de los factores del estudio estadístico.

PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	Nivel de potencia (%)
0.5 (-1)	1 (-1)	40 (-1)
1.5 (0)	2 (0)	70 (0)
2.5 (+1)	3 (+1)	100 (+1)

Tabla III.23. Diseño Box-Behnken para el análisis estadístico de la influencia de los tres factores estudiados sobre la variable respuesta EFL.

Ensayo	Factores		
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	Nivel de potencia (%)
1	2.5	1	70
2	2.5	2	40
3	1.5	2	70
4	0.5	2	40
5	1.5	2	70
6	2.5	2	100
7	0.5	3	70
8	0.5	2	100
9	1.5	3	100
10	2.5	3	70
11	0.5	1	70
12	1.5	2	70
13	1.5	1	100
14	1.5	3	40
15	1.5	1	40

El diseño es considerablemente más pequeño que un diseño factorial a tres niveles completo. El número de experimentos requeridos para estudiar los tres parámetros a tres niveles sería 27 (3^3). Sin embargo, utilizando un DBB en lugar de un diseño factorial a tres niveles completo, el número de experimentos se reduce, lo cual es una de sus principales ventajas. El DBB se ha seleccionado por su extendida aplicación en la bibliografía [38–40] debida a su idoneidad para el estudio de superficies respuesta cuadráticas y la optimización de un proceso utilizando un número reducido de ensayos experimentales.

El modelo estadístico sobre el que se basa el análisis del diseño de superficie respuesta es un modelo de segundo orden que expresa la variable respuesta Y como una función lineal de los factores experimentales, interacciones entre factores y términos cuadráticos, según la ecuación III.19:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (\text{III.19})$$

donde X_i y X_j son los factores, n el número de factores, b_0 el coeficiente constante, b_i los coeficientes lineales, b_{ii} los coeficientes cuadráticos y b_{ij} los coeficientes de las interacciones. Llevando a cabo un análisis de regresión múltiple es posible obtener dichos coeficientes y la ecuación puede ser utilizada para predecir la variable respuesta.

Los efectos principales y cuadráticos de los factores y de sus interacciones sobre la variable respuesta se han obtenido mediante análisis de varianza (ANOVA) a través del software estadístico Statgraphics Centurion XVI®. Además, con la ayuda de dicho software se han determinado las condiciones de operación óptimas, caracterizadas por maximizar la eficiencia de la limpieza.

Finalmente, se ha llevado a cabo un experimento adicional en las condiciones de operación optimizadas para verificar la validez de las estrategias estadísticas.

Por otra parte, previamente a la realización de los ensayos, se ha determinado la potencia real ultrasónica que entra al sistema para conocer el dato y comprobar así la existencia de pérdidas de energía acústica. Para ello se han empleado métodos calorimétricos, puesto que la energía ultrasónica transferida a un líquido se convierte a la larga en calor. El procedimiento consiste en medir con un termómetro digital el aumento de temperatura del agua del baño a lo largo del tiempo durante la sonicación. La potencia, p , transferida al medio puede entonces calcularse mediante la ecuación III.20 [36]:

$$p = \left(\frac{\Delta T}{t} \right) \cdot c_p \cdot M \quad (\text{III.20})$$

donde ΔT es el incremento de temperatura medido en un intervalo de tiempo, t ; c_p el calor específico del agua y M la masa de agua en el baño. Estas medidas se han realizado para tres niveles de potencia de ultrasonidos distintos, 40%, 70% y 100%, que son los que posteriormente se han utilizado para el estudio de la influencia de los parámetros operativos sobre la eficiencia de limpieza.

Tras cada uno de los experimentos efectuados en este estudio, para que los ensayos sean comparables, la densidad de flujo inicial de la membrana se ha recuperado mediante el protocolo de limpieza química especificado en el apartado 7.4.

Por último cabe destacar que la integridad de la membrana se ha evaluado a través de medidas de flujo de agua y de selectividad durante todo el estudio

para comprobar que el uso prolongado de los US no supone efecto negativo alguno para la membrana.

7.6.2. Determinación del potencial zeta de la membrana

La carga de una membrana es un parámetro muy importante puesto que influye en el comportamiento de la misma, no sólo en cuanto a su selectividad sino también en cuanto a su tendencia al ensuciamiento. Por ello se decidió llevar a cabo la determinación del potencial zeta con el fin de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos. Estos ensayos se han efectuado mediante el equipo descrito en el apartado 3.2 para determinar el potencial zeta de la membrana INSIDE CéRAMTM de 150 kDa.

Previamente a los ensayos, la membrana debe mantenerse sumergida en agua desionizada la noche anterior para eliminar el aire atrapado en su interior y evitar así errores en las medidas. Como se ha comentado previamente, el equipo está controlado a través de un ordenador, por tanto en cada una de las etapas del ensayo únicamente es necesario fijar las condiciones deseadas y el equipo procede a realizar la operación indicada. La única operación efectuada manualmente es el llenado del vaso de precipitados desde el que se alimenta al equipo, con la disolución correspondiente en cada etapa (agua destilada o disolución de electrolito KCl 1 mM).

Tras introducir la membrana en la celda y controlar que las botellas de las disoluciones de KOH y HCl contienen un volumen suficiente para la realización del ensayo, se pone en marcha el SurPASS y se procede a realizar el aclarado inicial de todo el equipo (celda, tubos, jeringas) con agua desionizada. Posteriormente, tras vaciar de agua el equipo y cambiar el agua desionizada por la disolución 1 mM de KCl en el vaso de precipitados, se procede al

aclarado de todo el equipo con dicha disolución, seleccionando en el panel de control la duración y la presión máxima del proceso.

El siguiente paso, antes de proceder a las medidas de flujo de potencial, consiste en realizar la rutina automatizada *Flow check*, es decir, comprobar el flujo a través de la celda de medida para asegurar que es posible alcanzar la máxima presión deseada durante el ensayo y comprobar así la existencia burbujas de aire en el sistema que pudieran falsificar las medidas. Durante esta etapa, la velocidad del flujo se hace aumentar automáticamente en la dirección izquierda-derecha y la correspondiente diferencia de presión entre la entrada y la salida de la celda se registra. Posteriormente se repite el proceso en dirección derecha-izquierda. El programa muestra finalmente el gráfico de presión versus velocidad de flujo para ambas direcciones de flujo. Dicho gráfico debe mostrar una dependencia lineal del incremento de presión con la velocidad de flujo, con resultados coincidentes en ambas direcciones de flujo, tal y como se muestra en la Figura III.22. De este modo, la rutina *Flow check* revela cualquier desviación del flujo laminar (prerrequisito para una correcta evaluación del potencial zeta) debido a un incorrecto montaje de la celda o a la presencia de burbujas de aire en el sistema. En caso de producirse algún fallo durante esta etapa se comprueba que la celda esté bien montada y se repite el ciclo de aclarado.

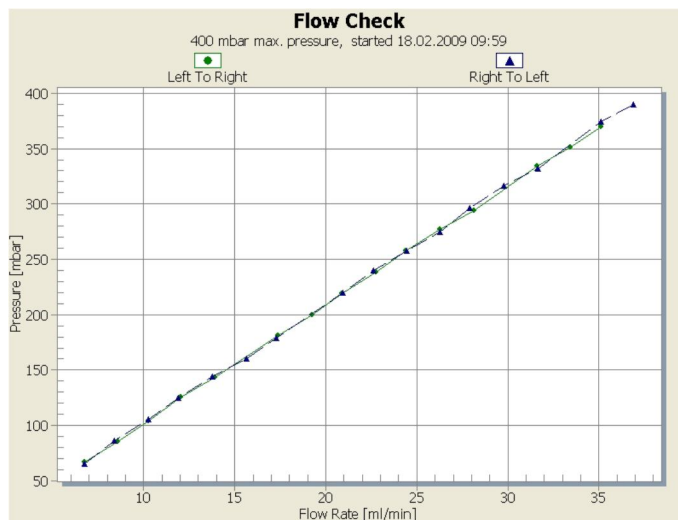


Figura III.22. Ejemplo de un correcto resultado de la rutina Flow check.

Tras la comprobación del flujo se inicia el procedimiento para la obtención del potencial zeta a partir de medidas de flujo de potencial. Para ello se emplea el modo de rampa de presión del VisioLab en el que la diferencia de presión entre la entrada y la salida de la celda se aumenta continuamente mientras se mide el correspondiente flujo de potencial. Antes de poner en marcha este procedimiento automático se deben seleccionar en el panel de control los valores deseados de presión máxima, duración y número de repeticiones.

Para poder determinar la evolución del potencial zeta con el pH se utiliza la unidad integrada de valoración. Una vez seleccionados los valores de pH mínimo y máximo que se desean alcanzar (pH 3 y 7 respectivamente), así como la diferencia de pH aproximada deseada entre las distintas etapas (0.4 unidades de pH) se pone en marcha el programa automático de valoración mediante el cual el equipo va modificando el pH del electrolito y realizando rampas de presión en cada punto de pH para determinar el potencial zeta en cada caso. En

una primera etapa se aumenta el pH añadiendo la cantidad necesaria de una disolución de KOH 0.05 M, mientras que en una segunda etapa, tras aclarar el equipo con agua desionizada para eliminar restos de la disolución anterior, se repite el proceso, pero esta vez disminuyendo el pH de la disolución de electrolito al añadir la cantidad necesaria de HCl 0.05 M. Al final del proceso se obtiene la representación de la evolución del potencial zeta en función del pH de la disolución de electrolito. Todos los datos de potencial zeta se calculan como el promedio de cuatro medidas al mismo pH. Por último, para finalizar el ensayo se aclara de nuevo varias veces el equipo con agua desionizada.

7.6.3. Ensayos de influencia del pH sobre el rechazo del colorante

Puesto que el pH de la disolución alimento es un parámetro de gran influencia en la selectividad de las membranas, dado que afecta a la carga de las mismas, se ha realizado además una serie de ensayos para estudiar el efecto de la variación del pH de la disolución alimento sobre el índice de rechazo del colorante RB5. Dichos ensayos consisten en dos etapas diferentes; en la primera etapa se aumenta el pH de la disolución alimento mediante la adición del volumen adecuado de una disolución 1 M de NaOH, mientras que en la segunda se utiliza una disolución 1 M de HCl para disminuir el pH. En cada etapa se parte de la disolución alimento a su pH original. Por otra parte, entre una etapa y otra se realiza un aclarado con agua desionizada y se comprueba la permeabilidad al agua de la membrana. En caso de observarse una disminución de la misma, se procede a realizar el protocolo de limpieza adecuado.

El procedimiento seguido en cada una de las etapas se describe a continuación. En primer lugar, una vez la disolución alimento alcanza la temperatura deseada, se ajusta la PTM y la VT del ensayo y se procede a la

filtración, siempre en modo de recirculación completa. Cada 30 minutos se modifica el pH del alimento añadiendo la cantidad necesaria de HCl o NaOH en cada caso para alcanzar el pH deseado en la fase siguiente. A los 15, 20 y 30 minutos desde el inicio de cada una de las fases de pH estudiadas, se procede a la toma de muestras de las corrientes de alimento y permeado, para determinar el índice de rechazo de colorante, realizando el promedio de los tres valores en cada punto de pH. El intervalo cubierto durante este tipo de ensayos ha sido aproximadamente de pH 3 a pH 11.

7.6.4. Ensayo de ultrafiltración de larga duración

Por último, para completar el trabajo de investigación, con el fin de observar el comportamiento de una membrana de ultrafiltración durante periodos de tiempo más prolongados, simulando un funcionamiento más próximo al real, se ha realizado en la planta de UF 2 con la membrana INSIDE CÉRAM™ Daisy de 1 kDa un ensayo de ultrafiltración de larga duración utilizando como alimento agua residual real. Dicho ensayo consta de seis ciclos de filtración de 8 horas de duración cada uno realizados a 25 °C, PTM de 2 bar y velocidad tangencial de 3 m·s⁻¹. Tras cada ciclo la membrana se aclara con agua desionizada durante 15 minutos sin aplicar presión adicional y a velocidad tangencial de 4 m·s⁻¹. El proceso se detiene a los 6 ciclos puesto que se ha observado que el flux de permeado se mantiene constante y el aclarado con agua desionizada no supone un aumento significativo del mismo. Al finalizar los 6 ciclos de filtración se realiza el protocolo de limpieza convencional descrito en el apartado 7.4 y se efectúa la medida de la permeabilidad de la membrana mediante el procedimiento habitual para evaluar la recuperación de las propiedades iniciales.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Mullet, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Foissy, J.-C. Reggiani, J. Pagetti, A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes, *Desalination*. 121 (1999) 41–48.
- [2] M. Sbaï, P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, A. Vidonne, A. Foissy, Streaming potential, electroviscous effect, pore conductivity and membrane potential for the determination of the surface potential of a ceramic ultrafiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 215 (2003) 1–9.
- [3] P. Narong, A.E. James, Sodium chloride rejection by a UF ceramic membrane in relation to its surface electrical properties, *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 122–129.
- [4] Instruction Manual SurPASS Electrokinetic analyzer, Anton Paar GmbH, Graz, Austria, 2012.
- [5] C. O’neill, F. Hawkes, D. Hawkes, S. Esteves, S.J. Wilcox, Anaerobic–aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Res.* 34 (2000) 2355–2361.
- [6] C.B. Shaw, C.M. Carliell, a D. Wheatley, Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors., *Water Res.* 36 (2002) 1993–2001.
- [7] J.F. Osma, J.L. Toca-Herrera, S. Rodríguez-Couto, Biodegradation of a simulated textile effluent by immobilised-coated laccase in laboratory-scale reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 373 (2010) 147–153.
- [8] M. Işık, Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition, *Enzyme Microb. Technol.* 35 (2004) 399–404.
- [9] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis, Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration, *Desalination*. 221 (2008) 259–267.
- [10] I.A. Şengil, M. Özacar, The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes., *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1369–1376.
- [11] M. Simonič, Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents, *Desalination*. 245 (2009) 701–707.
- [12] B. Bonakdarpour, I. Vyrides, D.C. Stuckey, Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic–aerobic biological

- processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters, *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 65 (2011) 591–599.
- [13] S. Biswas, D. Chattoraj, Polysaccharide-surfactant interaction. 2. Binding of cationic surfactants to carboxymethyl cellulose and dextrin, *Langmuir*. 13 (1997) 4512–4519.
- [14] B. Zhang, Y. Zhao, X. Li, P. Zhang, L. Li, F. Xie, et al., Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches, *Carbohydr. Polym.* 103 (2014) 228–233.
- [15] ASTM International. Standard Specification for Reagent Water. ASTM D1193-06, 2011.
- [16] International Organization for Standardization, Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method. ISO 15705:2002, 2002.
- [17] United States Environmental Protection Agency, The determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry. Method 410.4, 1993.
- [18] Asociación Española de Normalización y Certificación, Calidad del agua-Determinación de la turbiedad. UNE-EN ISO 7027:1999, 2001.
- [19] Asociación Española de Normalización y Certificación, Calidad del agua-Determinación de los sólidos en suspensión. UNE-EN 872:2006, 2006.
- [20] Asociación Española de Normalización y Certificación, Calidad del agua-Determinación de los sólidos decantables. UNE 77032:2002, 2002.
- [21] Asociación Española de Normalización y Certificación, Calidad del agua-Examen y determinación del color. UNE-EN ISO 7887:2011, 2012.
- [22] R.H. Perry, *Manual del ingeniero químico*, McGraw-Hill, Mexico, 1982.
- [23] I. Sentana, R.D.S. Puche, E. Sentana, D. Prats, Reduction of chlorination byproducts in surface water using ceramic nanofiltration membranes, *Desalination*. 277 (2011) 147–155.
- [24] S. Rezaei Hosseinabadi, K. Wyns, V. Meynen, R. Carleer, P. Adriaensens, A. Buekenhoudt, et al., Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 454 (2014) 496–504.
- [25] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 439 (2013) 36–47.

- [26] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Uribe, A. Bes-Piá, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 192–200.
- [27] E. Zondervan, B. Roffel, Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water, *J. Memb. Sci.* 304 (2007) 40–49.
- [28] M. Bartlett, M.R. Bird, J.A. Howell, An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model, *J. Memb. Sci.* 105 (1995) 147–157.
- [29] H. Liang, W. Gong, J. Chen, G. Li, Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment, *Desalination.* 220 (2008) 267–272.
- [30] M.-C. Martí-Calatayud, M.-C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, E. Bergantiños-Rodríguez, Analysis and optimization of the influence of operating conditions in the ultrafiltration of macromolecules using a response surface methodological approach, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 337–346.
- [31] N. Tahri, I. Jedidi, S. Cerneaux, M. Cretin, R. Ben Amar, Development of an asymmetric carbon microfiltration membrane: Application to the treatment of industrial textile wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 179–187.
- [32] E. Ellouze, N. Tahri, R. Ben Amar, Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration, *Desalination.* 286 (2012) 16–23.
- [33] S. Muthukumar, S.E. Kentish, G.W. Stevens, M. Ashokkumar, R. Mawson, The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions, *J. Food Eng.* 81 (2007) 364–373.
- [34] Y.-B. Kim, K. Lee, J.-H. Chung, Optimum cleaning-in-place conditions for stainless steel microfiltration membrane fouled by terephthalic acid solids, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 233–240.
- [35] M. Cabero, F. Riera, R. Alvarez, Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures, *J. Memb. Sci.* 154 (1999) 239–250.
- [36] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, et al., The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes., *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.
- [37] A. Maskooki, T. Kobayashi, S.A. Mortazavi, A. Maskooki, Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and

- cleaning of microfiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 67–73.
- [38] A.A. Karnachi, M.A. Khan, Box-behnken design for the optimization of formulation variables of indomethacin coprecipitates with polymer mixtures, *Int. J. Pharm.* 131 (1996) 9–17.
- [39] M. Khajeh, Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design, *J. Food Compos. Anal.* 22 (2009) 343–346.
- [40] A. Jokić, Z. Zavargo, Z. Šereš, The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of yeast suspensions: A response surface methodology approach, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 269–278.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS. ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con distintas membranas de ultrafiltración durante el tratamiento de efluentes textiles sintéticos de diversa composición así como de un efluente textil real, evaluando la influencia de los principales parámetros de operación.

1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE UF

La Figura IV.1 muestra los resultados de los ensayos de permeabilidad al agua desionizada para la caracterización inicial de las distintas membranas de UF INSIDE CéRAM™ utilizadas en las plantas piloto UF 1 y UF 3. En ella se incluyen las ecuaciones correspondientes al ajuste lineal de los datos, así como los coeficientes de regresión R^2 , que permiten valorar la bondad del ajuste. Como era de esperar, en todos los casos la gráfica indica una relación lineal directamente proporcional entre el flux de agua desionizada ($J_{p,w}$) y la presión transmembranal (PTM), con coeficientes de regresión muy próximos a la unidad.

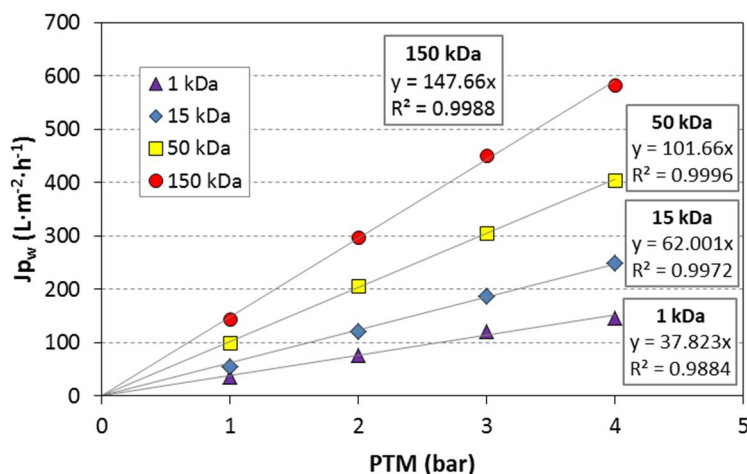


Figura IV.1. Ensayos de permeabilidad de las membranas de UF INSIDE CéRAM™.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se determina el coeficiente de permeabilidad de cada membrana, así como la resistencia intrínseca de las mismas, cuyos valores se recogen en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Resultados de la caracterización inicial de las membranas de UF INSIDE CèRAM™.

	150 kDa	50 kDa	15 kDa	1 kDa
K (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	147.66	101.66	62.001	37.823
Rm (m ⁻¹) x 10 ⁻¹²	2.74	3.98	6.52	10.7

Por otra parte, los ensayos de permeabilidad para la caracterización inicial de las membranas INSIDE CèRAM™ Daisy, de 50 kDa y 1 kDa, utilizadas en los ensayos de ultrafiltración mediante la planta piloto UF 2, se muestran en la Figura IV.2. El coeficiente de permeabilidad y la resistencia intrínseca obtenidos para ambas membranas se recogen en la Tabla IV.2.

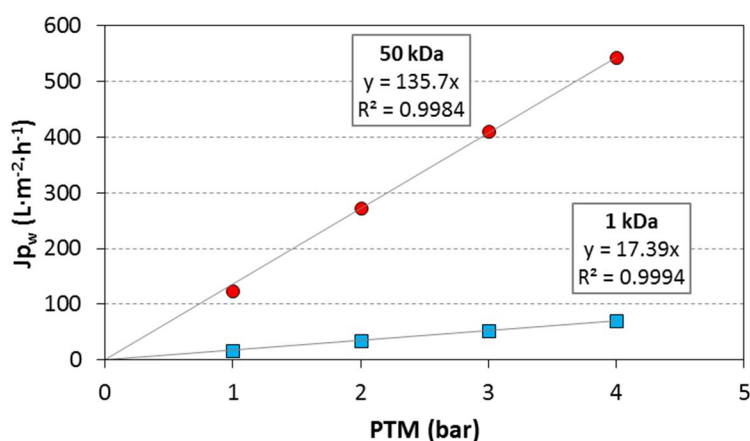


Figura IV.2. Ensayos de permeabilidad de las membranas de UF INSIDE CèRAM™ Daisy.

Tabla IV.2 Resultados de la caracterización inicial de las membranas de UF
INSIDE CÉRAME™ Daisy.

	50 kDa	1 kDa
K ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)	135.70	17.39
Rm (m^{-1}) $\times 10^{-12}$	2.98	23.3

Como cabía esperar, la disminución del tamaño de poro conduce a un menor flux de agua desionizada, por lo que el coeficiente de permeabilidad disminuye al disminuir el corte molecular, mientras que la resistencia al paso del agua, es decir, la resistencia intrínseca de la membrana, aumenta.

2. INFLUENCIA DE DISTINTOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DURANTE LA UF DE EFLUENTES SINTÉTICOS CON RB5

Como se ha indicado en el capítulo III, en la primera fase del conjunto de ensayos de UF se han utilizado disoluciones de composición simple para simular el efluente textil a tratar, preparadas a partir de disoluciones de colorante RB5 a distintas concentraciones. Además, cabe añadir que tal y como se ha comentado previamente, una parte importante del trabajo de investigación se ha llevado a cabo utilizando la membrana de UF de 150 kDa, exceptuando en la fase en la que se ha estudiado el efecto del umbral de corte molecular. Por tanto, los resultados presentados en éste y en los próximos apartados 3 y 4, se corresponden con los obtenidos mediante la membrana de 150 kDa.

En este apartado se analiza la influencia de tres de los parámetros principales que afectan al comportamiento de la membrana, en concreto la

presión transmembranal (PTM), la velocidad tangencial (VT) y la concentración de alimento. Para ello, como se ha expuesto en el apartado 7.3.1 del capítulo III, se ha realizado una serie de ensayos a PTM entre 1 y 4 bar y VT entre 1 y 3 m·s⁻¹ con los efluentes sintéticos ES 1, 2 y 3, consistentes en disoluciones de RB5 a 50, 100 y 500 mg·L⁻¹ respectivamente y cuyos resultados se muestran a continuación (consultar condiciones de operación en Tabla III.12).

Cabe señalar que en todas las figuras de este apartado y los siguientes en las que se representa la evolución de Jp con el tiempo, para una mejor visualización de las gráficas no se han representado todos los datos de Jp obtenidos mediante la balanza a intervalos de un minuto, sino que se han representado para secuencias de tiempo más amplias (15 minutos aproximadamente), permitiendo así observar con claridad la tendencia de la densidad de flujo de permeado.

2.1. Efecto de los parámetros de operación sobre Jp

Las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5 presentan la evolución con el tiempo de la densidad de flujo de permeado durante los ensayos realizados con los efluentes sintéticos ES 1, ES 2 y ES 3, respectivamente, mostrando en los correspondientes gráficos a, b y c la influencia de la presión transmembranal para cada una de las velocidades tangenciales ensayadas.

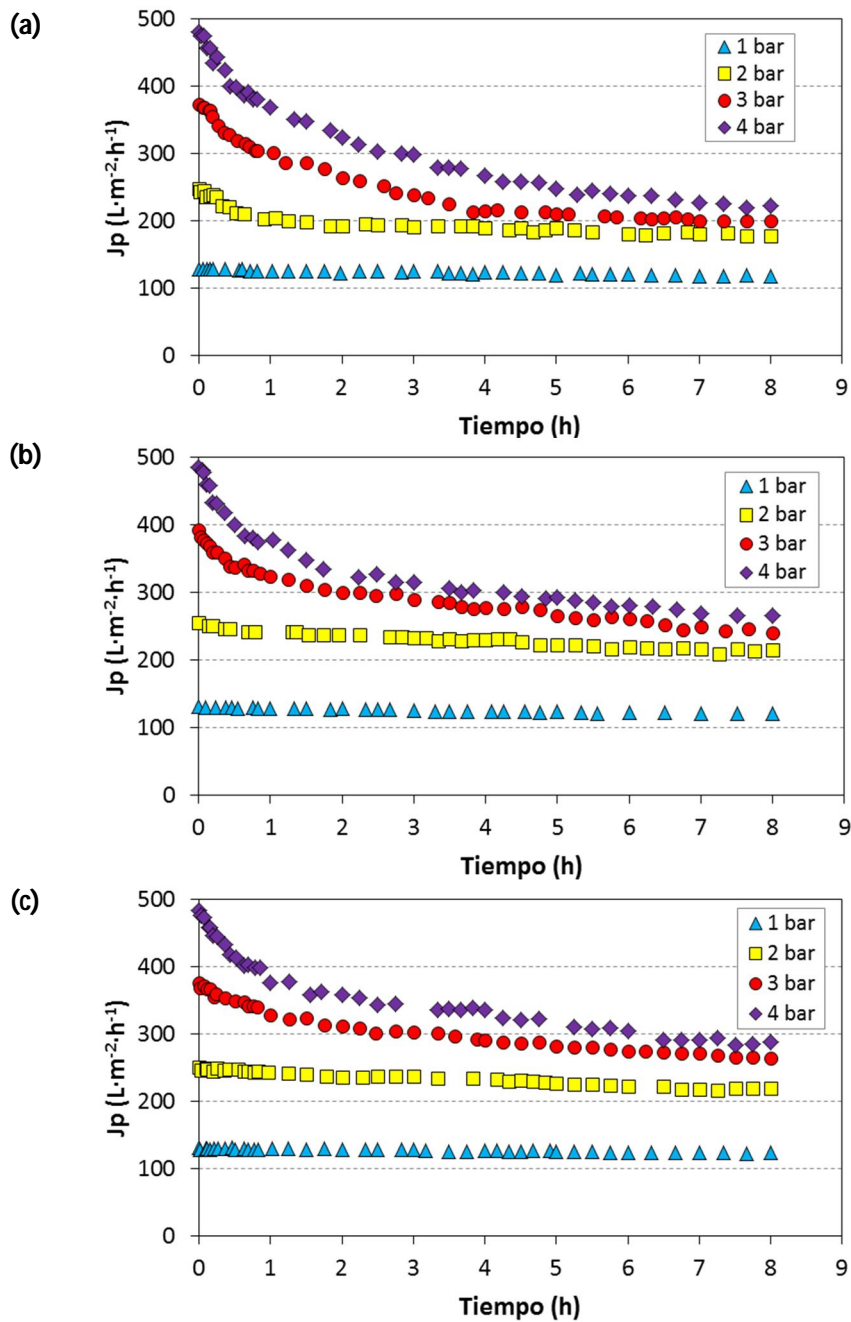


Figura IV.3. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 1: $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ RB5. VT (a) $1 \text{ m} \cdot s^{-1}$, (b) $2 \text{ m} \cdot s^{-1}$ y (c) $3 \text{ m} \cdot s^{-1}$.

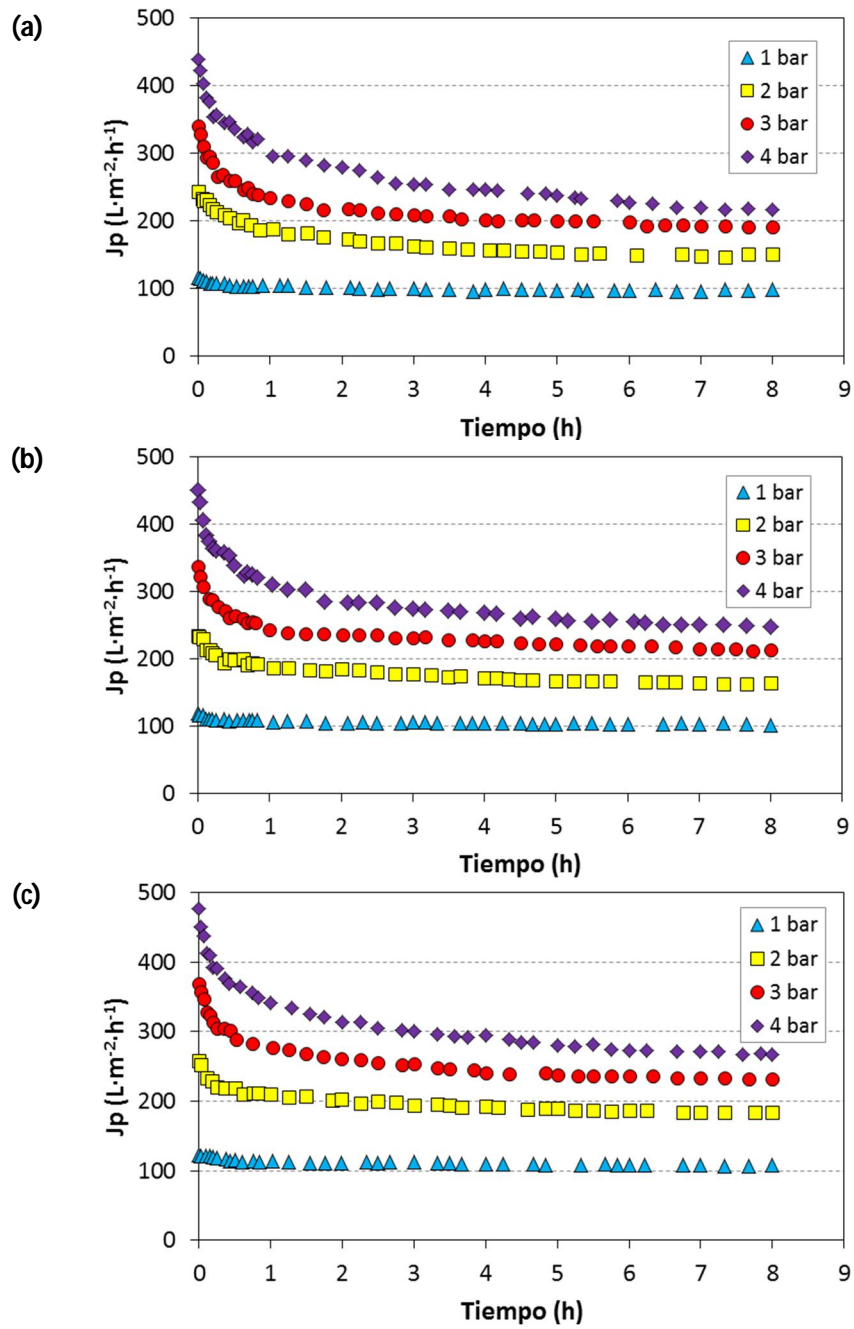


Figura IV.4. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 2: $100 mg \cdot L^{-1}$ RB5. VT (a) $1 m \cdot s^{-1}$, (b) $2 m \cdot s^{-1}$ y (c) $3 m \cdot s^{-1}$.

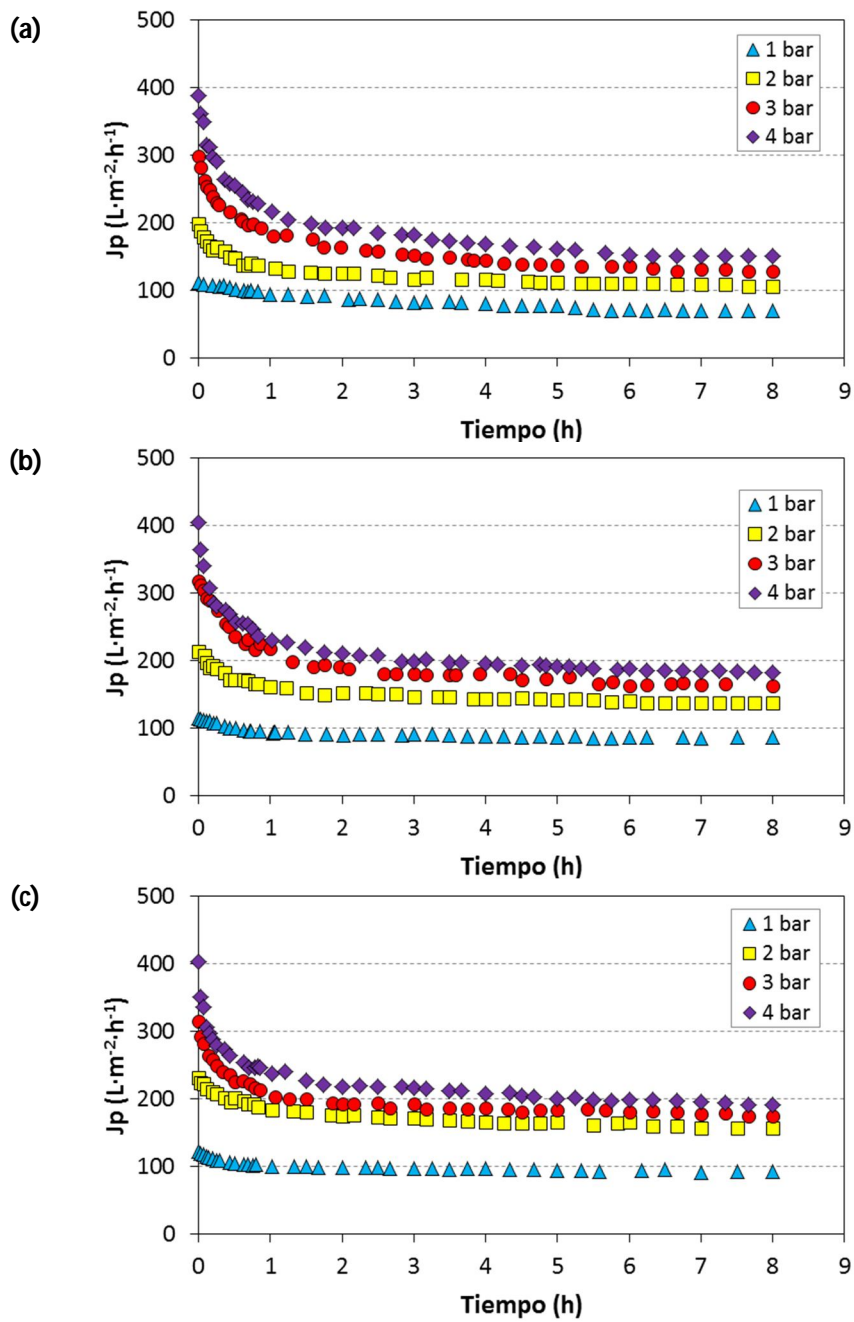


Figura IV.5. Influencia de PTM y VT sobre J_p durante la UF de ES 3: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5. VT (a) $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Con el objetivo de realizar un análisis más completo de los datos se han calculado los siguientes parámetros: flux promedio de permeado ($J_{p_{med}}$), coeficiente de descenso de flux (CDF), reducción total de flux de permeado (ΔJ) y reducción de la permeabilidad (ΔK). Todos ellos se han definido en el apartado 7.5 del capítulo III y ayudan a la mejor interpretación de los resultados. Los valores obtenidos para los tres efluentes se muestran en las Tablas IV.3, IV.4 y IV.5, incluyendo el efecto de las condiciones de operación sobre los mismos.

Tabla IV.3. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 1 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5).

Condiciones de operación		Parámetro			
VT ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	PTM (bar)	$J_{p_{med}}$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	1	123.00	20.71	20.96	9.09
	2	192.48	106.63	36.92	21.12
	3	239.83	172.46	52.46	36.04
	4	288.31	193.20	61.74	45.40
2	1	124.90	22.21	17.14	6.72
	2	229.17	48.18	27.74	13.94
	3	284.38	129.50	45.53	29.51
	4	315.62	169.82	55.71	38.51
3	1	126.80	10.42	15.32	4.01
	2	231.79	33.74	23.48	11.15
	3	298.41	95.97	35.06	20.83
	4	337.29	145.06	51.12	34.19

Tabla IV.4. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 2 (100 mg·L⁻¹ RB5).

Condiciones de operación		Parámetro			
VT (m·s ⁻¹)	PTM (bar)	J _{p med} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	1	99.95	68.05	33.43	27.63
	2	165.41	145.27	48.33	35.19
	3	212.14	179.64	55.29	48.49
	4	257.92	197.04	62.96	53.04
2	1	105.31	56.37	27.59	19.21
	2	176.40	119.00	44.24	32.61
	3	231.57	149.39	51.07	38.72
	4	278.42	179.15	55.20	43.09
3	1	110.52	48.23	26.75	9.06
	2	195.85	115.03	37.55	24.14
	3	252.55	153.02	46.03	31.82
	4	301.41	176.44	54.59	43.66

Tabla IV.5. Influencia de las condiciones de operación sobre los distintos parámetros obtenidos durante la UF de ES 3 (500 mg·L⁻¹ RB5).

Condiciones de operación		Parámetro			
VT (m·s ⁻¹)	PTM (bar)	Jp _{med} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	1	82.04	125.78	49.65	33.89
	2	120.30	184.15	63.21	48.64
	3	154.76	229.72	70.66	54.65
	4	182.45	253.93	74.20	62.30
2	1	90.38	101.75	39.52	23.03
	2	149.29	142.92	52.51	36.70
	3	186.64	199.88	62.48	45.24
	4	206.63	225.35	68.85	55.57
3	1	97.36	100.47	36.60	16.87
	2	171.36	119.62	45.86	31.63
	3	192.14	184.44	58.90	43.87
	4	216.14	211.22	66.76	56.01

Como se puede ver en las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5, en todos los casos, excepto en los ensayos a la PTM de 1 bar, donde el flux se mantiene prácticamente constante desde el inicio del ensayo, Jp presenta un descenso gradual a lo largo del tiempo. Además, sobre todo en los ensayos a mayor PTM (3 y 4 bar) donde el descenso de flux es más evidente, se observa que Jp sigue la tendencia usual en este tipo de experimentos de UF. Inicialmente el flux de permeado desciende de manera más acentuada durante aproximadamente los

primeros 15 minutos y posteriormente desciende más lentamente hasta alcanzar un estado pseudo-estacionario, que a partir de ahora se denominará estado estacionario o condiciones estacionarias, el cual se mantiene hasta el término de las experiencias. Esta tendencia se observa, en mayor o menor magnitud, a las distintas presiones y velocidades tangenciales ensayadas y para cualquiera de las concentraciones de RB5 estudiadas.

Este comportamiento se debe a la presencia en el alimento de moléculas de soluto que dan lugar a los ya citados fenómenos de polarización por concentración y de ensuciamiento. Al inicio del ensayo la membrana pasa de estar limpia a entrar en contacto con la disolución alimento, cargada de partículas que se aglutinan sobre la superficie de la misma o penetran en el interior de los poros, produciendo el descenso de la densidad de flujo de permeado debido al aumento de la resistencia ofrecida al paso del disolvente. El acusado descenso inicial de la densidad de flujo de permeado se atribuye normalmente a un fenómeno de bloqueo de poros [1,2], que se produce cuando las moléculas de soluto penetran en ellos. En este caso concreto, debido al bajo peso molecular del RB5 ($991.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en comparación con el corte molecular de la membrana (150 kDa), puede ocurrir que las moléculas de colorante penetren fácilmente en los poros. De este modo, es probable que parte de esas moléculas que penetran en la estructura de la membrana se adhieran a las paredes de los poros, disminuyendo su tamaño efectivo y llegando incluso a bloquearlos completamente, impidiendo el paso de otras, que se irán acumulando en la superficie de la membrana, aumentando la resistencia al paso del disolvente y disminuyendo por tanto el flux de permeado. Esto implica que una vez que se ensucia la membrana, ésta tiende a comportarse como una membrana de menor umbral de corte molecular, produciendo un flux de permeado inferior al inicial. Así, tanto la acumulación de las partículas rechazadas

como el propio fenómeno de polarización por concentración pueden conducir a la formación de una capa o torta sobre la membrana. Tal y como afirman Subhi et al. [3], la deposición de contaminantes sobre la membrana es el resultado de la compleja interacción entre diversas fuerzas: la fuerza impulsora de contaminantes hacia la membrana a causa del arrastre del flujo convectivo, la separación de las partículas de la superficie de la membrana debido al arrastre de la velocidad tangencial, las interacciones electroestáticas entre la carga superficial de la membrana y los contaminantes cargados y las interacciones no electroestáticas (fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno). Cuando la tendencia a la acumulación de solutos sobre la superficie de la membrana se compensa con la tendencia al arrastre de los mismos lejos de ella debido al efecto de la velocidad tangencial, se alcanza un espesor constante de la capa de partículas que conduce a una densidad de flujo de permeado prácticamente estable, considerándose entonces que se ha alcanzado el estado estacionario.

Pese a que en todos los casos J_p tiende a disminuir con el tiempo, la forma de la curva varía según las condiciones de operación del proceso. Centrando la atención en la comparación de las curvas de J_p a distintas presiones, los resultados muestran que, como cabía esperar, un aumento de la presión de operación conduce a un aumento de J_p debido a que, en base a la ley de Darcy, un aumento de la fuerza impulsora conduce a un mayor flux de permeado. Este hecho puede comprobarse además en las Tablas IV.3, IV.4 y IV.5, donde el flux promedio obtenido aumenta con la presión en todos los casos. Sin embargo, analizando las curvas de J_p frente al tiempo, pese a que en el momento inicial del experimento el incremento con la presión es prácticamente lineal, a medida que transcurre el tiempo los valores de J_p a distintas presiones se van aproximando, observándose que al alcanzar el estado estacionario las diferencias entre ellos son menos significativas, especialmente en el caso del

efluente más concentrado (Figura IV.5). Además, en cuanto a la forma de las curvas, el descenso inicial de J_p es mucho más perceptible a presiones elevadas (3 y 4 bar). Todos estos resultados son consistentes con el aumento del ensuciamiento y de la polarización por concentración que tiene lugar cuando se opera a presiones elevadas [4] y concuerdan con los obtenidos en numerosos estudios como el de Martí-Calatayud et al. [5], quienes también observaron un aumento del flux estacionario junto con un descenso de J_p con el tiempo más marcado al aumentar de la presión durante un proceso de ultrafiltración de polietilenglicol. Operar a presiones más elevadas acentúa los efectos de polarización puesto que las moléculas son transportadas hacia la superficie de la membrana más rápidamente. A consecuencia de ello, la concentración de contaminantes sobre la superficie de la membrana aumenta y las partículas que se acumulan en la membrana podrían provocar su ensuciamiento. Al mismo tiempo, un aumento de PTM podría adicionalmente forzar los solutos a través de los poros, incrementando el ensuciamiento de la membrana [6].

Por lo que respecta a la influencia de la velocidad tangencial a una determinada presión constante, como se observa en las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5 pese a que en los tres casos la densidad de flujo de permeado inicial a las diferentes velocidades ensayadas es muy similar, a medida que transcurre el tiempo la diferencia entre ellas es más acentuada, siendo mayor el flux cuanto más elevada es la velocidad tangencial. Además, por lo que respecta a la forma de la curva, el descenso de flux es más perceptible cuanto menor es la velocidad tangencial, lo que indica que en tales condiciones la membrana es más susceptible al ensuciamiento. El fenómeno de polarización por concentración es más pronunciado tanto a presiones elevadas como a bajas velocidades tangenciales, pues son condiciones que conllevan un transporte más rápido de los solutos hacia la superficie de la membrana [6]. Un aumento

de la velocidad tangencial supone una mayor turbulencia en las proximidades de la membrana, lo que previene la acumulación de partículas además de eliminar por arrastre parte de las moléculas ya depositadas en la superficie [7]. Debido a este hecho se reduce la polarización por concentración a la vez que disminuye el espesor de la capa de contaminantes, lo que conduce a una menor resistencia y por tanto un mayor flux de permeado. Este hecho puede comprobarse numéricamente en las Tablas IV.3, IV.4 y IV.5, donde el flux promedio de permeado obtenido es mayor al aumentar VT. Tal y como afirman Acero et al. [8] el aumento de la densidad de flujo con la velocidad puede servir como indicador de que la polarización por concentración y el ensuciamiento externo de la membrana juegan un papel importante, puesto que dicho efecto se observa cuando las partículas presentes se acumulan en la superficie.

Finalmente, centrando la atención en el efecto de la concentración de colorante sobre la evolución de J_p con el tiempo se observa que, independientemente de la presión y la velocidad de operación, el flux de permeado aumenta con la dilución del alimento. Este comportamiento se puede apreciar tanto en las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5 como a partir de los valores de $J_{p_{med}}$ en las Tablas IV.3, IV.4 y IV.5. De acuerdo con Das et al. [9], al aumentar la concentración aumenta la cantidad de partículas de soluto que pueden depositarse en la superficie de la membrana, aumentando la resistencia al paso del disolvente y por consiguiente reduciendo el flux de permeado. Dado que el ensuciamiento es más severo, se observa un descenso de la densidad de flujo más pronunciado a mayor concentración de colorante (ES 3), especialmente en los instantes iniciales de los experimentos.

La evolución del flux de permeado con el tiempo es un indicador del ensuciamiento de la membrana, es decir, es fácil estimar el grado de ensuciamiento a partir de los cambios en J_p . Dado que los parámetros

coeficiente de descenso de flux (CDF) y reducción total de flux (ΔJ) están relacionados con la variación de J_p , también pueden utilizarse como indicadores del grado de ensuciamiento producido en un determinado ensayo. El CDF resume la información de la evolución del flux de permeado con el tiempo a lo largo de todo el experimento y cuanto mayor es su valor, más rápido y más perceptible es el descenso de la densidad de flujo. Por su parte, ΔJ al relacionar la densidad de flujo inicial de agua desionizada (en ausencia de ensuciamiento y fenómeno de polarización por concentración) con la densidad de flujo en el estado estacionario, informa sobre el descenso total de flux. Además la reducción de permeabilidad (ΔK), que compara el valor de la permeabilidad de la membrana antes y después del ensayo y del aclarado, se relaciona con la irreversibilidad del ensuciamiento. Por tanto, observando los valores de estos parámetros en las Tablas IV.3, IV.4 y IV.5 se puede corroborar que el ensuciamiento es más severo al aumentar la presión, disminuir la velocidad tangencial y aumentar la concentración de colorante puesto que es mayor el coeficiente de descenso de flux, la reducción total de flux y también ΔK , lo que indica que la irreversibilidad del ensuciamiento es también mayor. Como ya se ha comentado, en tales condiciones (presión y concentración de soluto elevadas y baja velocidad tangencial), se favorece que las partículas se aproximen más rápidamente y se depositen más firmemente en la membrana, provocando un mayor ensuciamiento y una pérdida de eficiencia del proceso.

Cabe destacar el hecho de que para PTM 1 bar el descenso de la densidad de flujo se debe fundamentalmente al fenómeno de polarización por concentración, más que al propio ensuciamiento de la membrana, especialmente a velocidades elevadas y baja concentración de soluto. Esto puede deducirse a partir de los valores de ΔJ y ΔK . Por ejemplo, para el ES 1 (Tabla IV.3) a la mayor velocidad ensayada, la reducción total del flux de permeado obtenida es del

15.32%. Dicho descenso puede ser consecuencia de la polarización por concentración y del ensuciamiento de la membrana. Sin embargo ΔK indica que la permeabilidad sólo se ha visto reducida en un 4%, por lo que el ensuciamiento puede considerarse prácticamente despreciable y por tanto el descenso de la densidad de flujo puede atribuirse casi en su totalidad al fenómeno de la polarización por concentración.

Obviamente debe tenerse en cuenta que pese a que a 1 bar el ensuciamiento de la membrana es menor e incluso despreciable, el flux promedio de permeado obtenido también es mucho menor que a presiones más elevadas ($126.80 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 1 bar frente a $337.29 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 4 bar para ES 1 a $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Por tanto es necesario tener en cuenta varios aspectos a la hora de seleccionar las condiciones de operación adecuadas, alcanzando un equilibrio entre los distintos factores considerados. La optimización de las condiciones de operación se presenta en un apartado posterior, 2.4, realizada mediante un estudio estadístico.

Los efectos de los distintos parámetros de operación, comentados anteriormente, se observan con claridad en la Figura IV.6 donde se comparan las densidades de flujo de permeado en el estado estacionario a las distintas presiones de trabajo y las diferentes velocidades tangenciales ensayadas para los tres efluentes sintéticos, constituidos por colorante a distintas concentraciones ($50, 100$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente). Los marcadores corresponden a los datos de densidad de flujo en el estado estacionario (J_{p_s}), la línea continua representa la tendencia que siguen los datos experimentales y la línea discontinua se corresponde con la densidad de flujo del agua desionizada (J_{p_w}).

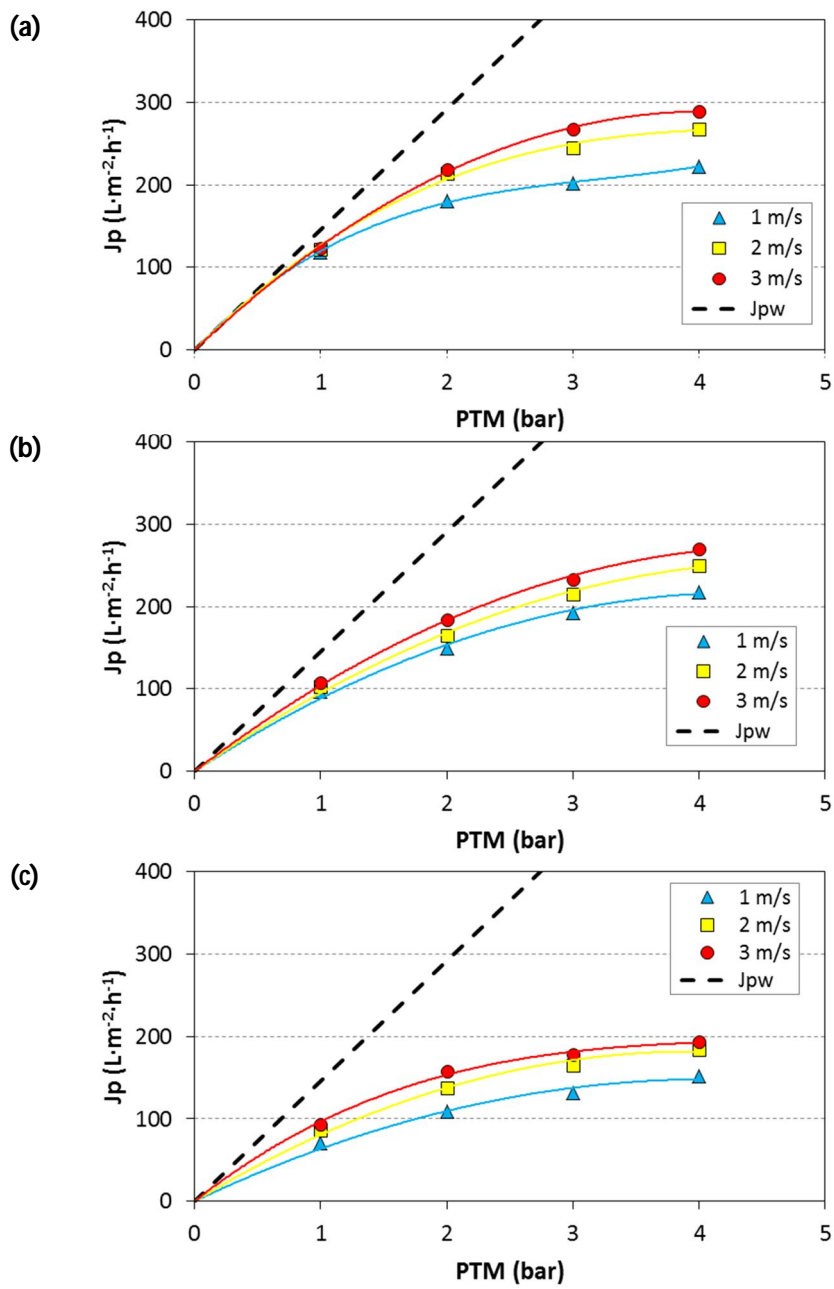


Figura IV.6. Flux de permeado estacionario en función de PTM a distintas VT durante la UF de (a) ES 1 ($50 \text{ mg} \cdot L^{-1} \text{ RB5}$), (b) ES 2 ($100 \text{ mg} \cdot L^{-1} \text{ RB5}$) y (c) ES 3 ($500 \text{ mg} \cdot L^{-1} \text{ RB5}$).

Resulta clara la diferencia entre los valores de J_{p_w} y J_{p_s} , debida a la presencia de colorante. Esta diferencia (ΔJ) varía aproximadamente entre 15% y 75% según las condiciones de operación y la concentración de colorante (ver Tablas IV.3, IV.4 y IV.5). Además es evidente el aumento de la densidad de flujo con la PTM, anteriormente indicado, con una tendencia (en el caso de las disoluciones de colorante) asintótica en vez de lineal. Por ejemplo, a una velocidad fija de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ el flux de permeado durante la ultrafiltración de ES 1 (Figura IV.6.a) aumenta en un 90.88% al variar la presión de 1 a 2 bar, mientras que a partir de 2 bar un mayor aumento de PTM supone una mejora cada vez menos significativa del flux estacionario (49.7% al pasar de 2 a 3 bar y 28.7% al pasar de 3 a 4 bar). El estado estacionario se caracteriza por un espesor constante de la torta formada sobre la superficie de la membrana y cuanto mayor es la presión, más espesa y compacta resulta dicha torta. De este modo, tanto la fuerza impulsora del proceso como la resistencia a la filtración se ven incrementadas al aumentar PTM y cuando estos efectos opuestos se compensan, el flux en el estado estacionario es independiente de la presión y el proceso pasa a estar controlado por la transferencia de materia [10]. En este caso, a presiones elevadas ($PTM > 3 \text{ bar}$) el proceso se halla en una zona próxima a la zona de control por transferencia de materia, en la que J_p es independiente de la presión.

En la Figura IV.6 también se aprecia el efecto de la velocidad tangencial, más acentuado a presiones más elevadas, obteniéndose en los ensayos a $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ una densidad de flujo estacionaria menor con respecto a las otras dos velocidades ensayadas. Además se puede observar que a $PTM > 1 \text{ bar}$ el efecto de incrementar una unidad la velocidad tangencial es mayor para la velocidad tangencial más baja, es decir, aumentar la VT de $1 \text{ a } 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ supone un incremento de densidad de flujo de permeado mayor que en el caso de

aumentar la velocidad de 2 a 3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Por ejemplo, durante los ensayos con ES 3 (Figura IV.6.c) a 3 bar, aumentar la velocidad de 1 a 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ incrementa la densidad de flujo en un 26.2%, mientras que ésta tan solo aumenta un 7.9% al pasar de 2 a 3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A velocidades tangenciales elevadas no se suele dar el fenómeno de formación de capa gel, por lo que incrementar la velocidad tangencial supondría únicamente una reducción de la concentración de soluto en las proximidades de la membrana debida a la mayor turbulencia generada. Sin embargo, cuando se opera a velocidades tangenciales bajas, aumentar la velocidad tangencial puede suponer pasar de un proceso en el que se forma capa gel a otro en el que se evita [11]; esto explicaría el efecto observado.

En cuanto al efecto de la concentración del soluto, comparando los gráficos a, b y c de la Figura IV.6 se observa claramente el fenómeno de la disminución de la densidad de flujo con el incremento de la concentración de colorante, ya comentado anteriormente. Además se evidencia que la tendencia asintótica de J_p con PTM comienza a presiones más bajas cuanto mayor es la concentración de solutos. Es decir, tanto a mayor concentración de soluto como a menor velocidad tangencial el paso a la zona donde el proceso de UF pasa a estar controlado por la transferencia de materia se produce a presiones más bajas.

2.2. Efecto de los parámetros de operación sobre el rechazo de RB5

Las Figuras IV.7, IV.8 y IV.9 presentan la evolución con el tiempo del coeficiente de rechazo de RB5 durante la UF de ES 1, ES 2 y ES 3, respectivamente, mostrando en los gráficos correspondientes a, b y c la influencia de la presión de trabajo a cada una de las velocidades tangenciales ensayadas.

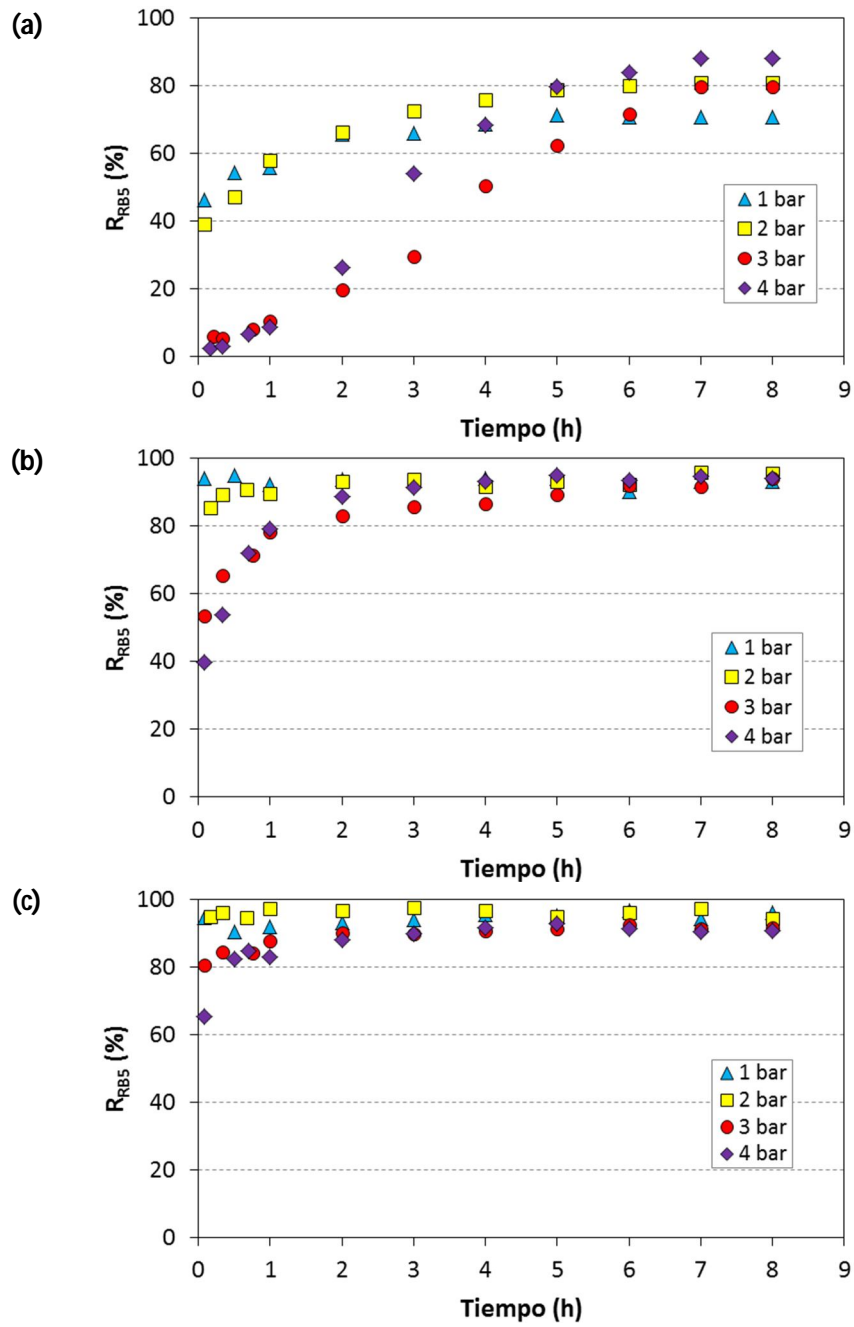


Figura IV.7. Influencia de PTM y VT sobre R_{RBS} durante la UF de ES 1: $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
 VT (a) $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

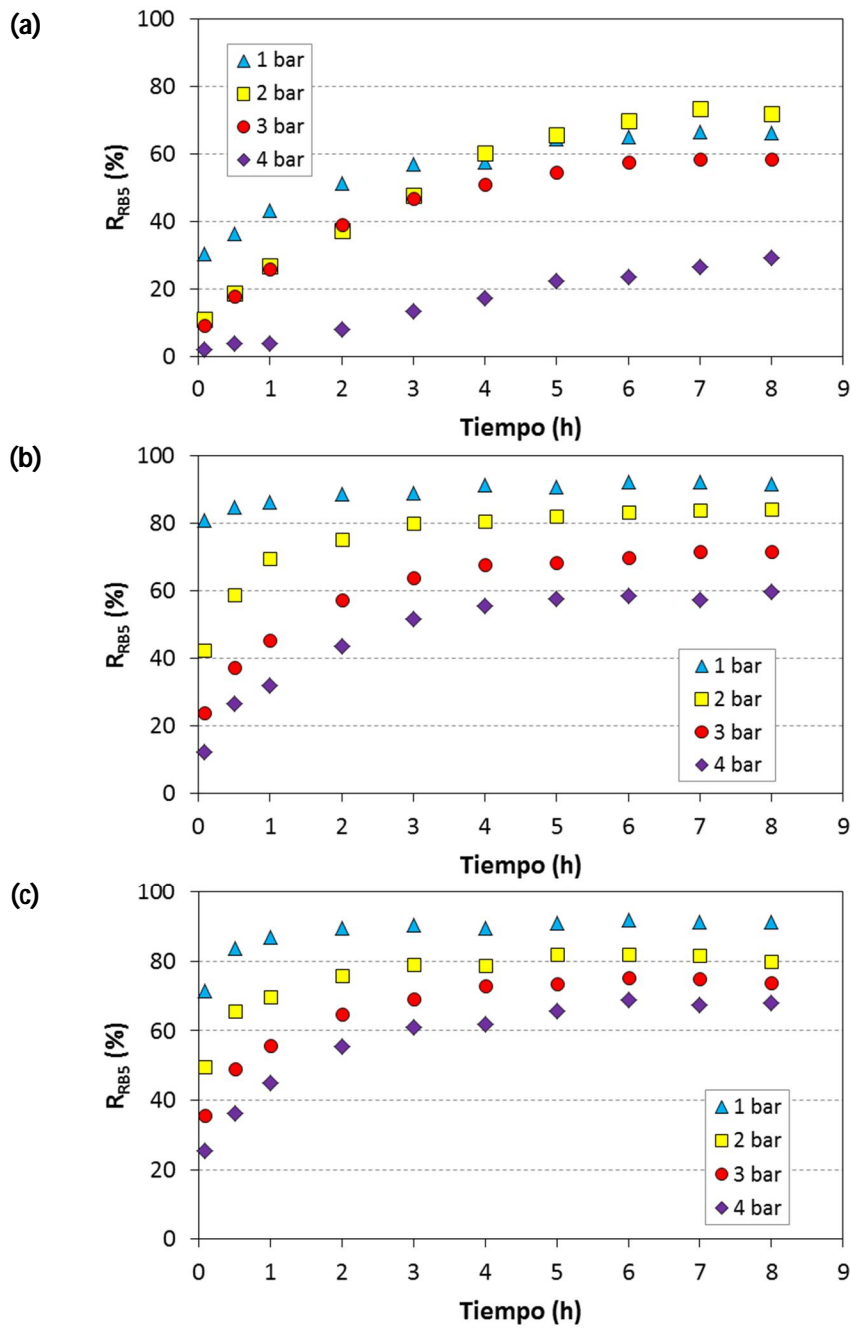


Figura IV.8. Influencia de PTM y VT sobre R_{RB5} durante la UF de ES 2: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
VT (a) $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

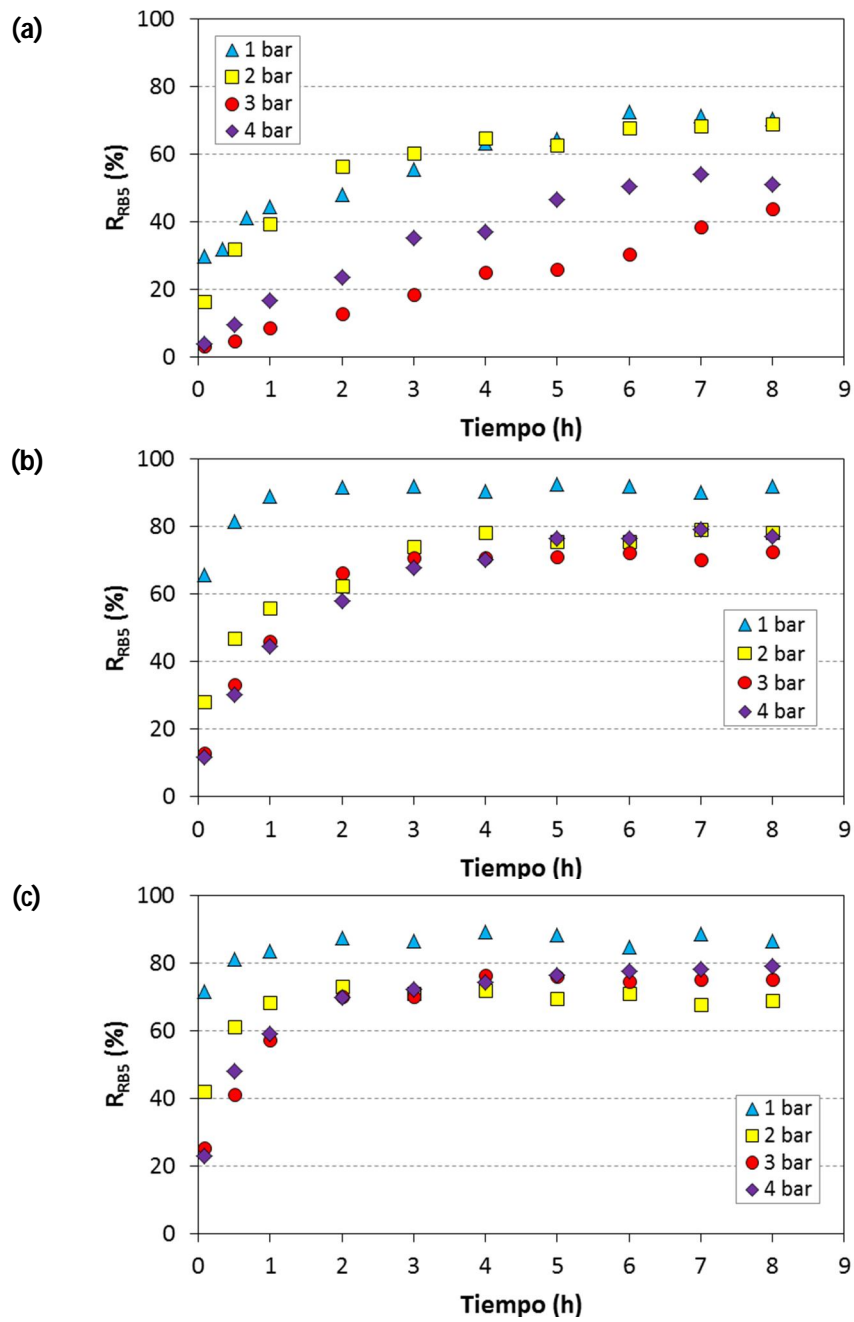


Figura IV.9. Influencia de PTM y VT sobre R_{RBS} durante la UF de ES 3: $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. VT (a) $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En dichas figuras se puede observar que el rechazo de colorante se ve claramente afectado por las condiciones de operación. Sin embargo, independientemente de éstas se observa en todos los casos, en mayor o menor medida, un aumento del coeficiente de rechazo a lo largo del tiempo. Por ejemplo, en el caso del ensayo con ES 2 a $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 4 bar (Figura IV.8.b), el rechazo varía entre 12% y 60% desde el inicio hasta el final de la experiencia. Este hecho puede justificarse por el ensuciamiento experimentado por la membrana a medida que avanza el tiempo, puesto que debido a la reducción del tamaño efectivo de los poros y a su taponamiento, ésta se comporta como una membrana de menor corte molecular. Además, la acumulación de partículas retenidas en la superficie, forma una película que actúa como una resistencia adicional al flujo de permeado, limitando el paso de las moléculas de colorante y por tanto aumentando el coeficiente de rechazo [12].

En cualquier caso, la eliminación de colorante alcanza valores más altos de lo que cabría esperar teniendo en cuenta el elevado umbral de corte molecular de la membrana en comparación con el peso molecular del colorante. En membranas con MWCO mayor que el peso molecular de los solutos, como es el caso, existen otros mecanismos importantes relacionados con la retención, como la adsorción y el bloqueo de poros. Ambos pueden disminuir el tamaño efectivo de poro, conduciendo entonces a mayores coeficientes de retención. Otro mecanismo que permite justificar este fenómeno son las posibles interacciones electroestáticas entre la membrana y los solutos [8]. La carga de la membrana es, por tanto, un parámetro importante a tener en cuenta.

Como se ha descrito previamente, la membrana utilizada está formada por óxidos de zirconio y titanio, cuyos estados de ionización dependen del pH de la disolución filtrada. La Figura IV.10, obtenida a partir de los ensayos de determinación del potencial zeta de la membrana (ζ), muestra el efecto del pH

sobre dicho parámetro. La metodología de estos ensayos se ha descrito en el apartado 7.6.2 del capítulo III.

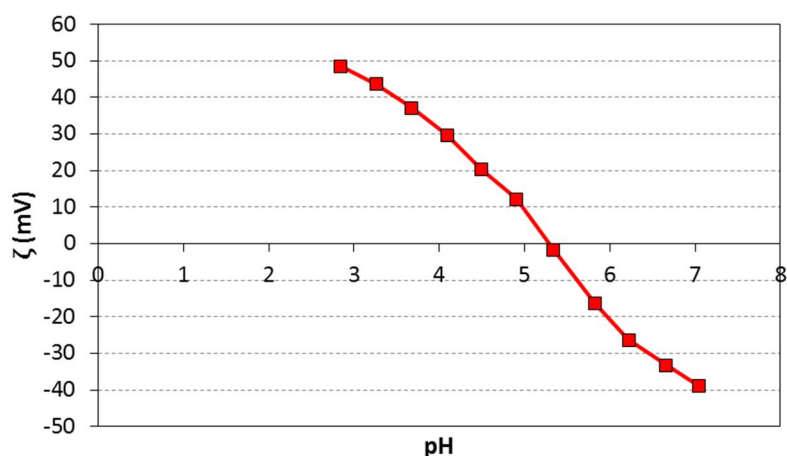
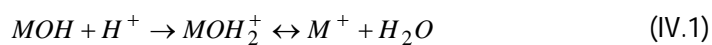


Figura IV.10. Influencia del pH sobre el potencial zeta de la membrana INSIDE CéRAM™ 150 kDa.

Se puede observar que el aumento del valor del pH de 3 a 7 provoca un cambio del signo y de la magnitud de la carga de la membrana, pasando ésta de valores positivos a negativos. Este comportamiento anfótero es característico de las membranas formadas a partir de óxidos metálicos. Cuando la membrana se expone a un medio acuoso, los grupos superficiales MOH pueden disociarse según las siguientes reacciones, que tienen lugar en condiciones ácidas y básicas, respectivamente:



El punto isoeléctrico de la membrana (punto en el cual la superficie no presenta carga eléctrica alguna) se encuentra en este caso cercano a un pH de 5.3, lo que concuerda con lo indicado en otros estudios llevados a cabo mediante membranas cerámicas similares [13]. Esto implica que a valores de pH superiores al punto isoeléctrico, la membrana se encontrará cargada negativamente (ZrO^- , TiO^-), mientras que a valores inferiores al mismo predominarán las especies cargadas positivamente ($ZrOH_2^+$, $TiOH_2^+$). Teniendo en cuenta que el pH de los efluentes ES 1, ES 2 y ES 3 está por encima del punto isoeléctrico (ver Tabla III.10), es posible afirmar que la membrana al entrar en contacto con estas disoluciones se encuentra cargada negativamente. Por su parte el colorante RB5 se caracteriza por poseer varios grupos funcionales con cargas negativas en disolución acuosa, por lo que podrían existir fuerzas de repulsión debido a la carga del mismo signo de la membrana, que contribuirían al incremento del rechazo.

Con el fin de comprobar que la carga de la membrana juega un papel importante en el rechazo de colorante se ha llevado a cabo un ensayo fijando PTM y VT a 2 bar y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente y variando el pH de una disolución de RB5 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ES 2) entre 3 y 11. De este modo se altera la carga de la membrana y es posible observar el efecto producido sobre el coeficiente de retención. La metodología de este tipo de ensayos se ha descrito previamente en el apartado 7.6.3 del capítulo III. El resultado de dicho ensayo se muestra a continuación en la Figura IV.11.

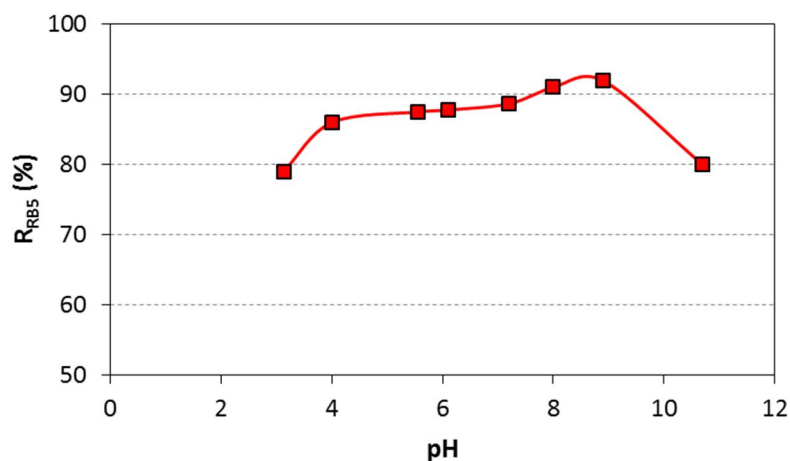


Figura IV.11. Influencia del pH sobre R_{RB5} .

Como puede apreciarse, a excepción del último punto el rechazo aumenta con el pH, lo que concuerda con el hecho de que la carga de la membrana varía de signo positivo a negativo, por lo que a medida que aumenta el pH y por tanto la carga negativa de la membrana, aumenta la repulsión del colorante cargado negativamente. El efecto es más significativo a pH alejados del punto isoeléctrico, tanto por encima como por debajo, debido probablemente a la mayor magnitud de la carga de la membrana en dichos casos.

En cuanto a la disminución de R_{RB5} a pH 11 podría justificarse con el efecto de limpieza que produce el NaOH a concentraciones elevadas. Este compuesto se utiliza como agente de limpieza tras los ensayos de ultrafiltración y, como se verá más adelante, se ha comprobado que elimina de forma efectiva los restos de colorante de la membrana. Por tanto, al añadir NaOH durante la UF de ES 2, las partículas que durante el proceso se adhieren a las paredes de la membrana, al aumentar el pH a partir de un cierto punto podrían comenzar a desprenderse y atravesar la membrana junto a la corriente de permeado, disminuyendo así el coeficiente de rechazo.

A la vista de los resultados anteriores puede decirse que uno de los posibles mecanismos que explican el rechazo de colorante en este caso son las interacciones electroestáticas entre la membrana y el soluto.

Volviendo a las Figuras IV.7, IV.8 y IV.9 y al efecto de las condiciones de operación sobre la selectividad de la membrana, en cuanto a la influencia de la PTM se puede afirmar que, en términos generales, el rechazo de colorante disminuye con el aumento de la presión, variando por ejemplo en el caso del ES 2 a $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 91% y 68% en el estado estacionario al incrementar PTM de 1 a 4 bar. El incremento de la fuerza impulsora provoca el aumento del transporte convectivo de los solutos hacia la superficie de la membrana, por lo que es mayor el número de partículas en las cercanías de la misma. Un aumento significativo de la concentración superficial podría proporcionar la fuerza impulsora necesaria para que las partículas atravesasen la membrana, debido al elevado gradiente de concentración. Esto resultaría en una mayor cantidad de partículas de soluto en la corriente de permeado, disminuyendo el coeficiente de retención. En el presente caso, el mayor número de moléculas de colorante en la superficie de la membrana debido al incremento del flux facilitaría el paso de las partículas a través de la misma, resultando en el descenso del rechazo de colorante. Das et al. [9] han obtenido resultados similares, observando un aumento en la concentración de permeado al aumentar la presión durante la UF de proteínas de sésamo. Además las diferencias entre los coeficientes R_{RB5} debidas a la PTM son más significativas al disminuir la VT en todos los casos, puesto que a bajas velocidades la fuerza convectiva debida a la presión supera a la fuerza de cizalla producida por el flujo tangencial y las partículas se ven forzadas a atravesar la membrana.

El efecto de la PTM además es más evidente al inicio de los ensayos, donde las diferencias observadas entre las distintas presiones son mayores que

en el estado estacionario. Al inicio, cuando aún no se ha formado la capa de solutos sobre la membrana y las pequeñas partículas de RB5 pueden penetrar fácilmente en la estructura de ésta, el aumento de la fuerza impulsora aumenta el transporte convectivo de partículas a través de la membrana hacia la corriente de permeado, disminuyendo por tanto el coeficiente de rechazo [14]. Sin embargo, en el estado estacionario, cuando ya los poros se han ido taponando y se ha formado la película de partículas adheridas a la membrana, no resulta tan fácil el acceso de las moléculas a éstos y por tanto el aumento de la presión no tiene un efecto tan significativo. En esta situación la influencia de la PTM puede incluso llegar a invertirse y, debido a la mayor compactación de la capa de solutos, aumentar el rechazo con el aumento de la presión como es el caso, por ejemplo, del ES 1 a $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura IV.7.a) donde una vez alcanzado el estado estacionario el mayor coeficiente de rechazo se obtiene a la máxima presión.

En cuanto al efecto de la velocidad sobre el rechazo de colorante, los porcentajes de retención más elevados se consiguen a la mayor VT ensayada (en condiciones estacionarias 68% - 96%) mientras que a $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ los valores de R_{RB5} obtenidos son menores (29% - 88%). La mayor fuerza de cizalla ejercida sobre la membrana, inducida por el incremento de VT, favorece la difusión de los solutos hacia el seno de la disolución, contrarrestando el flujo convectivo provocado por la fuerza impulsora, además de reducir el efecto de polarización por concentración. De este modo, disminuye la concentración de solutos en la superficie de la membrana y un mayor número de partículas se mantienen alejadas de la membrana, evitando su deposición o su paso a través de ésta, lo que se traduce en un mayor porcentaje de rechazo [12,15]. A la menor VT ensayada (Figuras IV.7.a, IV.8.a y IV.9.a), se observa que a las presiones más elevadas (3 y 4 bar), especialmente durante la primera hora de ensayo, el

rechazo de colorante es muy bajo. Esto puede atribuirse al hecho de que a velocidades tangenciales bajas las moléculas de soluto discurren lentamente y por tanto, bajo el efecto de la PTM, se aproximan más fácilmente a la superficie de la membrana y penetran en su estructura, aumentando así la concentración de colorante en la corriente de permeado.

Finalmente, resulta evidente la disminución del coeficiente de rechazo con el aumento de la concentración de RB5 en el alimento, que podría justificarse con el mayor número de partículas de colorante presentes, que se acumulan en las cercanías de la membrana y atraviesan los poros, lo que conduce a un menor coeficiente de rechazo. En concreto dicho coeficiente en el estado estacionario para el efluente más diluido varía aproximadamente entre 71% y 96% según las condiciones de operación, mientras que aumentando la concentración a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la pérdida de eficiencia es significativa, con un rechazo que varía entre 29% y 92% y entre 43% y 92% respectivamente. En algunos casos en los que las condiciones de operación son más propicias para que se produzca el ensuciamiento de la membrana (por ejemplo 4 bar y $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), a pesar de la mayor concentración de RB5 la retención durante la ultrafiltración de ES 3 es superior a la de ES 2. Esto puede explicarse debido al ensuciamiento más severo que experimenta la membrana, puesto que se produce un mayor taponamiento de los poros debido a la concentración más elevada de partículas, dificultando el paso de las moléculas de colorante y aumentando de este modo el coeficiente de rechazo.

2.3. Análisis de resistencias

Las Tablas IV.6, IV.7 y IV.8 muestran el resultado del análisis de las distintas resistencias que contribuyen al descenso de la densidad de flujo en los

ensayos con ES 1, ES 2 y ES 3 respectivamente, calculadas según la metodología expuesta en el apartado 7.5.5 del capítulo III. En concreto se presenta una columna con los valores de resistencia total al flujo (R_t), resultado de la suma de la resistencia intrínseca de la membrana (R_m) y de la resistencia debida al ensuciamiento y la polarización por concentración (R_f). La contribución porcentual de ambas resistencias a la total se muestra en las tablas en sendas columnas. Finalmente se muestra también cuál es el porcentaje de resistencia de ensuciamiento reversible ($R_{f_{rev}}$) e irreversible ($R_{f_{irr}}$).

Tabla IV.6. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 1 a distintas condiciones de operación.

VT ($m \cdot s^{-1}$)	PTM (bar)	$R_t \times 10^{-12}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
1	1	3.40	79.04	20.96	62.28	37.72
	2	4.49	63.08	36.92	54.26	45.74
	3	6.00	47.54	52.46	48.93	51.07
	4	7.26	38.26	61.74	48.46	51.54
2	1	3.33	82.86	17.14	65.20	34.80
	2	3.77	72.26	27.74	57.81	42.19
	3	4.96	54.47	45.53	49.90	50.10
	4	6.05	44.29	55.71	50.21	49.79
3	1	3.27	84.68	15.32	76.92	23.08
	2	3.69	76.52	23.48	59.12	40.88
	3	4.53	64.94	35.06	51.27	48.73
	4	5.59	48.88	51.12	50.32	49.68

^a $R_t = R_m + R_f$

^b $R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$

Tabla IV.7. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2 a distintas condiciones de operación.

VT (m·s ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
1	1	4.16	66.57	33.43	23.98	76.02
	2	5.41	51.67	48.33	41.97	58.03
	3	6.29	44.71	55.29	23.87	76.13
	4	7.43	37.04	62.96	33.54	66.46
2	1	3.91	72.41	27.59	37.61	62.39
	2	4.90	55.76	44.24	39.01	60.99
	3	5.64	48.93	51.07	39.47	60.53
	4	6.46	44.80	55.20	38.53	61.47
3	1	3.76	73.25	26.75	72.72	27.28
	2	4.38	62.45	37.55	47.07	52.93
	3	5.21	53.97	46.03	45.28	54.72
	4	6.00	45.41	54.59	35.53	64.47

^a Rt = Rm + Rf

^b Rf = Rf_{rev} + Rf_{irr}

Tabla IV.8. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 3 a distintas condiciones de operación.

VT (m·s ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
1	1	5.72	50.35	49.65	48.02	51.98
	2	7.42	36.79	63.21	44.89	55.11
	3	9.26	29.34	70.66	49.97	50.03
	4	10.70	25.80	74.20	42.54	57.46
2	1	4.67	60.48	39.52	54.22	45.78
	2	5.87	47.49	52.51	47.56	52.44
	3	7.34	37.52	62.48	50.38	49.62
	4	8.77	31.15	68.85	43.41	56.59
3	1	4.32	63.40	36.60	64.84	35.16
	2	5.12	54.14	45.86	45.38	54.62
	3	6.80	41.10	58.90	45.45	54.55
	4	8.37	33.24	66.76	36.59	63.41

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Como se puede ver en las tablas anteriores la resistencia total varía entre $3.27 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $10.7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ según las condiciones de operación y el efluente tratado, aumentando al aumentar la presión y la concentración de colorante y al disminuir la VT. Este aumento de R_t es el responsable del descenso de flux más marcado en tales condiciones observado en las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5. La resistencia intrínseca de la membrana, R_m , está relacionada únicamente con las propiedades estructurales de la misma y se

mantiene prácticamente constante en todos los ensayos, siendo la variación de R_t , por tanto, debida al incremento del otro componente de la resistencia total, la resistencia del ensuciamiento. Bajo las condiciones de operación indicadas se favorece el ensuciamiento de la membrana lo que supone el aumento de R_f y en consecuencia de R_t . De este modo, pese a que R_m mantiene valores muy similares en todos los ensayos, el cociente R_m/R_t varía dependiendo del aumento o la disminución de la contribución de R_f a la resistencia total.

Aouni et al. [1] consideran significativo el fenómeno de ensuciamiento cuando el cociente R_f/R_t es superior al 50%. Según este criterio, durante la UF del efluente menos concentrado (ES 1) puede considerarse que el ensuciamiento no es significativo en prácticamente ningún caso a excepción de la presión más elevada, 4 bar, puesto que la contribución de la resistencia de la membrana es más importante que la del ensuciamiento. Sin embargo, al aumentar la concentración del alimento la resistencia del ensuciamiento va adquiriendo mayor importancia, especialmente a presiones elevadas, hasta que el ensuciamiento puede considerarse significativo en todos los casos en los que se utiliza el ES 3, excepto a 1 bar de presión. Las condiciones que disminuyen al máximo la resistencia debida al ensuciamiento son 1 bar, $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RB5, es decir la mínima presión y concentración y la máxima velocidad. En dicho caso R_f supone tan solo un 15.32% de la resistencia total. En el caso contrario, es decir máxima presión y concentración y mínima velocidad, R_f contribuye en un 74.2% a la resistencia total.

En cuanto a la reversibilidad del ensuciamiento producido, a excepción de algunos casos, la proporción de ensuciamiento reversible e irreversible es comparable. Aun así puede observarse que, en términos generales, a medida que aumenta PTM y disminuye VT, proporcionalmente es mayor el ensuciamiento irreversible, debido a que bajo estas condiciones el acceso de las partículas a la

estructura de la membrana se ve favorecido, incrementándose el ensuciamiento interno, el cual, como afirman Benítez et al. [16] se considera irreversible y únicamente puede eliminarse mediante limpieza química. Sin embargo, a baja presión (1 bar) y elevada VT ($3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) R_f se debe fundamentalmente a la polarización por concentración y a los depósitos de partículas externos y débilmente ligados a la membrana, por lo que $R_{f_{rev}}/R_f > R_{f_{irr}}/R_f$.

2.4. Estudio estadístico para la optimización de las condiciones de operación

A partir de los datos obtenidos, con el fin de profundizar en el estudio de la influencia de los parámetros de operación (PTM y VT) sobre el comportamiento de la membrana durante la ultrafiltración de colorante RB5 y optimizar las condiciones de operación, se ha utilizado la Metodología de Superficie Respuesta (MSR). Dicha metodología consiste en un conjunto de herramientas matemáticas y estadísticas que se emplean para modelizar y analizar procesos complejos en los que una variable respuesta se ve influenciada por varios factores que además pueden interaccionar entre ellos.

Para este estudio se ha seleccionado un diseño de experimentos factorial multinivel donde los factores a estudiar son la presión transmembranal (4 niveles, en el rango 1 - 4 bar) y la velocidad tangencial (3 niveles, en el rango $1 - 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) y como variables respuesta se han escogido tres parámetros característicos del comportamiento de la membrana: el flux de permeado estacionario (J_{p_s}), el rechazo de colorante en el estado estacionario, (R_{RB5}), y la reducción total de flux de permeado (ΔJ). Mediante dicho diseño se pretende evaluar la influencia conjunta de las condiciones de operación (PTM y VT) sobre dichos parámetros. Los efectos de los factores y sus interacciones sobre las

variables respuesta se han obtenido mediante análisis de varianza (ANOVA). Posteriormente, a partir de los modelos obtenidos para cada variable respuesta, se ha utilizado la Optimización de Múltiples Respuestas (OMR) con objeto de establecer las condiciones de operación que optimizan el comportamiento de la membrana. Mediante esta técnica es posible determinar los valores de los factores estudiados que logran alcanzar las características deseadas para más de una variable respuesta simultáneamente [17]. Este análisis estadístico se ha llevado a cabo individualmente para cada una de las concentraciones de RB5 estudiadas (50, 100 y 500 mg·L⁻¹), es decir, para los ensayos con ES 1, ES 2 y ES 3.

Comenzando con los ensayos realizados con el ES 1, la Figura IV.12 muestra el resultado del análisis estadístico de los datos para cada una de las variables respuesta en forma de diagrama de Pareto, que es la representación gráfica de cada uno de los efectos (individuales, cuadráticos e interacciones) dispuestos en orden decreciente de magnitud. La longitud de las barras es proporcional a la magnitud absoluta de los efectos estimados. Además, la línea vertical trazada en la gráfica marca el límite a partir del cual un efecto es significativo estadísticamente sobre la variable respuesta estudiada, con un intervalo de confianza del 95% [17]. Este criterio es equivalente a considerar un efecto significativo cuando su p-valor es inferior a 0.05. Por último, el signo de cada barra indica si el efecto es positivo o negativo, es decir si produce un aumento (+) o una disminución (-) de la variable respuesta.

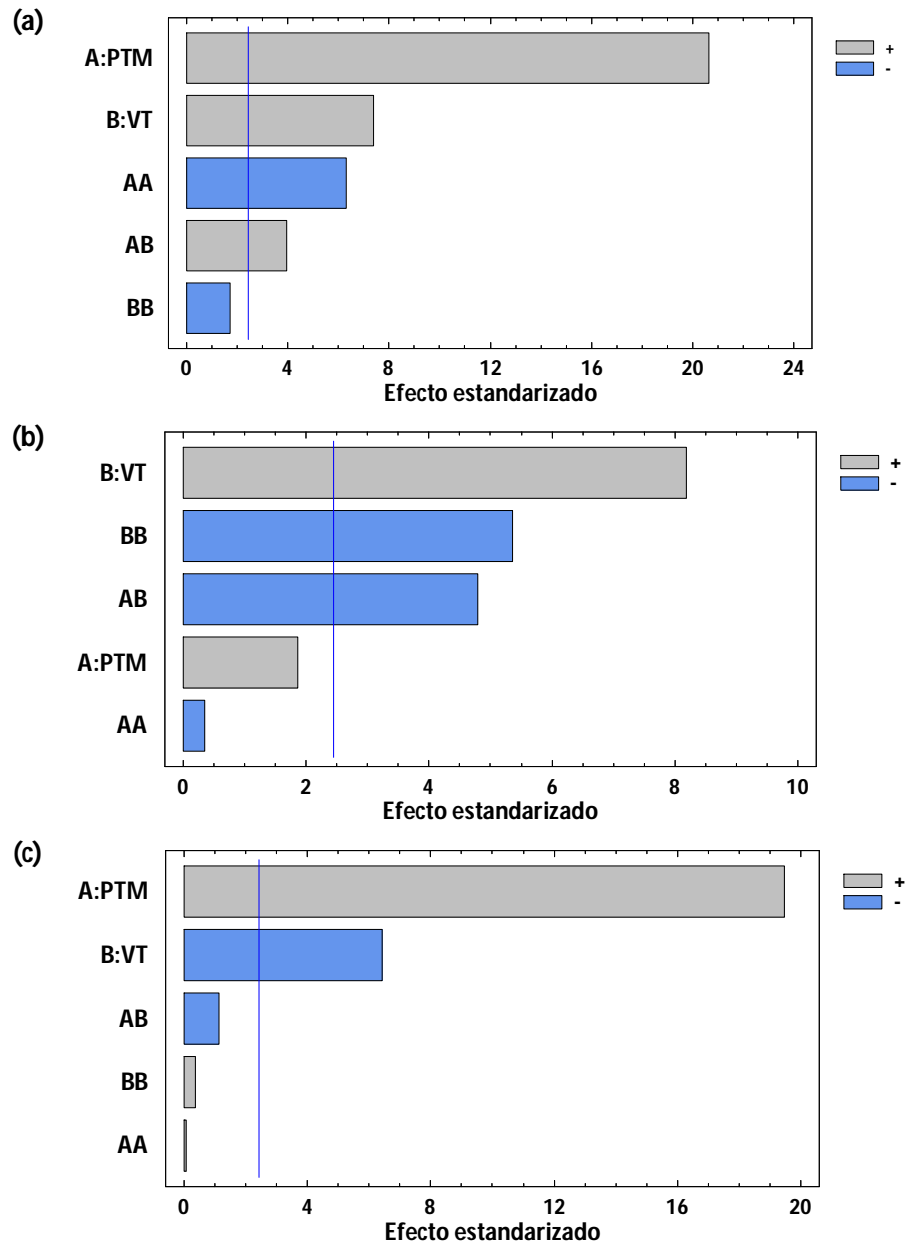


Figura IV.12. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 1 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A partir de la Figura IV.12.a, se puede afirmar que la presión y la velocidad, así como la interacción entre ambas y la interacción cuadrática de la presión tienen un efecto significativo sobre el flux estacionario de la membrana, siendo la PTM el parámetro de mayor influencia. Tanto la PTM como la VT tienen un efecto positivo sobre J_{p_s} , es decir, un aumento de dichos parámetros supone un crecimiento del flux estacionario debido al aumento de la fuerza impulsora y de la turbulencia generada, tal y como se ha comentado previamente y resulta evidente en la Figura IV.6.a. También la interacción PTM - VT muestra un efecto positivo sobre J_{p_s} , lo que implica que a medida que aumenta la presión es mayor el efecto positivo de VT. Por el contrario, la interacción cuadrática de la presión es negativa, por lo que a partir de una cierta PTM no se observa aumento del flux, lo que concuerda con la tendencia asintótica de J_{p_s} con PTM observada en la Figura IV.6.a.

En cuanto al efecto de los parámetros sobre R_{RB5} (Figura IV.12.b), en este caso la velocidad es el factor más influyente, con un efecto positivo, mientras que la presión no afecta de manera significativa al rechazo, tal y como se observa en el estado estacionario en la Figura IV.7. El segundo factor en importancia es la interacción doble de la velocidad, con signo negativo, lo que implica que existe un punto a partir del cual no se observa un mayor aumento del rechazo al aumentar VT. El efecto combinado de la presión y la velocidad es en este caso negativo, por lo que a presiones elevadas la influencia positiva de VT sobre el rechazo es de menor magnitud, probablemente debido a que la fuerza tangencial que aleja las partículas de colorante no puede contrarrestar tan fácilmente el efecto de las presiones elevadas que fuerzan las partículas a aproximarse y atravesar la membrana.

Finalmente, en la Figura IV.12.c resulta evidente que la reducción de flux solo se ve afectada de manera significativa por los efectos individuales de la

presión y la velocidad, siendo el primero de mayor magnitud y signo positivo, al contrario que VT , de signo negativo. Esto implica que, tal y como se ha comentado previamente, cuanto mayor es PTM y menor es la VT , mayor es el descenso de flux producido durante el proceso, pues son condiciones que favorecen el ensuciamiento de la membrana y por tanto la disminución de la densidad de flujo.

Las ecuaciones de los modelos de regresión obtenidos para cada una de las variables respuesta una vez eliminados los factores no significativos se muestran a continuación (ecuaciones IV.3, IV.4 y IV.5), donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales:

$$Jp_s = 25.76 + 100.75PTM - 4.51VT - 15.41PTM^2 + 10.6PTM \cdot VT \quad (IV.3)$$

con R^2 0.9834,

$$R_{RB5} = 30.48 + 8.09PTM + 45.56VT - 3.49PTM \cdot VT - 7.54VT^2 \quad (IV.4)$$

con R^2 0.9523 y

$$\Delta J = 16.18 + 13.01PTM - 5.89VT \quad (IV.5)$$

con R^2 0.9825.

El valor del coeficiente de regresión del ajuste (R^2) indica el porcentaje de la variabilidad de la respuesta que viene explicado por el modelo (98.34%, 95.23% y 98.25% respectivamente). Por otra parte, en todos los casos el p-valor

del estadístico de Durbin-Watson, que determina si existe alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos al realizar el análisis, es >0.05 , por lo que no hay indicios de autocorrelación serial en los residuos, con un nivel de confianza del 95% [17].

Con tales ecuaciones es posible predecir el comportamiento de la membrana, es decir los valores de J_p , R_{RB5} y ΔJ que se obtendrían bajo las condiciones de operación elegidas, dentro del rango estudiado. Los gráficos en 3D de las superficies respuesta predichas por las ecuaciones de los modelos correspondientes se presentan en la Figura IV.13, donde se aprecian claramente los efectos comentados de los factores sobre las variables respuesta en los rangos analizados.

Se observa en la figura que los mayores valores de J_p (zona color rojo) están asociados a valores de PTM y VT elevados, obteniéndose el valor óptimo (máximo J_p) a 4 bar y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Por otra parte, los valores más elevados de rechazo (zona color rojo) se obtienen a bajas presiones y valores elevados de VT, con el rechazo óptimo a 1 bar y $2.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Finalmente, la mínima reducción de flux (zona azul) se consigue cuando la presión tiende al valor mínimo y VT a los más elevados, obteniéndose a 1 bar y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ el valor óptimo.

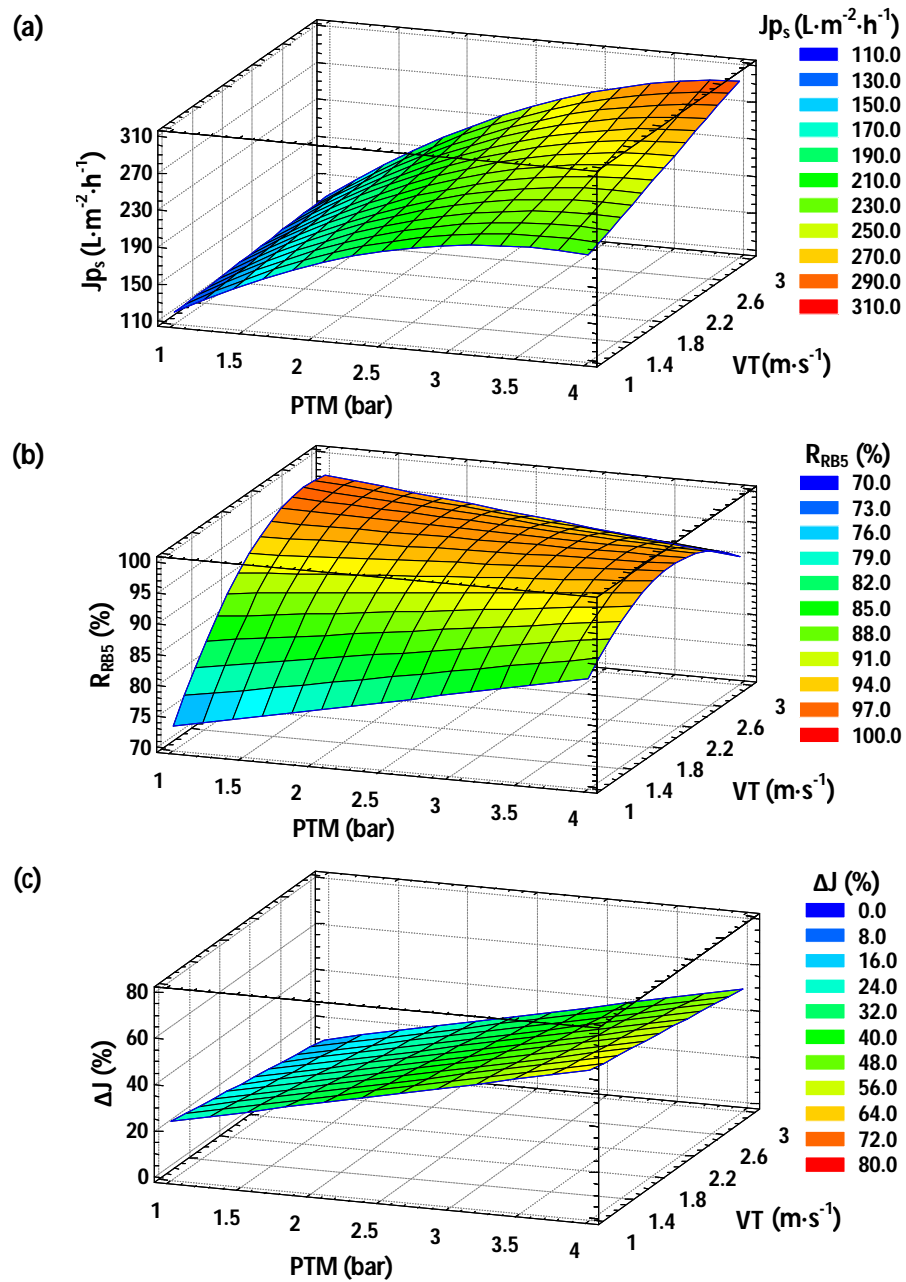


Figura IV.13. Superficie respuesta estimada para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 1 (50 mg·L⁻¹).

Continuando con el análisis de los datos obtenidos durante la ultrafiltración del ES 2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5), los correspondientes diagramas de Pareto de cada una de las variables respuesta estudiadas se presentan en la Figura IV.14. En cuanto a la influencia de los factores e interacciones sobre el flux estacionario se observa que tanto el signo como el orden de importancia de los efectos es el mismo que en el caso anterior, siendo también en este caso la interacción doble de la velocidad el único efecto no significativo. La situación cambia al analizar R_{RB5} , puesto que a diferencia del caso anterior la presión es el efecto de mayor importancia y es negativo, por lo que un aumento de PTM supone una pérdida en la selectividad de la membrana, como se observa en la Figura IV.8. La velocidad tangencial es el segundo efecto en importancia, con signo positivo, seguida de su interacción doble, de signo negativo, como en el caso anterior. Por último, al igual que se ha observado con el ES 1, la presión y la velocidad afectan respectivamente de manera positiva y negativa a la reducción de flux y en este caso también la interacción doble de PTM es significativa.

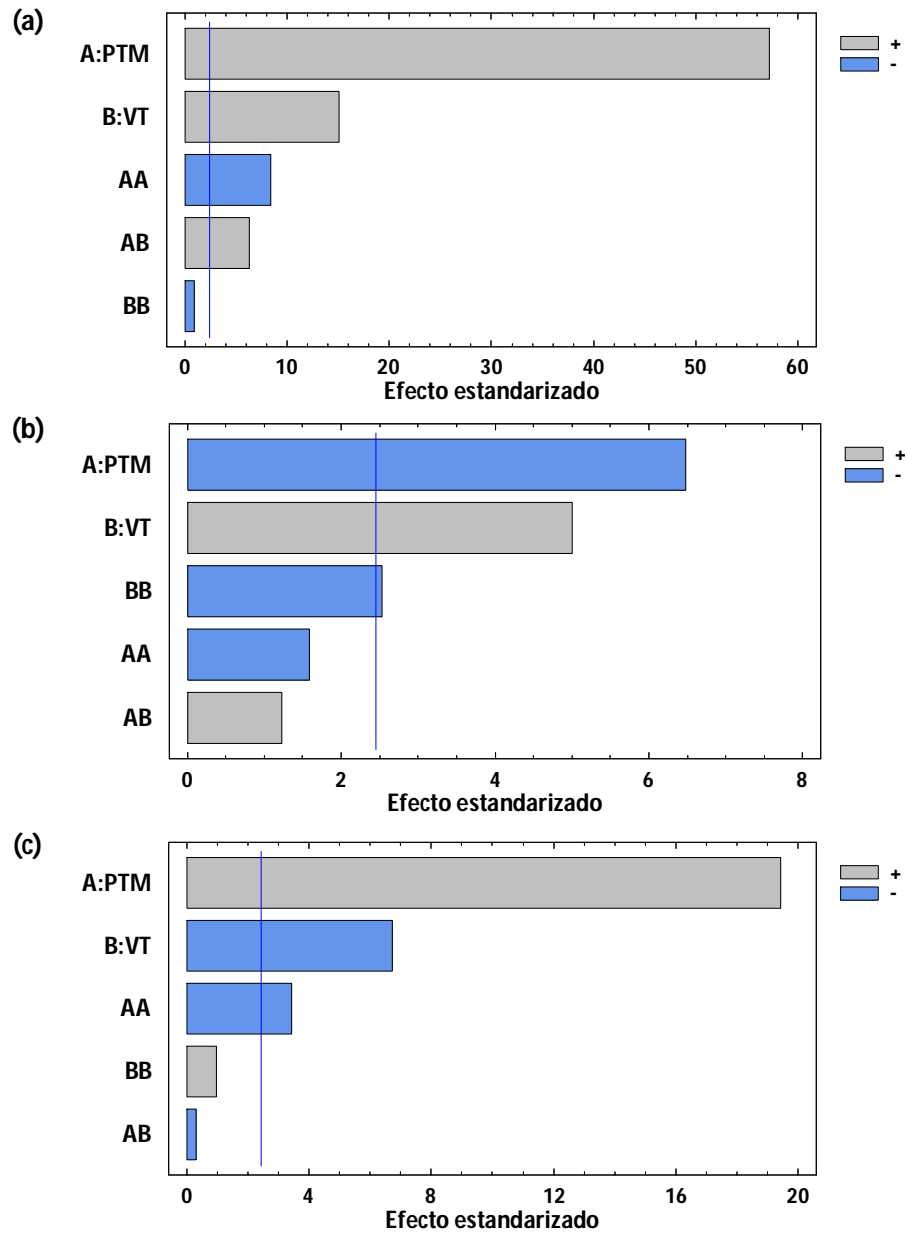


Figura IV.14. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) $J_{p_{Sr}}$, (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Una vez desestimados los factores no significativos, las ecuaciones que describen cada una de las variables respuesta para el ES 2 son las siguientes:

$$J_{p_s} = 21.7 + 73.95PTM + 1.04VT - 7.84PTM^2 + 6.46PTM \cdot VT \quad (IV.6)$$

con R^2 0.9981,

$$R_{RB5} = 42.82 - 10.29PTM + 48.92VT - 9.51VT^2 \quad (IV.7)$$

con R^2 0.8803 y

$$\Delta J = 21.76 + 18.4PTM - 4.39VT - 1.83PTM^2 \quad (IV.8)$$

con R^2 0.9841. En los tres casos el p-valor del estadístico de Durbin-Watson es >0.05 .

A partir de dichas ecuaciones se obtienen las superficies respuesta mostradas en la Figura IV.15, en los rangos estudiados de cada factor, donde es posible observar con claridad el efecto de ambos parámetros de operación de manera simultánea. También en este caso valores elevados de PTM y VT conducen a los mayores valores de J_{p_s} , obteniéndose el valor óptimo a 4 bar y $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Por otra parte, los valores más elevados de rechazo se obtienen cuando PTM tiende a valores bajos mientras que VT tiende a valores elevados, obteniendo la retención óptima de colorante a 1 bar y $2.56 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Por último, la reducción de flux se minimiza disminuyendo PTM y aumentando VT, obteniéndose a 1 bar y $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ el valor óptimo.

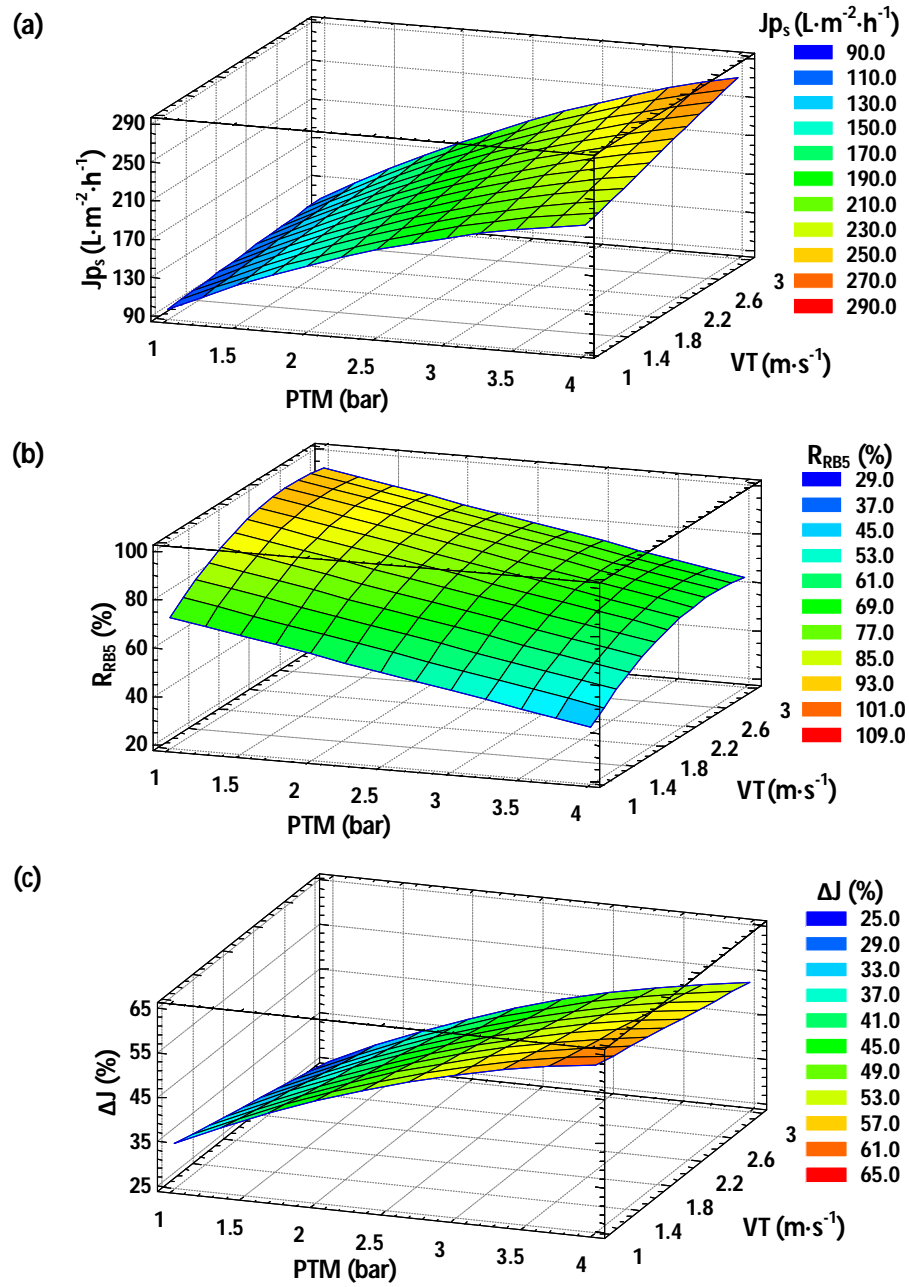


Figura IV.15. Superficie respuesta estimada para (a) J_{p_s} , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 2 ($100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$).

Finalmente, los resultados del análisis estadístico de los datos obtenidos durante la UF del ES 3 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se muestran en forma de diagrama de Pareto en la Figura IV.16. Como en los casos anteriores la presión es el efecto con mayor influencia sobre J_{p_s} , seguido de la velocidad y de la doble interacción de PTM. Sin embargo en este caso la interacción PTM - VT no es significativa. En cuanto al rechazo de colorante, al igual que con el ES 1, el efecto más significativo es la velocidad, con una influencia positiva, seguido del efecto negativo de su interacción doble. El tercer factor significativo es la presión, de signo negativo, por lo que un aumento de ésta implica una pérdida de calidad del permeado. Y en cuanto a ΔJ , como en el caso anterior la presión y la velocidad tangencial son los parámetros más influyentes, traduciéndose el aumento de PTM y la disminución de la VT en una mayor reducción del flux. También la interacción cuadrática de la presión tiene un efecto significativo, de signo negativo, lo que implica que a partir de cierta presión un aumento de PTM no supone un mayor aumento de ΔJ .

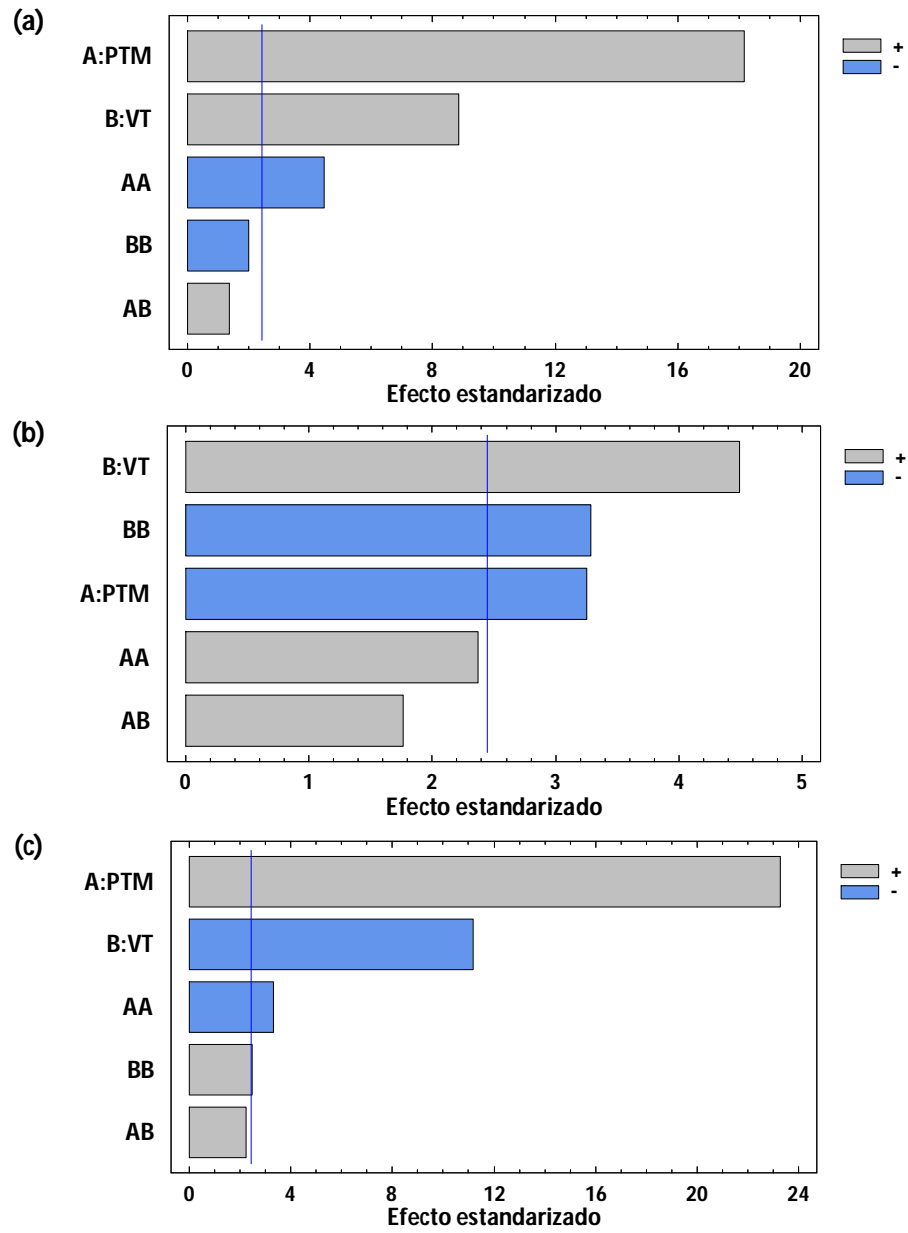


Figura IV.16. Diagrama de Pareto estandarizado para (a) Jp_s , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 3 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Eliminando los efectos no significativos, las ecuaciones de los modelos para las tres variables estudiadas son las siguientes:

$$Jp_s = -18.87 + 71.65PTM + 20.15VT - 8.3PTM^2 \quad (IV.9)$$

con R^2 0.973,

$$R_{RB5} = 46.1 - 25.38PTM + 57.33VT + 4.08PTM^2 - 11.97VT^2 \quad (IV.10)$$

con R^2 0.8378 y

$$\Delta J = 46.74 + 16.94PTM - 15.76VT - 1.5PTM^2 + 2.39VT^2 \quad (IV.11)$$

con R^2 0.984. El p-valor del estadístico de Durbin-Watson es >0.05 en los tres casos.

En la ecuación que describe la variable respuesta R_{RB5} no se ha eliminado la interacción doble de la presión a pesar de no constar como efecto significativo en el diagrama de Pareto (Figura IV.16.b) porque su eliminación suponía un elevado descenso de R^2 , y por tanto el modelo podría no resultar adecuado para describir los datos. Esto se debe a que el p-valor de dicha interacción doble es muy próximo a 0.05 (p-valor=0.055), por lo que prácticamente puede considerarse como significativo.

En la Figura IV.17 se muestran los gráficos 3D de las superficies repuesta obtenidas utilizando las ecuaciones IV.9, IV.10 y IV.11 respectivamente, en los intervalos estudiados de PTM y VT.

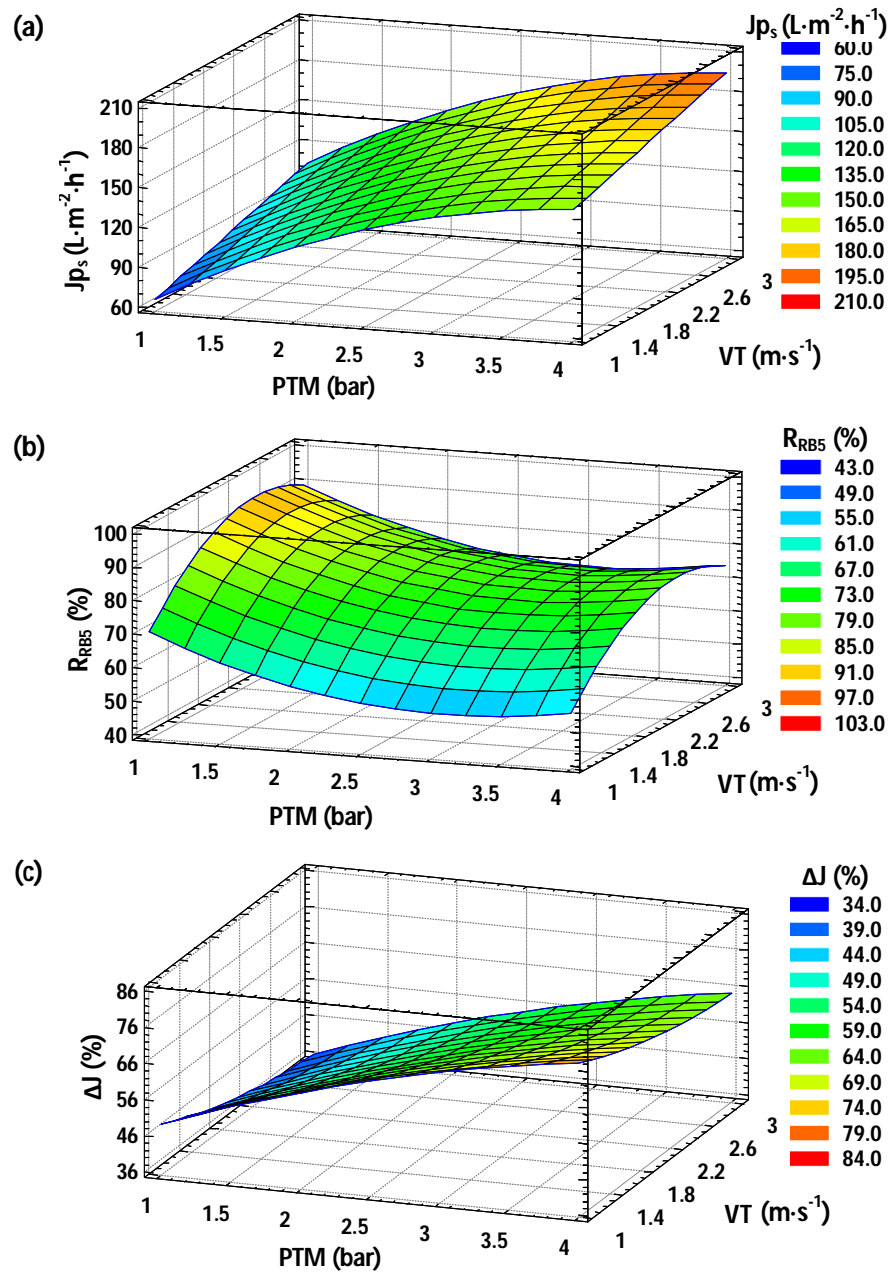


Figura IV.17. Superficie respuesta estimada para (a) Jp_s , (b) R_{RB5} y (c) ΔJ , del análisis de la UF de ES 3 ($500 \text{ mg} \cdot L^{-1}$).

Como en los casos anteriores se observa en la figura que los valores más elevados de J_p , están asociados a valores de PTM elevados y VT cercanas a la máxima, obteniéndose el valor máximo de J_p a 4 bar y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. En cuanto a R_{RB5} , los valores más elevados se obtienen a PTM baja y VT elevada, con el rechazo óptimo a 1 bar y $2.39 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Finalmente, reducción de flux disminuye al minimizar la presión y aumentar la velocidad, obteniéndose a 1 bar y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ el valor óptimo.

Debido a los elevados valores de R^2 que se han obtenido en todos los casos, se puede afirmar que los modelos se ajustan de una manera adecuada a los datos experimentales.

En resumen, tras el análisis de los datos y el estudio estadístico realizado, resulta evidente que las condiciones de operación influyen en gran medida en la eficiencia del proceso, agravando o mejorando el problema del ensuciamiento, la polarización por concentración, la selectividad de la membrana, etc. Por tanto resulta de gran importancia poder seleccionar las condiciones de operación óptimas que conduzcan a la máxima efectividad del proceso en su conjunto.

Puesto que el comportamiento óptimo de la membrana es aquél en el que se genera un mayor flux de permeado a la vez que se obtiene la máxima retención de RB5 y la mínima reducción total de flux (siendo por tanto los fenómenos de ensuciamiento y de polarización por concentración lo menos significativos posible), se ha realizado la optimización de las condiciones de operación teniendo en cuenta estos criterios. La OMR permite establecer las condiciones de operación que simultáneamente maximizan J_p y R_{RB5} y minimizan ΔJ , de manera que se cumplan de la mejor manera posible los óptimos individuales hasta alcanzar un óptimo global.

Los resultados de la optimización se recogen en la Tabla IV.9, en la que se muestran las condiciones de operación óptimas para los tres efluentes, así como los valores de las variables respuesta predichos por los modelos en dicho punto óptimo.

Tabla IV.9. Resultados de la optimización de las condiciones de operación para los distintos efluentes sintéticos (ES 1: 50 mg·L⁻¹, ES 2: 100 mg·L⁻¹, ES 3: 500 mg·L⁻¹).

		ES 1	ES 2	ES 3
Condiciones de operación óptimas	PTM (bar)	2.35	2.15	1.55
	VT (m·s ⁻¹)	3	3	2.98
Predicción variables respuesta punto óptimo	J _p (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	238.53	189.16	132.42
	R _{RB5} (%)	93.67	81.91	81.07
	ΔJ (%)	29.07	39.68	43.67

Se observa en la tabla que en los tres casos la velocidad tangencial óptima se corresponde con la máxima ensayada, mientras que la presión óptima se encuentra en torno a 2 bar. En tales condiciones se obtiene en todos los casos un flux de permeado estacionario superior a 130 L·m⁻²·h⁻¹, así como una elevada retención de colorante (>81%) y una reducción total de flux inferior al 44%.

A la vista de los resultados se ha decidido para los ensayos posteriores fijar la velocidad tangencial a 3 m·s⁻¹ y utilizar PTM entre 1 y 3 bar, desechando la presión de 4 bar por alejarse demasiado de las condiciones óptimas y provocar un mayor ensuciamiento de la membrana y una menor calidad de permeado.

3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES SINTÉTICOS

Tras el análisis del comportamiento de la membrana durante la ultrafiltración de efluentes sintéticos constituidos por un único soluto (RB5) a distintas concentraciones, la siguiente fase de la Tesis se centra en el estudio de la UF de distintos efluentes sintéticos de diversa composición, evaluando la interacción entre los solutos presentes. Las condiciones de operación de los ensayos realizados en esta fase se pueden consultar en la Tabla III.13.

3.1. Ultrafiltración de efluentes sintéticos con RB5 y NaCl

En primer lugar se han utilizado disoluciones acuosas de RB5 y NaCl, fijando la concentración de colorante en $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y variando la concentración de sal para estudiar el efecto de la fuerza iónica de la disolución alimento sobre el comportamiento de la membrana.

3.1.1. Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre J_p

Los resultados de la evolución del flux de permeado con el tiempo para los distintos efluentes sintéticos y las tres presiones ensayadas se han representado en la Figura IV.18. Además de los efluentes sintéticos RB5/NaCl (ES 4, ES 5 y ES 6), se han representado los datos de la ultrafiltración del ES 2, conteniendo únicamente RB5 en la misma cantidad que éstos, para estudiar el efecto de la adición de sal en distintas concentraciones (1 , 2.5 y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl en ES 4, 5 y 6 respectivamente). Por otra parte, los parámetros calculados a partir de los datos de dichos ensayos se recogen en la Tabla IV.10.

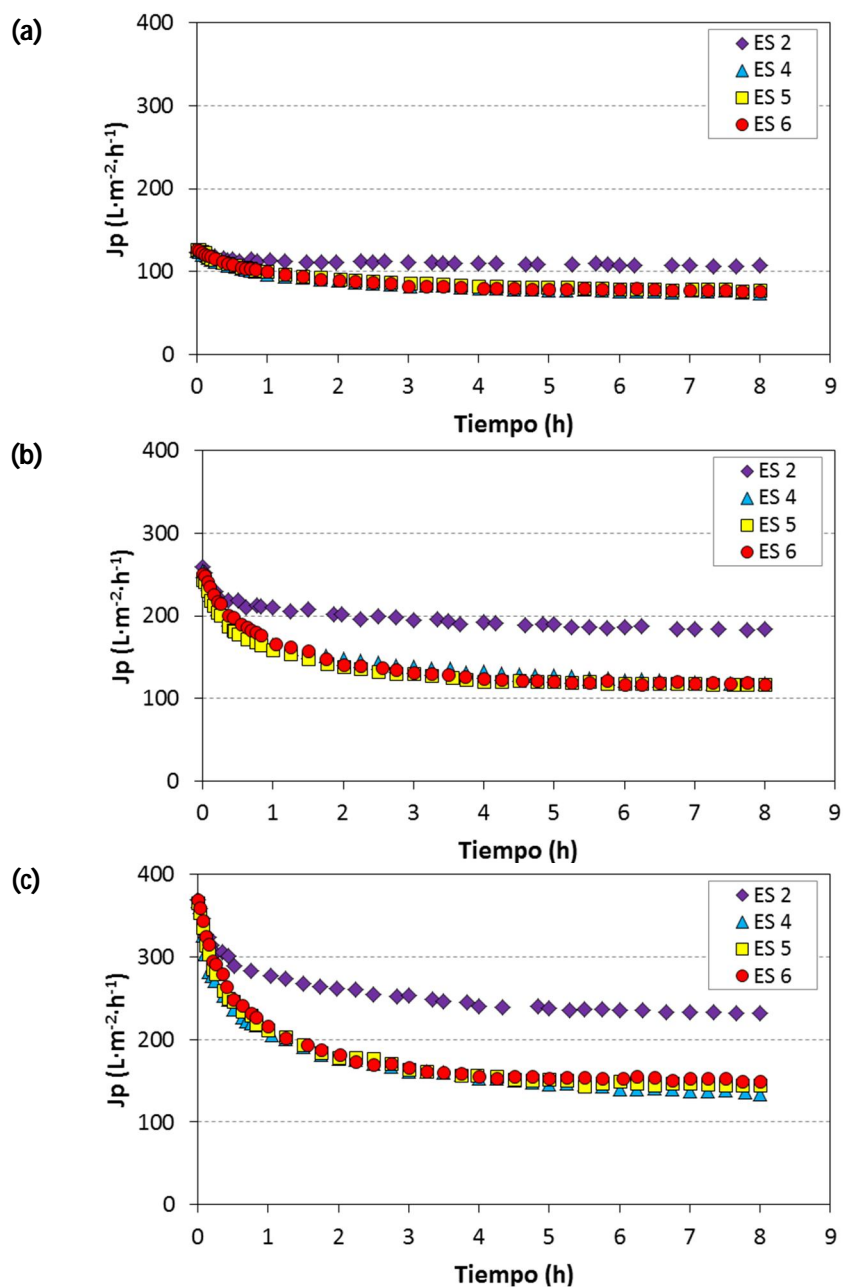


Figura IV.18. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre J_p .
 PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl,
 ES 5: RB5+2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, ES 6: RB5+4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl).

Tabla IV.10. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 2, ES 4, ES 5 y ES 6 a distinta PTM. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 5: RB5+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 6: RB5+4 g·L⁻¹ NaCl).

	[NaCl] (g·L ⁻¹)	PTM (bar)	Parámetro			
			J _{p,med} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 2	0	1	110.52	48.23	26.75	9.06
		2	195.85	115.03	37.55	24.14
		3	252.55	153.02	46.03	31.82
ES 4	1	1	85.07	150.00	46.28	40.83
		2	140.42	203.99	59.36	51.98
		3	168.35	240.74	67.42	57.61
ES 5	2.5	1	87.39	146.56	44.93	40.75
		2	134.05	208.11	58.95	51.85
		3	172.49	240.79	65.05	55.90
ES 6	4	1	86.23	150.84	45.93	42.71
		2	137.87	213.15	58.61	50.73
		3	176.39	242.26	63.44	52.39

Es evidente en la Figura IV.18 que, al igual que durante la UF de las disoluciones de RB5, en todos los experimentos el flux de permeado disminuye a medida que el tiempo avanza, siendo más pronunciado el descenso durante las primeras horas de operación, hasta alcanzar el estado estacionario, a partir del cual permanece prácticamente constante durante el resto del ensayo. Como se ha comentado anteriormente, dicho comportamiento es usual en este

tipo de experimentos, atribuyéndose el rápido descenso de flux durante la primera etapa del proceso al bloqueo de poros, que tiene lugar cuando la membrana se pone inicialmente en contacto con la disolución alimento [1]. Además, el fenómeno de polarización por concentración y la adsorción de partículas en los poros de la membrana o en su superficie externa, formando una capa que aumenta la resistencia a la filtración, son otras de las causas de la disminución de J_p [18,19].

En cuanto al efecto de la adición de sal, se puede apreciar en la Figura IV.18 que el comportamiento de la membrana empeora con la presencia de NaCl en la disolución alimento; se observa que la disminución de J_p es más evidente y por tanto el flux promedio obtenido es mucho menor (Tabla IV.10). En los ensayos llevados a cabo con la disolución de RB5, la mayor parte del descenso de flux tiene lugar en los primeros 30 minutos de operación, mientras que durante la UF de disoluciones de RB5 y NaCl, J_p disminuye significativamente al menos durante una hora y el estado estacionario se alcanza tras un periodo de tiempo mayor, aproximadamente a partir de las 3 o 4 horas desde el inicio del ensayo. Esto conduce a valores del coeficiente de descenso de flux (CDF) y de descenso total de flux (ΔJ) más altos en el caso de las disoluciones que combinan colorante y NaCl. En general, valores más elevados de CDF implican una mayor diferencia respecto al flux al inicio del ensayo, así como un intervalo de tiempo más amplio hasta alcanzar el estado estacionario. Además ΔK , que se relaciona con la irreversibilidad del ensuciamiento producido, es menor en el caso de los ensayos con sólo colorante en el alimento ($\Delta K < 32\%$ para cualquiera de las 3 presiones, mientras que en presencia de NaCl es $> 40\%$). Este hecho se atribuye a que las interacciones entre las moléculas de colorante y la membrana se acentúan debido a la presencia de NaCl. Como se explica más adelante, dichas

interacciones electroestáticas están relacionadas tanto con la carga de los solutos presentes como de la membrana.

Pese a que, como es evidente en la Figura IV.18 la adición de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl a la disolución de RB5 provoca una notable disminución de la densidad de flujo, no se detecta una mayor disminución al aumentar la concentración de sal, puesto que no se observan diferencias significativas entre los resultados obtenidos durante la UF de las distintas disoluciones de RB5/NaCl. Además, para una presión de trabajo constante, los valores de los parámetros calculados (Tabla IV.10) son muy similares y no dependen significativamente de la concentración de sal en el caso de las disoluciones RB5/NaCl.

Por lo que respecta a la presión, como cabe esperar el flux de permeado obtenido es más elevado cuanto mayor es la PTM. Además, en la Figura IV.18 se puede apreciar que, al igual que se ha observado con las disoluciones de RB5, este parámetro influye de forma similar sobre la evolución de J_p con el tiempo para todos los efluentes tratados, observándose un descenso más notable de la densidad de flujo en las primeras etapas del proceso al aumentar la presión. Esto, como se ha comentado previamente, es un indicador de la mayor severidad de los fenómenos de ensuciamiento y una polarización por concentración más acentuada. Todo ello se traduce en un aumento del flux promedio de permeado al aumentar la PTM y a su vez en un incremento de los valores de CDF, ΔJ y ΔK .

El efecto de la presión se observa más claramente en la Figura IV.19, donde se representa la evolución de la densidad de flujo en estado estacionario con la presión de trabajo para los cuatro efluentes. La línea continua indica la tendencia que siguen los datos, mientras que la línea discontinua representa la densidad de flujo obtenida mediante agua desionizada.

En todos los casos se observa un importante descenso de la permeabilidad de los distintos efluentes sintéticos respecto de la obtenida mediante agua desionizada. Este descenso total de flux varía aproximadamente entre 27% y 67% (Tabla IV.10) según la presión aplicada y el tipo de alimento utilizado. Además es evidente que, al igual que se ha observado durante los ensayos con las disoluciones de colorante (Figura IV.6), la tendencia del flux de agua desionizada y la del flux obtenido con las disoluciones alimento es distinta. J_{p_w} aumenta de forma lineal con PTM, mientras que en presencia de RB5 y NaCl, J_{p_s} se desvía de la linealidad. De hecho el aumento de J_{p_s} al variar la presión de 2 a 3 bar es menor que cuando aumenta de 1 a 2 bar. Por tanto las diferencias entre J_{p_s} y J_{p_w} son mayores a presiones más elevadas.

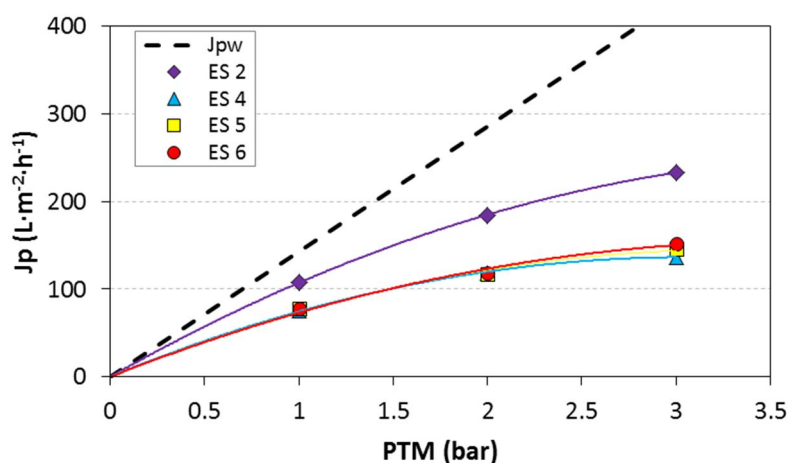


Figura IV.19. Influencia de PTM sobre J_p estacionario para los distintos efluentes. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 5: RB5+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 6: RB5+4 g·L⁻¹ NaCl).

Como se observa en la figura la desviación respecto del comportamiento lineal se acentúa al emplear disoluciones de RB5/NaCl, lo que es señal de los fenómenos más intensos de ensuciamiento y polarización por concentración que tienen lugar en dichos casos, como se ha comentado previamente. Aouni et al.

observaron un comportamiento similar de variación de J_p con PTM durante la ultrafiltración de una disolución de colorante y sal, atribuyendo la desviación de la linealidad a un importante fenómeno de polarización por concentración [20].

3.1.2. Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre el rechazo de solutos

La Figura IV.20 muestra la evolución con el tiempo del rechazo de colorante durante la UF a tres presiones distintas para el alimento conteniendo únicamente RB5 y para las disoluciones de colorante y NaCl.

Además del aumento del rechazo de colorante con el tiempo, que como se ha explicado en el apartado 2.2 está relacionado con el ensuciamiento de la membrana a lo largo del ensayo, resulta evidente que la presencia de sal empeora el rendimiento de la membrana en términos de selectividad, es decir en cuanto a la retención del colorante. En resumen, tanto el flux de permeado como el rechazo de RB5 disminuyen con la adición de NaCl a la disolución alimento. Asimismo se observa que el aumento de la concentración de sal en la disolución ejerce una gran influencia sobre el rechazo de colorante. A cualquiera de las PTM ensayadas, el rechazo de colorante disminuye notablemente al aumentar la fuerza iónica de la disolución. Por ejemplo, a 1 bar, el elevado coeficiente de retención de RB5 observado en el estado estacionario (91.4%) disminuye hasta valores de 45.6%, 18.8% y 13% al añadir 1, 2.5 y 4 g·L⁻¹ de NaCl respectivamente. Tal y como afirman Majewska-Nowak et al. [21], que obtuvieron resultados similares con disoluciones acuosas de colorantes y sales, las sales minerales pueden afectar de manera desfavorable a la eficiencia de los procesos de ultrafiltración debido a las posibles interacciones entre la membrana y las partículas de colorante.

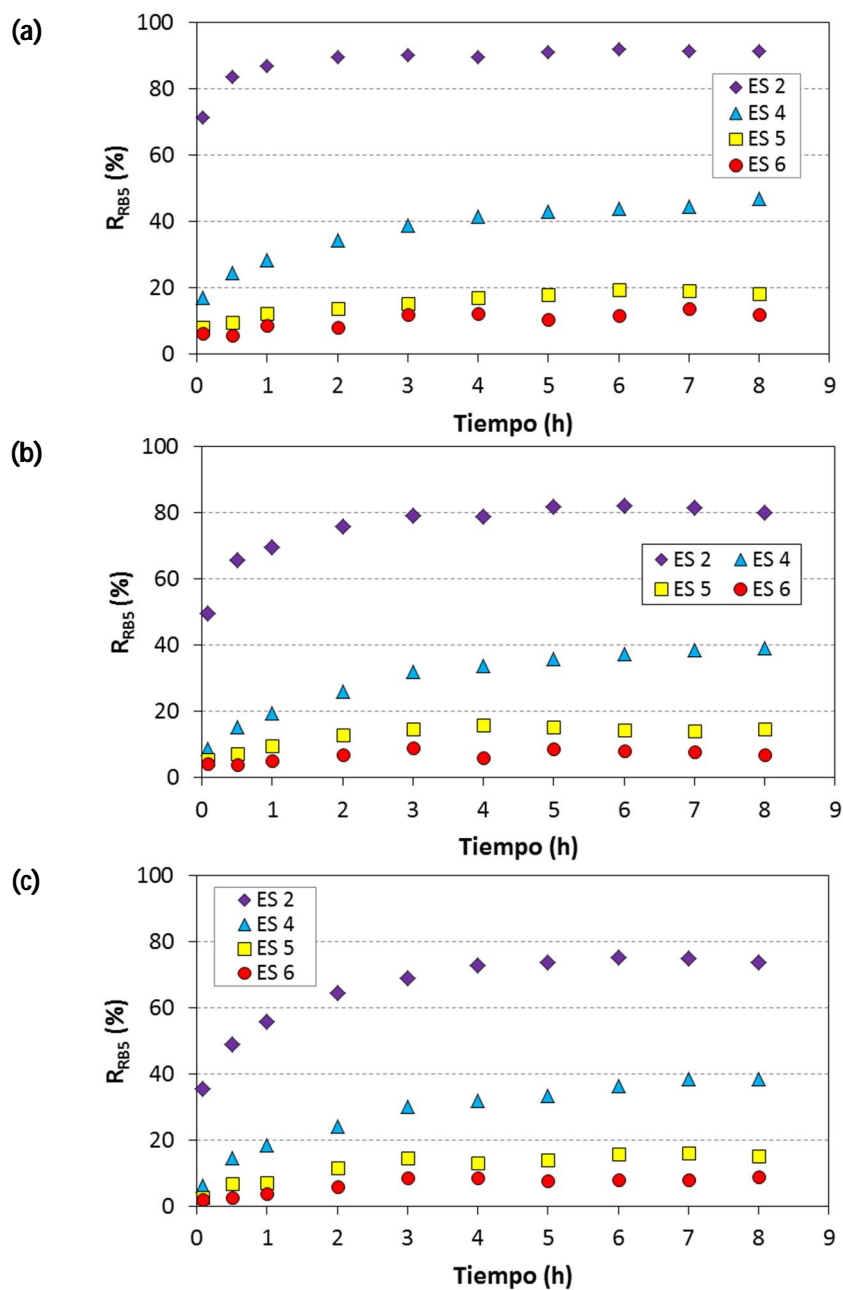


Figura IV.20. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{RB5} . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 5: RB5+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 6: RB5+4 g·L⁻¹ NaCl).

Como ya se ha comentado, durante la UF de la disolución de RB5 (ES 2), la membrana exhibe una inesperada elevada retención de colorante (>70% en condiciones estacionarias). El mecanismo de cribado no es suficiente para explicar dicho fenómeno sino que puede justificarse, además de con la adsorción y el taponamiento de los poros, con las interacciones electroestáticas entre el colorante y la membrana, que favorecen la eficiencia de retención. El material de la membrana es uno de los parámetros que puede afectar a la adsorción de colorante y a la retención en las disoluciones de colorante y sal, puesto que pueden existir interacciones entre los solutos y la membrana [20]. Teniendo en cuenta el punto isoeléctrico de ésta y el pH de los efluentes ES 2, 4, 5 y 6 (ver Tabla III.10), puede afirmarse que la membrana adquiere una carga neta negativa al entrar en contacto con el alimento, ya que aunque el pH de las disoluciones parece disminuir ligeramente al aumentar la concentración de NaCl, éste se encuentra en cualquier caso por encima del punto isoeléctrico. De este modo pueden ocurrir fenómenos de atracción y repulsión entre las especies iónicas presentes en la disolución y la membrana cargada. Además, considerando el pH de las distintas disoluciones y los datos de potencial zeta de la Figura IV.10, cabe esperar que la magnitud de la carga de la membrana disminuya al aumentar la concentración de NaCl. Por ejemplo, al pH del ES 2 (pH 6.5) ζ se encuentra alrededor de -30 mV mientras que al pH de ES 6 (pH 5.73) ζ es aproximadamente -10 mV. Por tanto, es probable que las interacciones electroestáticas de repulsión sean más significativas durante la ultrafiltración de ES 2 (disolución de RB5), puesto que la carga negativa de la membrana es mayor.

Anteriormente se ha comentado que el colorante RB5 se caracteriza por poseer varios grupos funcionales con cargas negativas en disolución acuosa, que serían repelidos por las cargas negativas de la membrana. Este hecho explicaría la elevada retención de colorante observada durante la UF de la disolución en

ausencia de NaCl. Por otra parte, al añadir dicha sal los iones Na^+ podrían tender a adsorberse sobre los puntos activos de la membrana y en consecuencia la carga libre de la membrana disminuiría. En este punto, cuando la carga de la membrana se neutraliza, el rechazo de colorante debería estar gobernado por el efecto estérico, lo que justificaría la disminución del R_{RB5} , siendo más acorde entonces con el tamaño de las moléculas de RB5. Cuanto mayor es la fuerza iónica, mayor será la neutralización de la carga, lo que permite el paso de un mayor número de moléculas a través de la membrana, disminuyendo el coeficiente de rechazo. La disminución de la carga de la membrana al aumentar la concentración de electrolito ya ha sido previamente confirmada en otros estudios [22,23]. Como consecuencia, la menor carga superficial conduce a la disminución de la intensidad de las repulsiones electroestáticas entre los iones y la superficie de la membrana, lo que justifica la menor retención del colorante aniónico. Los resultados obtenidos en relación a la disminución de rechazo de colorante con la adición de sal a la disolución concuerdan con los obtenidos por Majewska-Nowak et al. [24], quienes justificaron dicho fenómeno con la neutralización de la carga de la membrana.

Otra explicación para la menor retención de RB5 con la adición de NaCl podría ser la dispersión más uniforme del colorante en presencia de sal. Tal y como afirman Wang et al. [25], los iones solvatados de la sal se unen a las moléculas cargadas de colorante, dispersándolas uniformemente. De este modo, las partículas de RB5 podrían pasar más fácilmente a través de la membrana aumentando su concentración en el permeado y por tanto disminuyendo el coeficiente de rechazo.

Cabe señalar además que debido al paso de un mayor número de moléculas a través de la membrana en presencia de iones Na^+ es más probable que las partículas se adhieran a las paredes de los poros, lo que conduciría a una

reducción del tamaño de poro efectivo y como consecuencia el paso de disolvente se vería reducido. Esto explicaría el descenso de flux tan acentuado que se observa durante la UF de disoluciones en presencia de NaCl (Figura IV.18).

En cuanto a la influencia de PTM sobre el rechazo de colorante, puede observarse en la Figura IV.20 que un aumento de la presión de trabajo produce una ligera disminución de la retención de RB5. Por ejemplo, en el caso del ES 4 varía de 45.6% a 38.9% y a 38.5% en condiciones estacionarias al variar la presión de 1 a 2 y a 3 bar respectivamente. Esta disminución del rechazo con el aumento de la presión se ha justificado previamente con el mayor transporte de solutos hacia la membrana y la mayor fuerza ejercida sobre las moléculas hacia el interior de la misma, que tiene lugar a presión elevada.

Finalmente, en lo que se refiere al rechazo de NaCl, este parámetro se ha obtenido mediante medidas de conductividad de las corrientes de alimento y permeado puesto que se ha observado que una pequeña cantidad de colorante en disoluciones de NaCl no afecta de manera significativa la medida de conductividad. Por ejemplo, la adición de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RB5 a disoluciones de NaCl de concentración 1, 2.5 y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ aumenta la conductividad en un 4.9%, 1.7% y 0.6% respectivamente, por lo que las medidas de conductividad pueden considerarse adecuadas para determinar la retención de NaCl. En la Figura IV.21 se puede apreciar la evolución con el tiempo de este parámetro durante la ultrafiltración de las distintas disoluciones de RB5/NaCl a las 3 presiones ensayadas. Para mayor claridad de las gráficas de dicha figura, el valor máximo del eje de las Y es 10%.

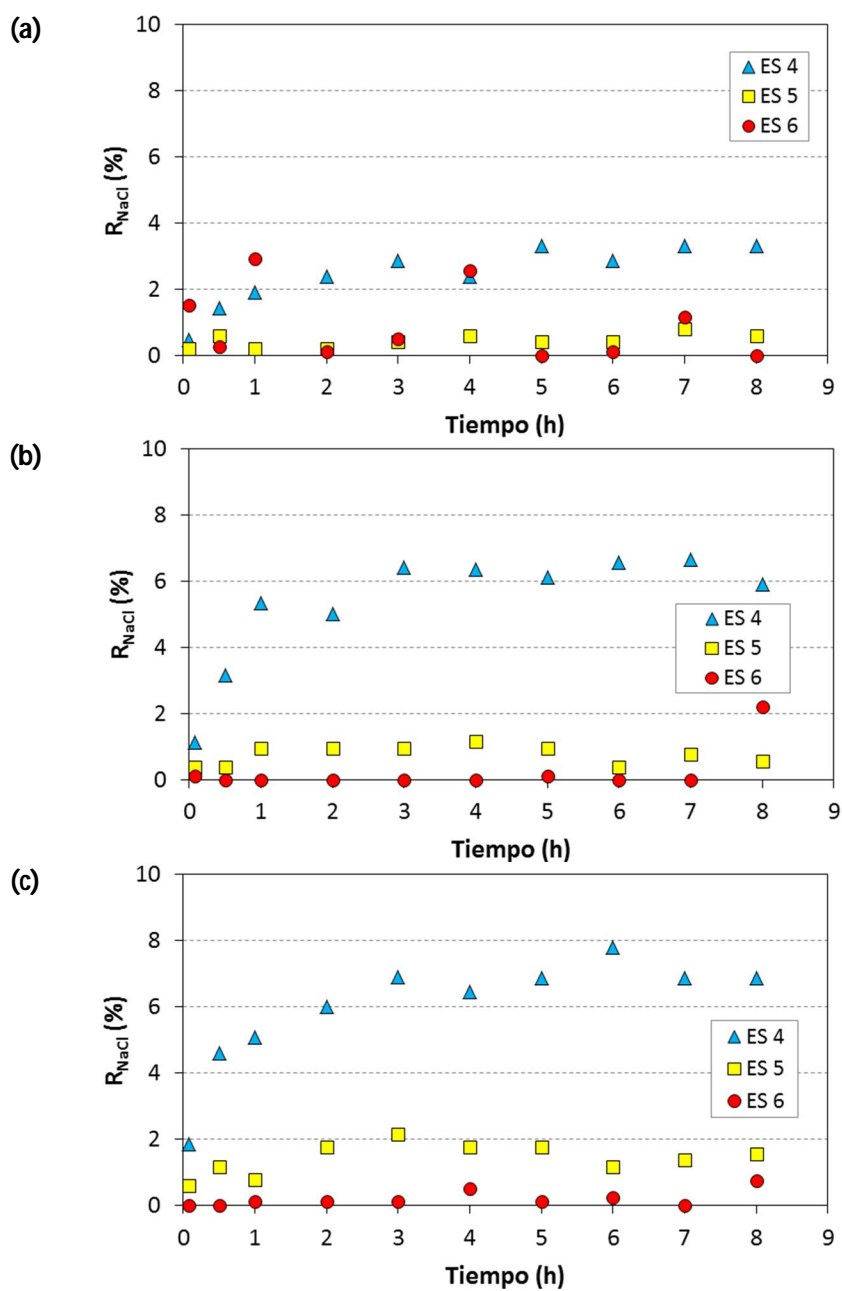


Figura IV.21. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{NaCl} . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 4: RB5+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 5: RB5+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 6: RB5+4 g·L⁻¹ NaCl).

Considerando los datos puede afirmarse que, tal y como era de esperar por el tamaño de los iones en comparación con el umbral de corte molecular, la membrana no retiene el NaCl de manera significativa. De hecho, en todos los casos el rechazo de sal es inferior al 2% durante el ensayo completo, a excepción de los experimentos con ES 4, es decir, con la menor cantidad de NaCl presente, donde el coeficiente de retención alcanza valores de hasta 7% a la mayor presión ensayada. Con el fin de comprender mejor este fenómeno se ha decidido comprobar la retención de sal durante la UF de una disolución conteniendo únicamente NaCl. Se han llevado a cabo dos experimentos adicionales empleando una disolución $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl a la presión más baja y más alta ensayadas (1 y 3 bar), cuyos resultados se muestran en la Figura IV.22.

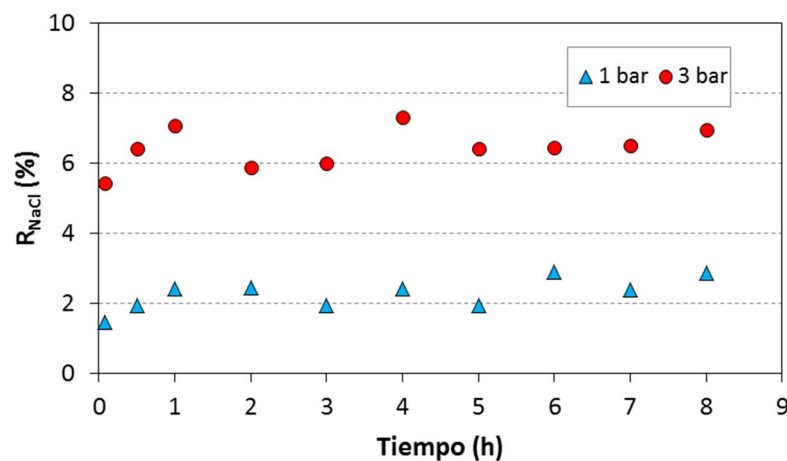


Figura IV.22. Rechazo de NaCl durante la UF de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl a distinta PTM.

En ambos casos la retención de sal es similar a la obtenida en los ensayos con disoluciones conteniendo RB5 y la misma concentración de NaCl (ES 4 en Figura IV.21 a y c), es decir, en torno a 3% y 7% a 1 y 3 bar respectivamente. Varios estudios han detectado retención de sal con membranas de UF a pesar

del elevado MWCO en comparación con el tamaño de los iones [22,23,26]. En estos casos, puesto que el radio de poro de la membrana es muy grande comparado con el radio iónico, la retención de sal no está gobernada por el tamaño sino que el principal mecanismo responsable del fenómeno son las interacciones electroestáticas entre los iones y la superficie y los poros cargados de la membrana. Como afirman He et al. [12] en su artículo estudiando una membrana de UF, el rechazo de sal se debe principalmente al efecto de exclusión de Donnan. El efecto Donnan puede describirse como la tendencia que presentan los grupos cargados a excluir a los iones de la misma carga mientras que dejan pasar libremente los iones de carga opuesta [7]. Por tanto, en el caso del presente estudio, la ligera retención de sal observada podría atribuirse a los efectos electroestáticos entre la membrana y el NaCl.

3.1.3. Análisis de resistencias

Tras los ensayos de UF el ensuciamiento de la membrana se ha analizado de manera más profunda determinando las distintas resistencias que contribuyen al descenso del flux de permeado. La Tabla IV.11 recoge los datos de resistencia total obtenidos en los ensayos con disoluciones simples de RB5 y con disoluciones RB5/NaCl, así como las diferentes resistencias normalizadas que muestran por una parte la contribución porcentual de la resistencia de la membrana y del ensuciamiento a la resistencia total (R_m/R_t y R_f/R_t) y por otra parte la contribución de las resistencias reversible e irreversible a la resistencia del ensuciamiento ($R_{f_{rev}}/R_f$ y $R_{f_{irr}}/R_f$).

Tabla IV.11. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2, ES 4, ES 5 y ES 6 a distinta PTM.

	[NaCl] (g·L ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
ES 2	0	1	3.76	73.25	26.75	72.72	27.28
		2	4.38	62.45	37.55	47.07	52.93
		3	5.21	53.97	46.03	45.28	54.72
ES 4	1	1	5.34	53.72	46.28	19.92	80.08
		2	6.82	40.64	59.36	25.89	74.11
		3	8.86	32.58	67.42	34.33	65.67
ES 5	2.5	1	5.17	55.07	44.93	15.67	84.33
		2	6.91	41.05	58.95	25.02	74.98
		3	8.35	34.95	65.05	31.90	68.10
ES 6	4	1	5.22	54.07	45.93	12.25	87.75
		2	6.80	41.39	58.61	27.30	72.70
		3	8.01	36.56	63.44	36.57	63.43

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Teniendo en cuenta los valores de la tabla se puede observar que en gran parte de los casos la resistencia normalizada Rf está por encima del 50%, es decir, la contribución de la resistencia del ensuciamiento a la total es más importante que la contribución de la resistencia intrínseca de la membrana, Rm. En otros casos, excepto en los ensayos con ES 2 a 1 y 2 bar, la Rf normalizada es superior al 45%, por lo que resulta comparable con la

contribución de R_m . Por tanto, el fenómeno de ensuciamiento puede considerarse significativo en la mayoría de los casos.

Por otra parte cabe destacar que los valores de resistencia total aumentan con la presencia de NaCl en la disolución alimento. Por ejemplo, R_t varía entre $3.76 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $5.21 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ para los ensayos con RB5 (ES 2) y entre $5.17 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $8.86 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ cuando se emplean disoluciones de RB5/NaCl, según la PTM y el contenido de sal. Esto puede atribuirse a valores más altos de resistencia de ensuciamiento, puesto que R_m es muy similar en todos los experimentos. El aumento de R_t justifica el pronunciado descenso de J_p obtenido durante los experimentos con presencia de NaCl (Figura IV.18), puesto que un aumento en la resistencia total implica un mayor impedimento al paso de disolvente a través de la membrana, lo que conduce a un mayor descenso de flux. Por tanto, las afirmaciones anteriores relacionadas con la mayor tendencia al ensuciamiento en presencia de sal se confirman.

En cuanto a la influencia de PTM, R_t aumenta con la presión debido al efecto más severo del ensuciamiento al aumentar dicho parámetro, comentado anteriormente. Por otra parte, a partir de los valores de la tabla se puede deducir que, en general, el fenómeno de ensuciamiento irreversible tiene mayor importancia respecto al reversible, puesto que la contribución de $R_{f_{irr}}$ a la resistencia del ensuciamiento es superior. Esto implica que en este caso el ensuciamiento no puede ser eliminado por métodos físicos y por tanto son necesarios los métodos químicos para eliminarlo. Además es evidente en la Tabla IV.11 que la adición de sal provoca una notable reducción en la resistencia reversible. En concreto, a 1 bar la $R_{f_{rev}}$ contribuye por encima del 70% al total de la resistencia del ensuciamiento cuando se utiliza la disolución que contiene sólo RB5 (ES 2), mientras que, a la misma presión, dicha contribución se encuentra entre el 20% y el 12% al añadir NaCl. Este fenómeno

podría ser la consecuencia de una mayor cantidad de partículas de colorante adsorbidas en los poros de la membrana en presencia de NaCl, aumentando el ensuciamiento irreversible. Además, en términos generales, la contribución de $R_{f_{irr}}$ a R_f parece aumentar ligeramente con el aumento de la concentración de sal, lo que sugiere que cuanto mayor es la concentración de NaCl, mayor es la tendencia de las partículas de colorante a adsorberse firmemente en la membrana, bloqueando los poros y causando ensuciamiento irreversible.

Por lo que respecta a la influencia de la PTM, es evidente que en el caso del ES 2 la contribución de la resistencia reversible disminuye con la presión de operación. Es sabido que un aumento de PTM favorece la convección de partículas hacia la membrana y su compresión contra ésta [27]. Este efecto puede prevalecer sobre la posible repulsión electrostática existente entre el RB5 y la membrana que dificulta el paso del colorante a través de ella. De este modo las partículas se ven forzadas a penetrar en la estructura de la membrana, depositándose en las paredes de los poros y causando un mayor ensuciamiento irreversible. Sin embargo, en el caso de los efluentes con contenido de NaCl se observa un patrón diferente de variación de la contribución de $R_{f_{rev}}$ con PTM. En estos casos, la importancia de $R_{f_{rev}}$ aumenta con la presión, lo que implica que el observado aumento de R_f con la presión se debe principalmente al aumento de la resistencia que surge de la polarización por concentración y de la formación de la torta. De manera similar, Acero et al. [8] observaron un crecimiento de la resistencia de ensuciamiento reversible con la presión, atribuyéndolo a la mayor compactación de la torta bajo una presión más elevada.

En resumen, tras el análisis de los datos obtenidos se puede afirmar que la tendencia de la membrana al ensuciamiento es mayor cuando el colorante se

halla junto al NaCl en la disolución alimento y dicho ensuciamiento tiene carácter mayormente irreversible.

3.2. UF de efluentes sintéticos con CMC

Puesto que la presencia de materia orgánica como la CMC es característica de los efluentes textiles, el siguiente paso a seguir es la evaluación del comportamiento de la membrana ante este tipo de compuesto. Para ello se han preparado disoluciones de distinta concentración de CMC, en concreto 150, 300 y 450 mg·L⁻¹, denominadas ES 7, 8 y 9 respectivamente.

3.2.1. Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre J_p

La Figura IV.23 presenta la evolución del flux de permeado con el tiempo durante los ensayos llevados a cabo con los efluentes sintéticos de distinta concentración de CMC, a las tres presiones ensayadas. Asimismo, los parámetros calculados a partir de los datos de dichos ensayos se recogen en la Tabla IV.12.

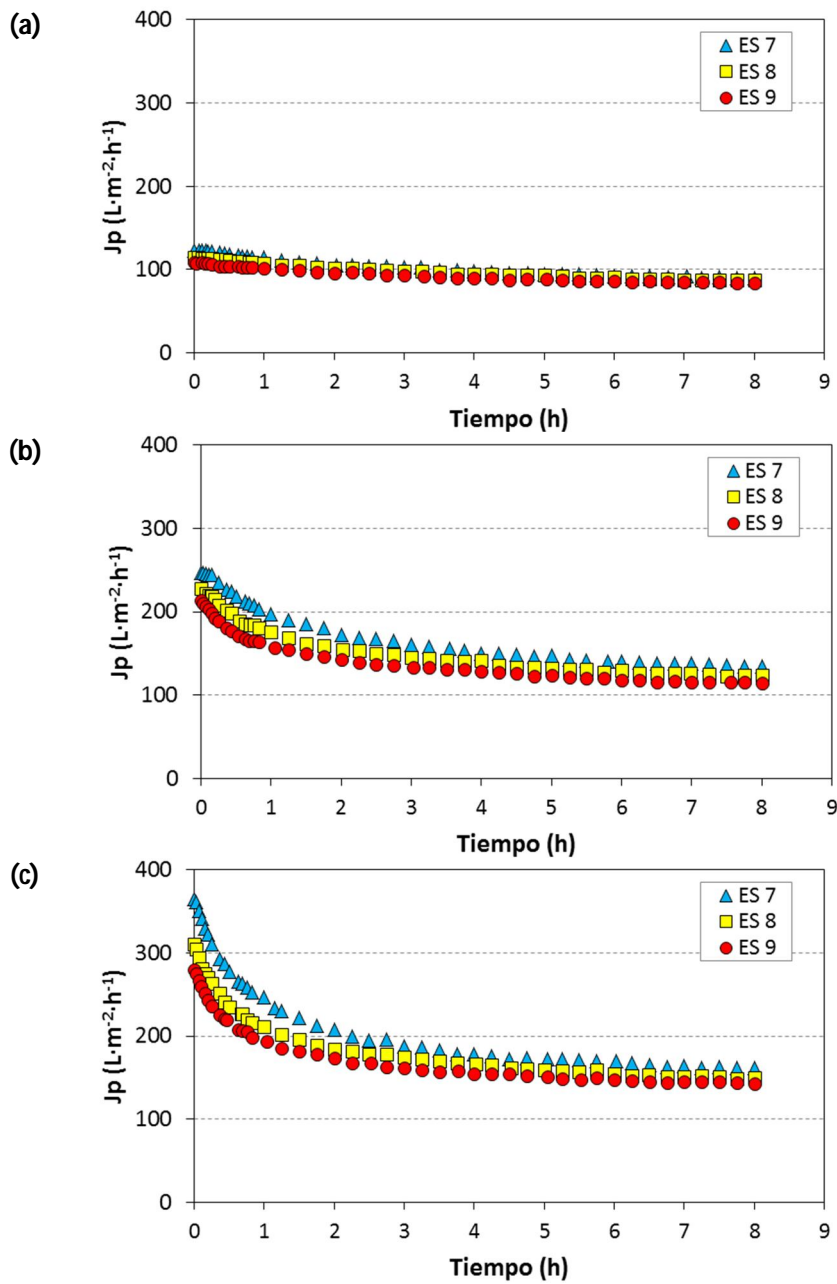


Figura IV.23. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre J_p .

PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 7: $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC,

ES 8: $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 9: $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC).

Tabla IV.12. *Parámetros obtenidos durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM.*

		Parámetro				
[CMC] (mg·L ⁻¹)	PTM (bar)	Jp _{med} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)	
ES 7	150	1	100.62	90.42	36.08	35.95
		2	162.07	169.30	53.29	52.90
		3	195.75	218.20	62.66	61.83
ES 8	300	1	96.72	74.49	38.01	37.54
		2	146.47	171.72	58.06	56.62
		3	176.93	198.53	64.61	61.80
ES 9	450	1	92.12	73.67	41.13	40.45
		2	134.85	174.14	59.47	57.52
		3	165.58	188.87	67.33	63.84

Al igual que durante la UF de efluentes sintéticos anteriormente estudiados, se observa la disminución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo, característica de este tipo de ensayos, cada vez más acentuada al aumentar la presión de operación. La disminución inicial se atribuye, como en casos anteriores, al taponamiento de los poros. Aunque inferior, el tamaño de la CMC puede considerarse comparable al MWCO de la membrana (90 kDa frente a 150 kDa), lo que favorece un rápido bloqueo de los poros al inicio del experimento. De este modo se impide el paso de las partículas de CMC que se acumulan en la superficie, comenzando rápidamente la formación de la torta. Además, los polisacáridos, como la CMC, son conocidos por sus propiedades gelificantes y espesantes, por lo que es probable que se forme una capa gel sobre

la superficie de la membrana debido a la acumulación y compactación de las moléculas de CMC, lo que supone una resistencia adicional al proceso de UF [28]. En varios estudios se ha sugerido que los polisacáridos ensucian las membranas principalmente mediante bloqueo de poros y formación de capa gel [29,30].

En cuanto a la influencia de la concentración de CMC en el alimento sobre el flux de permeado, pese a que al comienzo del proceso pueden observarse ciertas diferencias, especialmente a la presión más elevada (Figura IV.23.c), a medida que avanza el experimento las diferencias son menos evidentes obteniéndose para una misma presión valores similares de J_p en el estado estacionario. Al aumentar la concentración de solutos, se produce un mayor flujo convectivo de partículas hacia la superficie de la membrana, aumentando también la velocidad de deposición de éstas. Por tanto, cuanto mayor es la concentración del alimento, más rápidamente se obstruyen los poros [31], siendo mayor la disminución de flux. De hecho, ya en el instante inicial el flux de permeado obtenido durante la ultrafiltración de ES 7 a 3 bar (Figura IV.23.c) es un 84% del flux de agua desionizada ($J_p/J_{p_w}=0.84$), mientras que el obtenido en el ensayo con ES 9 a la misma presión es un 63% del flux de agua desionizada, lo que indica un taponamiento más rápido de los poros de la membrana en el caso del efluente de mayor concentración. Debido al gran tamaño de la molécula de CMC, la estructura interna de la membrana se taponará fácilmente, comenzando a formarse una capa de moléculas o torta en la superficie, que impide el paso de otras partículas a través de la membrana. La menor influencia de la concentración de CMC a medida que transcurre el tiempo puede relacionarse con el importante papel que juega dicha torta en el proceso de separación una vez ha comenzado su formación.

Por su parte, el aumento de la presión, como en los casos estudiados anteriormente, implica un aumento del flux (mayores valores de $J_{p_{med}}$) pero a

costa de producir a su vez un mayor ensuciamiento y por tanto una reducción de flux más acentuada, lo que se refleja en la forma de las curvas de la Figura IV.23 y en los valores más elevados de CDF y ΔJ de la Tabla IV.12. Además la irreversibilidad del ensuciamiento aumenta con la presión, como se puede comprobar con el aumento de los valores de ΔK , debido probablemente al mayor ensuciamiento interno, irreversible, provocado por el incremento de la presión. Sin embargo, la concentración de CMC, tal y como se ha comentado, en términos generales no supone una variación muy significativa del flux de permeado, lo que se refleja en la similitud de los valores de CDF, ΔJ y ΔK para los distintos ES a una misma presión.

3.2.2. Efecto de la PTM y la concentración sobre el rechazo de materia orgánica

En la Tabla IV.13 se muestra el porcentaje de eliminación de materia orgánica obtenido durante la UF de ES 7, 8 y 9 a las tres presiones ensayadas, determinado a partir de medidas de DQO en la corriente de alimento y permeado.

Tabla IV.13. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM (ES 7: $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 8: $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 9: $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC).

PTM (bar)	R_{org} (%)		
	ES 7	ES 8	ES 9
1	97.40	97.84	99.10
2	97.41	98.74	99.10
3	98.07	98.72	99.10

Como se puede observar, la membrana rechaza la CMC prácticamente en su totalidad, con porcentajes de eliminación superiores al 97%, lo que supone resultados muy satisfactorios en cuanto a la eliminación de materia orgánica. Esto confirma la idoneidad de las membranas de UF para la separación de macromoléculas, como es el caso de polisacáridos como la CMC.

Es destacable además que pese a que las diferencias entre los distintos R_{org} no son muy significativas, los mayores valores de rechazo se obtienen a la mayor concentración de CMC y la presión más elevada. Aumentar la concentración puede favorecer la formación de agregados y la formación de una capa gel más gruesa y compacta que actúa como una membrana secundaria, impidiendo el paso de las moléculas de soluto a través de la membrana y por tanto favoreciendo la selectividad. Un efecto similar tiene lugar con el aumento de la presión, cuya principal consecuencia es la mayor cantidad de partículas que se aproximan a la superficie de la membrana, acumulándose y aumentando por tanto el grosor de la capa gel [28]. Además el incremento de la presión conduce a una capa de solutos más compacta, lo que supone un mayor impedimento para el paso de partículas. Del mismo modo, Wu et al. [4] obtuvieron una mayor reducción de DQO al aumentar la presión de trabajo durante la ultrafiltración de efluentes de la industria del aceite de palma para la recuperación de proteínas y carbohidratos. Según los autores, la retención de dichos compuestos está influenciada por la obstrucción de los poros y la existencia de una capa de contaminantes, que se acentúa a mayor presión; por tanto, al igual que estos autores, se puede concluir que la mayor retención de solutos a presiones más altas se explica por la mayor compresión de los depósitos formados sobre la membrana.

3.2.3. Análisis de resistencias

En la Tabla IV.14 se presentan los resultados relacionados con el análisis de resistencias realizado durante la UF de los efluentes con distinta concentración de CMC a las tres presiones ensayadas.

Tabla IV.14. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 7, ES 8 y ES 9 a distinta PTM.

	[CMC] (mg·L ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
ES 7	150	1	4.49	63.92	36.08	0.55	99.45
		2	5.97	46.71	53.29	1.55	98.45
		3	7.48	37.34	62.66	3.48	96.52
ES 8	300	1	4.63	61.99	38.01	1.99	98.01
		2	6.51	41.94	58.06	5.71	94.29
		3	8.07	35.39	64.61	11.37	88.63
ES 9	450	1	4.63	60.57	42.32	2.80	97.20
		2	6.51	43.71	64.15	7.75	92.25
		3	8.07	33.98	70.05	14.35	85.65

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Como en casos anteriores se observa un aumento de Rf al aumentar la PTM, variando entre $4.49 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $8.07 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ según el ES y la presión de operación. Puesto que la resistencia de la membrana se mantiene constante, este comportamiento se atribuye al mayor ensuciamiento al que se somete la membrana en tales condiciones y por tanto al aumento de Rf con la presión. El ensuciamiento puede considerarse significativo para PTM de 2 y 3 bar, puesto

que en dichas condiciones la contribución de la resistencia del ensuciamiento a la total es superior a la contribución de la resistencia de la membrana.

Cabe destacar que en este caso prácticamente la totalidad del ensuciamiento de la membrana es de carácter irreversible y por tanto irre recuperable sin proceder a la limpieza química de la misma. Observando la Tabla IV.14, en ningún caso la proporción de ensuciamiento reversible supera el 15%. Los polisacáridos, como es el caso de la CMC, son en muchos casos responsables del ensuciamiento irreversible de las membranas. Por ejemplo, diversos autores investigando el tratamiento de aguas superficiales mediante tecnologías de membrana [29,32,33] han concluido que la materia orgánica natural (NOM), presente en dicho tipo de aguas y constituida por un conjunto de moléculas derivadas de las plantas, algas y otros microorganismos [34], es el principal causante del ensuciamiento de las membranas. En concreto, la fracción de NOM que produce un ensuciamiento irreversible de las mismas son los compuestos tipo polisacárido (quitina, carbohidratos, celulosa, etc.). Dichos resultados concuerdan con el elevado porcentaje de ensuciamiento irreversible observado en el presente trabajo durante la ultrafiltración de disoluciones de CMC, que como se ha comentado previamente es un polisacárido de carácter hidrofílico con buenas propiedades para formar películas y con un comportamiento adhesivo.

3.3. UF de efluentes sintéticos con RB5 y CMC

Una vez estudiado el comportamiento de la membrana mediante disoluciones de CMC como representante de la materia orgánica presente en los efluentes textiles, se ha procedido a evaluar su comportamiento mediante disoluciones en las que se combina el colorante con CMC. Para ello se han

preparado efluentes sintéticos a una concentración fija de RB5 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y diferentes concentraciones de CMC (150 , 300 y $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), denominados ES 10, 11 y 12 respectivamente.

3.3.1. Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre J_p

Los resultados de la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los distintos efluentes sintéticos y las tres presiones ensayadas se representan en la Figura IV.24. Además de los efluentes sintéticos RB5/CMC (ES 10, 11 y 12), se han representado los datos de la ultrafiltración del ES 2, conteniendo únicamente RB5 en la misma cantidad que éstos, para estudiar el efecto de la adición de CMC en distintas concentraciones. Por otra parte, los parámetros calculados a partir de los datos de dichos ensayos se recogen en la Tabla IV.15.

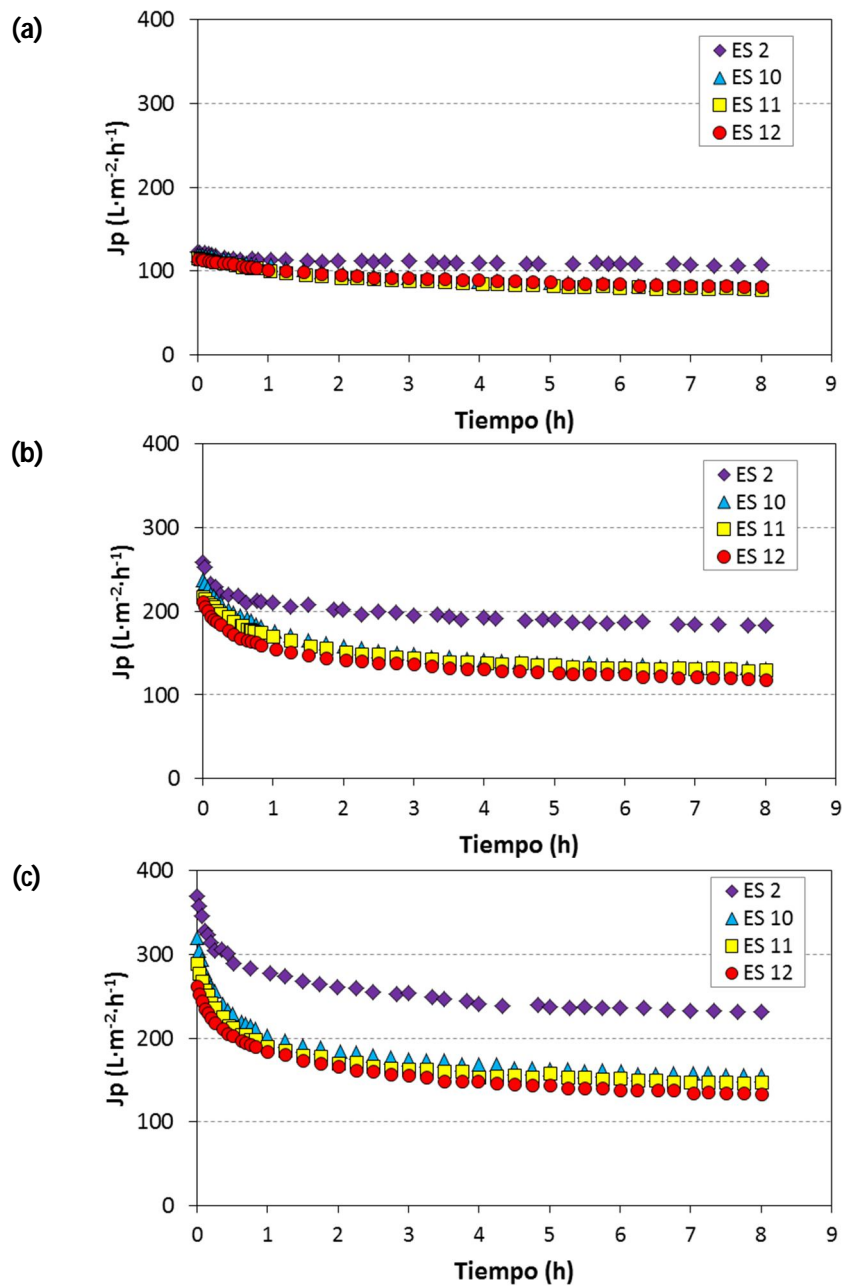


Figura IV.24. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre J_p .
 PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L⁻¹ CMC,
 ES 11: RB5+300 mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L⁻¹ CMC).

Como se puede ver en la figura anterior, pese a que la tendencia característica de J_p a disminuir con el tiempo es la misma en todos los casos, existen notables diferencias entre la disolución simple de RB5 (ES 2) y las disoluciones compuestas por RB5 y CMC. Ya desde el instante inicial del experimento las diferencias entre los distintos ES son evidentes, obteniéndose un menor flux inicial en el caso de efluentes con contenido de CMC, que disminuye a medida que aumenta la concentración de este compuesto. Por ejemplo a 3 bar, comparando con los valores de flux de agua desionizada previos al ensayo, el valor de J_p inicial es un 86% del correspondiente al flux de agua en el caso del ES 2, mientras que para ES 10, 11 y 12 el J_p inicial es un 73%, 67% y 60% del correspondiente al flux del agua respectivamente. Esto implica, tal y como se ha comentado en el apartado 3.2.1 para las disoluciones simples de CMC, que debido al tamaño de las moléculas de CMC, inferior pero comparable al MWCO de la membrana, al penetrar en la estructura interna y adsorberse en los poros se produce un rápido descenso del tamaño efectivo de los mismos, lo que supone un marcado descenso inicial de la densidad de flujo. Del mismo modo, Van der Bruggen et al. [35] observaron una elevada disminución inmediata del flux inicial de permeado durante la ultrafiltración de efluentes de procesos de acabados textiles, atribuyéndolo también a la adsorción de ciertos componentes en los poros de la membrana y a la consiguiente obstrucción de los mismos.

Al igual que ocurría durante en los ensayos con disoluciones de CMC, las diferencias entre la densidad de flujo de permeado para las distintas concentraciones de CMC son más pronunciadas al inicio del experimento y a medida que transcurre el tiempo y tiene lugar la formación de la capa gel, ésta controla el proceso y las diferencias son menos significativas.

Como en todos los casos anteriores, el aumento de presión supone un mayor flux de permeado pero acompañado de un mayor ensuciamiento de la

membrana, lo que conduce a mayores valores de $J_{p_{med}}$ pero también a valores más elevados de CDF y ΔJ , además del incremento del ensuciamiento interno y por tanto irreversible, reflejado en un aumento de ΔK , es decir una pérdida más marcada de la permeabilidad de la membrana (ver Tabla IV.15).

Tabla IV.15. *Parámetros obtenidos durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM.*

	[CMC] (mg·L ⁻¹)	PTM (bar)	Parámetro			
			$J_{p_{med}}$ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 2	0	1	110.52	48.23	26.75	9.06
		2	195.85	115.03	37.55	24.14
		3	252.55	153.02	46.03	31.82
ES 10	150	1	91.83	113.30	44.39	39.10
		2	150.67	171.00	56.09	53.76
		3	178.63	198.65	64.29	60.81
ES 11	300	1	88.57	111.00	46.32	40.83
		2	146.30	153.67	53.92	50.96
		3	166.89	192.05	65.83	61.54
ES 12	450	1	91.30	96.63	44.40	36.10
		2	136.32	162.18	59.04	56.14
		3	156.85	181.82	69.12	65.26

El comportamiento observado durante la UF de las disoluciones de RB5/CMC es muy similar al de las disoluciones simples de CMC (apartado

3.2.1), habiéndose obtenido gráficas de evolución de J_p parecidas (comparar con Figura IV.23) y valores de parámetros similares (comparar con Tabla IV.12). Esto puede justificarse mediante la formación de la capa gel que podría tener lugar en ambos casos por la acumulación de las partículas de CMC, que una vez formada controla el proceso y por tanto, para una misma presión y concentración de CMC el comportamiento es similar tanto en presencia como en ausencia de colorante. Aun así, se puede apreciar que $J_{p_{med}}$ es ligeramente inferior en el caso de las disoluciones RB5/CMC y también se obtienen valores de ΔJ algo superiores. Estas pequeñas diferencias se atribuyen a la presencia de colorante. Las partículas de RB5 pueden adsorberse sobre la capa de CMC, en los poros de ésta, disminuyendo la porosidad de la torta, contribuyendo a la compactación de la misma y por tanto aumentando la resistencia al flujo y disminuyendo J_p . Según Wang et al. [36] existe una estrecha relación entre el flux en el estado pseudo-estacionario y la estructura de la capa gel de modo que cuanto más porosa y suelta sea dicha estructura, mayor es el flux estacionario. Por ello, en los efluentes sintéticos con RB5 y CMC, al coexistir solutos de distintos tamaños la torta que se forma sobre la membrana es más compacta, lo que explica el flux de permeado ligeramente inferior obtenido al emplear dichas disoluciones en comparación con las disoluciones simples de CMC. Por otra parte, algunas partículas de colorante pueden incluso haber atravesado la torta formada, alcanzado la estructura interna de la membrana y aumentando ligeramente el ensuciamiento al adsorberse en los poros, lo que justificaría el ligero aumento de la reducción de flux (ΔJ) al comparar la ultrafiltración de disoluciones de CMC y de RB5/CMC.

Es bien sabido que cuando el alimento está formado por distintos solutos las interacciones entre especies contaminantes junto con las interacciones membrana-contaminante afectan significativamente al comportamiento de la

membrana. De este modo, aunque las interacciones específicas entre la superficie de la membrana y los contaminantes puedan controlar el proceso durante las primeras etapas de la ultrafiltración, las interacciones entre contaminantes también pueden jugar un papel importante [30]. Por ejemplo, en el presente caso el descenso pronunciado observado durante los primeros minutos se atribuye, como se ha comentado previamente, a la adsorción de solutos en la superficie y los poros de la membrana y al rápido taponamiento de éstos, junto con el fenómeno de polarización por concentración, es decir, a las interacciones membrana-soluto. Posteriormente, el descenso más gradual de la densidad de flujo se asocia al desarrollo de la capa de polarización y la formación de la capa gel a consecuencia de la deposición y acumulación de solutos [37,38]. Con la formación y desarrollo de la capa gel es necesario considerar también las interacciones soluto-soluto, que pueden ejercer un rol significativo en el proceso de ultrafiltración. En particular se deben señalar las posibles interacciones existentes en el caso de sistemas colorante-polisacárido, puesto que diversos polisacáridos han sido estudiados previamente como adsorbentes de colorantes [39,40]. Por tanto es probable que las moléculas de RB5 se adsorban en la capa formada por las partículas del polisacárido CMC. La distinción de varias etapas en la evolución del flux de permeado es común en la literatura consultada y los resultados obtenidos son consistentes con estudios previos relacionados con ensuciamiento orgánico. Por ejemplo Wang et al. [36] observaron distintas fases durante la ultrafiltración de efluentes con varios compuestos orgánicos, atribuyendo el acentuado descenso inicial de la densidad de flujo a las interacciones membrana-soluto y el flux más estable en fases posteriores a las interacciones soluto-soluto.

Diversos autores han demostrado que el comportamiento observado en sistemas multi-componente puede diferir significativamente del ensuciamiento

producido por cada uno de los componentes individuales [41–43]. Hasta el momento en el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de la membrana ante disoluciones simples de RB5 y de CMC y ante disoluciones que combinan ambos componentes. Con el fin de comprobar si el ensuciamiento producido durante los ensayos con efluentes sintéticos de RB5/CMC equivale al que cabría esperar a partir del ensuciamiento producido individualmente por RB5 y CMC se ha determinado la evolución de la resistencia del ensuciamiento (R_f) a lo largo de los ensayos de UF tanto de las disoluciones de un único soluto como de las de dos solutos. R_f se puede calcular a cada instante determinando R_t a partir de la ecuación del modelo de resistencias en serie (ecuación III.13) y sustrayendo el valor de R_m .

Los resultados obtenidos concuerdan con las conclusiones de los estudios previamente indicados, puesto que el comportamiento observado durante los ensayos con disoluciones de RB5/CMC difiere del comportamiento teórico esperado de la suma de los componentes individuales. Como ejemplo ilustrativo de tales resultados se toman los datos del ensayo de UF a 3 bar y concentración $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RB5 y $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CMC. En la Figura IV.25 se muestra la evolución de la resistencia del ensuciamiento (R_f) obtenida durante los ensayos con distintos efluentes sintéticos, conteniendo sólo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 (ES 2), sólo $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CMC (ES 8) y la combinación de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 y $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC (ES 11). También se presenta la R_f resultante de sumar a cada instante la resistencia obtenida durante la UF de RB5 más la obtenida durante la UF de CMC (Suma ES 2 y ES 8). De esta manera se pueden comparar las diferencias entre la R_f del efluente que combina ambos componentes (ES 11) y la R_f teórica calculada como la suma de las R_f de cada componente individual.

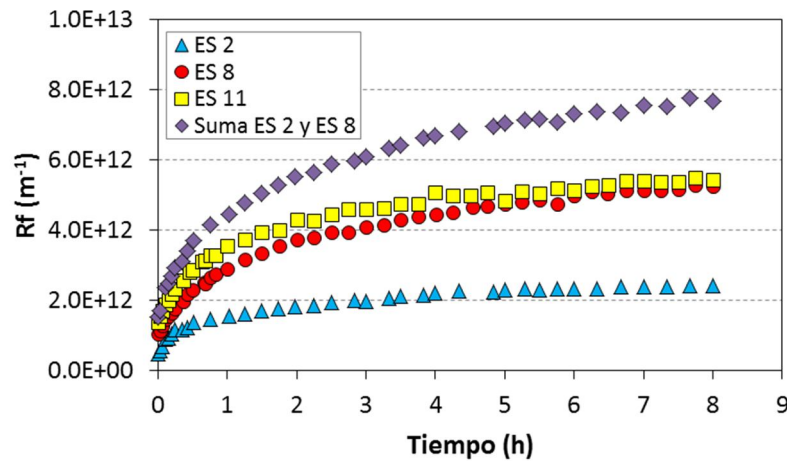


Figura IV.25. Rf durante la UF de ES 2, 8 y 11 comparada con la suma de la contribución individual de los contaminantes. (ES 2: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5, ES 8: $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 11: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 + $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC).

Como se puede comprobar, la resistencia calculada sumando a cada instante la Rf correspondiente a la disolución de RB5 (ES 2) y a la disolución de CMC (ES 8), denominada "Suma ES 2 y ES 8" en la gráfica, es mucho mayor que la Rf obtenida durante la UF de la disolución de RB5/CMC (ES 11). Es decir, que el ensuciamiento producido por el efluente sintético de RB5/CMC no equivale a la suma de los ensuciamientos individuales producidos por RB5 y CMC por separado. Esto es debido a que durante la UF de disoluciones que combinan distintas sustancias los mecanismos de ensuciamiento individuales pueden verse influenciados mutuamente. Por ejemplo mientras que en los ensayos con RB5, como se ha visto en el apartado 2.1, el colorante puede penetrar fácilmente en la membrana debido a su pequeño tamaño aumentando así gradualmente la resistencia del ensuciamiento, en presencia de CMC, que forma una torta que impide el paso de las moléculas de RB5 al interior de la membrana y por tanto su adsorción en las paredes de los poros, la Rf que aporta el colorante es prácticamente despreciable. Por tanto se puede concluir que, tal y como afirman

Contreras et al. [44], el ensuciamiento combinado no se puede predecir a partir del ensuciamiento producido por los contaminantes individuales.

Por último, volviendo a la Tabla IV.15, cabe destacar que comparando los parámetros obtenidos durante la UF de la disolución de RB5 con los de las disoluciones de RB5/CMC resulta evidente la disminución de la eficiencia del proceso en cuanto a productividad y ensuciamiento de la membrana al añadir materia orgánica a la disolución alimento, ya observada previamente en la Figura IV.24. Mientras el máximo flux promedio de permeado obtenido en el ensayo con ES 2 es aproximadamente $253 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, en presencia de CMC el $J_{p_{\text{med}}}$ no supera en ningún caso los $180 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Por otra parte, en el caso del ensayo con ES 2, el CDF varía aproximadamente entre 48 y 153 y ΔJ varía entre 27% y 46%, mientras que estos parámetros se encuentran en un rango aproximado de 96-199 y 44%-69%, respectivamente, al emplear disoluciones de RB5 y CMC, lo que confirma el mayor ensuciamiento producido en presencia de CMC. También la reducción de la permeabilidad tras la ultrafiltración es mucho mayor en el caso de las disoluciones que incluyen dicho compuesto.

3.3.2. Efecto de la PTM y la concentración de CMC sobre el rechazo de solutos

En la Figura IV.26 se representa la evolución del rechazo de colorante durante la ultrafiltración de la disolución simple de RB5 (ES 2) y de las disoluciones de RB5/CMC a las tres presiones ensayadas.

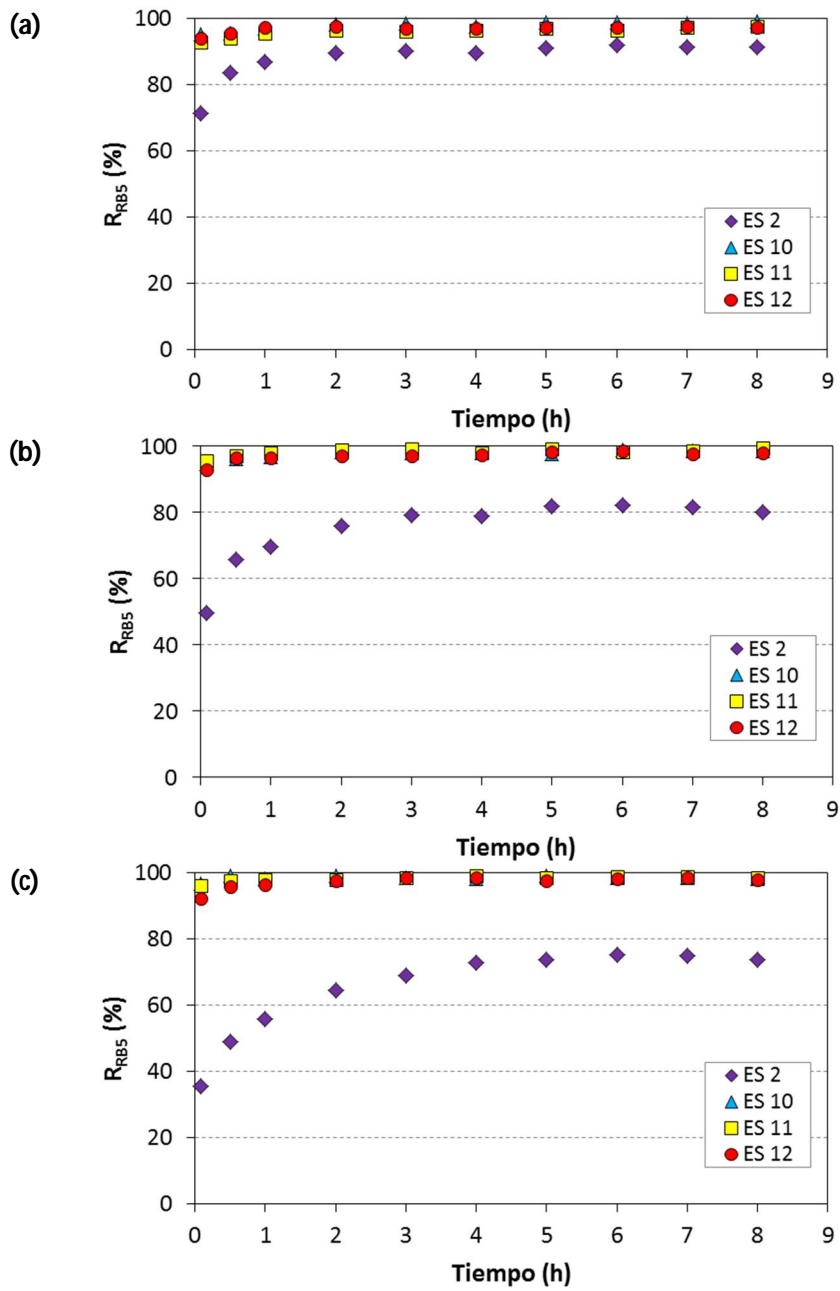


Figura IV.26. Influencia de PTM y concentración de CMC sobre R_{RB5} .
 PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L⁻¹ CMC,
 ES 11: RB5+300 mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L⁻¹ CMC).

Observando la figura resulta evidente el cambio de comportamiento de la membrana en presencia de CMC en cuanto a la eliminación del colorante. Por ejemplo a 3 bar el máximo rechazo alcanzado durante la UF del efluente simple de RB5 (ES 2) es del 70% y sin embargo en presencia de CMC el rechazo alcanza valores superiores al 98%. Además, mientras que durante la UF de ES 2 resulta evidente el ya citado fenómeno del aumento de rechazo a medida que avanza el ensayo, el rechazo en presencia de CMC es prácticamente el mismo desde el inicio del experimento, a excepción de un ligero incremento durante la primera hora. Tal y como afirman Jermann et al. [30], los cambios en las características de retención durante el proceso de UF de disoluciones de varios solutos indican que existe una influencia del comportamiento de unas sustancias respecto de las otras.

El comportamiento observado se puede justificar con la formación de la capa gel en la superficie de la membrana debido a la acumulación de partículas de CMC. Esta capa puede actuar como una membrana dinámica secundaria y desde el momento de su formación controlar el proceso en términos de rechazo de solutos [45]. De este modo la selectividad está controlada por esta capa, en lugar de por la membrana en sí, e incluso las pequeñas partículas de colorante son rechazadas, lo que indica que la capa formada es más compacta y menos permeable que la membrana [30]. En un estudio acerca de la recuperación de hemicelulosas mediante membranas de ultrafiltración se observó un comportamiento similar, aumentando la retención debido a la formación de una capa gel que actúa como barrera secundaria [46]. Además, como se ha comentado anteriormente, debido al gran tamaño de las moléculas de CMC, la reducción del tamaño efectivo de los poros de la membrana y su obstrucción tienen lugar muy rápidamente, por lo que la torta superficial comienza su formación prácticamente desde el inicio del experimento y debido a esto el rechazo de colorante muestra valores elevados desde las primeras horas.

Otro factor que puede contribuir al elevado rechazo de colorante alcanzado en presencia de CMC son las interacciones que pueden existir en el caso de sistemas colorante-polisacárido puesto que, como ya se ha comentado, distintos polisacáridos han sido utilizados como adsorbentes de colorantes. Por tanto es probable que las partículas de RB5 se adsorban y queden retenidas en la capa formada por las partículas depositadas de CMC.

El mismo comportamiento se observa para todas las PTM ensayadas aunque la máxima diferencia de retención entre ES 2 y las disoluciones RB5/CMC se encuentra para la presión más elevada donde, como ya se ha comentado, el rechazo de colorante es menor debido a la mayor afluencia de partículas hacia la membrana y la mayor fuerza ejercida sobre éstas hacia el interior de los poros. Por ello en ese caso la presencia de CMC, con la consiguiente formación de una membrana secundaria, supone un aumento más evidente del rechazo de RB5.

En cuanto a la influencia de PTM sobre el rechazo de colorante en presencia de CMC no se observan diferencias significativas. Ya que la torta formada sobre la membrana es la responsable del proceso de separación, el rechazo de las partículas pasa a depender de la porosidad de la misma. En este caso los resultados muestran que la porosidad de la torta parece mantenerse constante independientemente de la presión aplicada, lo que puede asociarse a una naturaleza incompresible de dicha capa.

Por otra parte en la Tabla IV.16 se recogen los resultados de rechazo de materia orgánica obtenidos durante la ultrafiltración de los efluentes sintéticos de RB5/CMC, a las tres presiones ensayadas. A partir de dichos resultados se puede afirmar que la CMC se elimina prácticamente en su totalidad puesto que el rechazo de materia orgánica en todos los casos supera el 98.5%. En este caso la

PTM no ejerce una apreciable influencia sobre el rechazo de materia orgánica pues los valores de R_{org} obtenidos son muy similares independientemente de la presión de trabajo. En cuanto a la influencia de la concentración de CMC, pese a que las diferencias entre los valores son muy pequeñas, se puede observar un ligero aumento de R_{org} al aumentar la concentración, al igual que se ha observado en los ensayos con las disoluciones simples de CMC (apartado 3.2.2). Este fenómeno, tal y como se ha explicado anteriormente, puede atribuirse a la formación de una capa gel más gruesa y compacta conforme aumenta la concentración de CMC en el alimento, la cual impide el paso de las moléculas de soluto favoreciendo por tanto el rechazo de materia orgánica.

Tabla IV.16. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM. (ES 10: $RB5+150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 11: $RB5+300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC, ES 12: $RB5+450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC).

PTM (bar)	R_{org} (%)		
	ES 10	ES 11	ES 12
1	98.57	99.23	99.41
2	99.07	99.18	99.37
3	98.89	99.15	99.35

Cabe destacar que los valores de R_{org} son ligeramente superiores a los obtenidos durante los ensayos con disoluciones simples de CMC (ver Tabla IV.13). Este hecho se atribuye a la presencia de colorante puesto que, como se ha indicado anteriormente, en la ultrafiltración de disoluciones con varios solutos la retención de ambos puede verse afectada mutuamente. En este caso, al igual que la CMC influye en el rechazo de RB5, el colorante también podría influir en la retención de CMC puesto que parte de las moléculas de RB5

podrían penetrar en la membrana y adsorberse en los poros, reduciendo así su tamaño y por tanto dificultando el paso de las moléculas de CMC.

Resultados similares fueron obtenidos por Jermann et al. [30] utilizando una membrana de UF de 100 kDa para tratar un agua sintética preparada con ácidos húmicos (1-15 kDa) y alginato (12-80 kDa). En dicho estudio la retención de ambas sustancias aumentaba en relación a la retención de las sustancias ultrafiltradas individualmente, indicando una influencia mutua en el rechazo. Los autores justificaron este hecho argumentando que los ácidos húmicos, por su pequeño tamaño, se adsorben en los poros disminuyendo su tamaño y aumentando por tanto la retención del alginato por efecto estérico. Por su parte el alginato, con un tamaño en el rango de los poros más pequeños de la membrana, estrecha los poros de la misma y forma una capa adicional que limita el paso de los ácidos húmicos.

Como última indicación, a la vista de los resultados se puede afirmar que la membrana muestra excelentes propiedades de separación tanto de colorante como de CMC durante la UF de disoluciones de RB5/CMC, con coeficientes de rechazo de colorante superiores al 97.5% y eliminación de materia orgánica superior al 98.5% en condiciones estacionarias.

3.3.3. Análisis de resistencias

Posteriormente se ha llevado a cabo un análisis más profundo del ensuciamiento de la membrana determinando las distintas resistencias que contribuyen al descenso del flux de permeado. En la Tabla IV.17 se recogen los resultados del análisis de las resistencias de los ensayos con efluentes sintéticos simples de RB5 y con disoluciones de RB5/CMC.

Tabla IV.17. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 2, ES 10, ES 11 y ES 12 a distinta PTM. (ES 2: RB5, ES 10: RB5+150 mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300 mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450 mg·L⁻¹ CMC).

	[CMC] (mg·L ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
ES 2	0	1	3.76	73.25	26.75	72.72	27.28
		2	4.38	62.45	37.55	47.07	52.93
		3	5.21	53.97	46.03	45.28	54.72
ES 10	150	1	5.00	55.61	44.39	19.55	80.45
		2	6.15	43.91	56.09	8.97	91.03
		3	7.74	35.71	64.29	13.81	86.19
ES 11	300	1	5.12	53.68	46.32	20.04	79.96
		2	6.22	46.08	53.92	11.21	88.79
		3	8.25	34.17	65.83	16.95	83.05
ES 12	450	1	4.91	55.60	44.40	29.23	70.77
		2	6.74	40.96	59.04	11.19	88.81
		3	8.99	30.88	69.12	16.06	83.94

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Tal y como se ha afirmado, el ensuciamiento durante la UF de disoluciones de RB5/CMC es más severo, lo que se verifica comparando los valores de la resistencia total. Mientras que para ES 2 R_t varía entre $3.76 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $5.21 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ según la PTM, en presencia de CMC los valores de R_t varían entre $4.91 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $8.99 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ dependiendo de la PTM y la concentración de CMC. Además, mientras que el ensuciamiento no se

considera significativo durante la UF de la disolución de RB5, puesto que la contribución porcentual de R_f es menor que la de R_m , durante la UF de disoluciones de colorante/polisacárido el ensuciamiento es significativo en todos los casos excepto a la presión más baja.

En cuanto a la reversibilidad del ensuciamiento producido, gran parte es reversible en el caso de la disolución simple de RB5, pero al añadir CMC el ensuciamiento se vuelve irreversible en su mayor parte, al igual que ocurre al emplear disoluciones simples de CMC (ver apartado 3.2.3). Esto se debe, como se ha explicado anteriormente, a la usual irreversibilidad del ensuciamiento provocado por los polisacáridos [47]. Sin embargo, comparando la Tabla IV.17 con la Tabla IV.14 se puede observar que la proporción de ensuciamiento reversible es mayor en el caso de los sistemas colorante-polisacárido, lo que puede atribuirse a la presencia del RB5 que contribuye al ensuciamiento de la membrana en gran parte de manera reversible, probablemente porque sus interacciones con la membrana son más débiles que las interacciones entre la CMC y la membrana.

A la vista de todos los resultados obtenidos durante la ultrafiltración de disoluciones de RB5 y CMC se puede concluir que la formación de la capa gel que tiene lugar debido a la acumulación de partículas de CMC sobre la membrana tiene dos consecuencias. Por una parte ofrece una resistencia adicional al flujo de permeado, por lo que J_p disminuye y por otra impide que las moléculas de colorante atraviesen la membrana, aumentando así el índice de rechazo de RB5.

3.4. UF de efluentes sintéticos con RB5, CMC y NaCl

Tras estudiar la UF de disoluciones de uno y dos solutos se ha procedido a aumentar la complejidad de los efluentes sintéticos combinando los tres compuestos utilizados hasta el momento, es decir, añadiendo NaCl a la disolución de RB5 y CMC estudiada en el apartado anterior. De este modo las características de los efluentes sintéticos se van aproximando a las de los efluentes textiles reales. Al igual que se ha realizado anteriormente con las disoluciones RB5/NaCl, se han utilizado distintas concentraciones de NaCl, para comprobar si también en este caso se observan diferencias en el comportamiento de la membrana al variar la concentración de sal. Por tanto en el presente apartado se muestran los resultados obtenidos durante la ultrafiltración de los efluentes ES 13, 14 y 15, conteniendo una concentración fija de colorante ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y de CMC ($300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y distinta concentración de NaCl ($1, 2.5$ y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente).

3.4.1. Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre J_p

La Figura IV.27 muestra la evolución de J_p a lo largo del tiempo durante la UF de los efluentes sintéticos 13, 14 y 15 a las tres presiones ensayadas, mientras que los valores de los parámetros calculados a partir de los datos obtenidos se recogen en la Tabla IV.18.

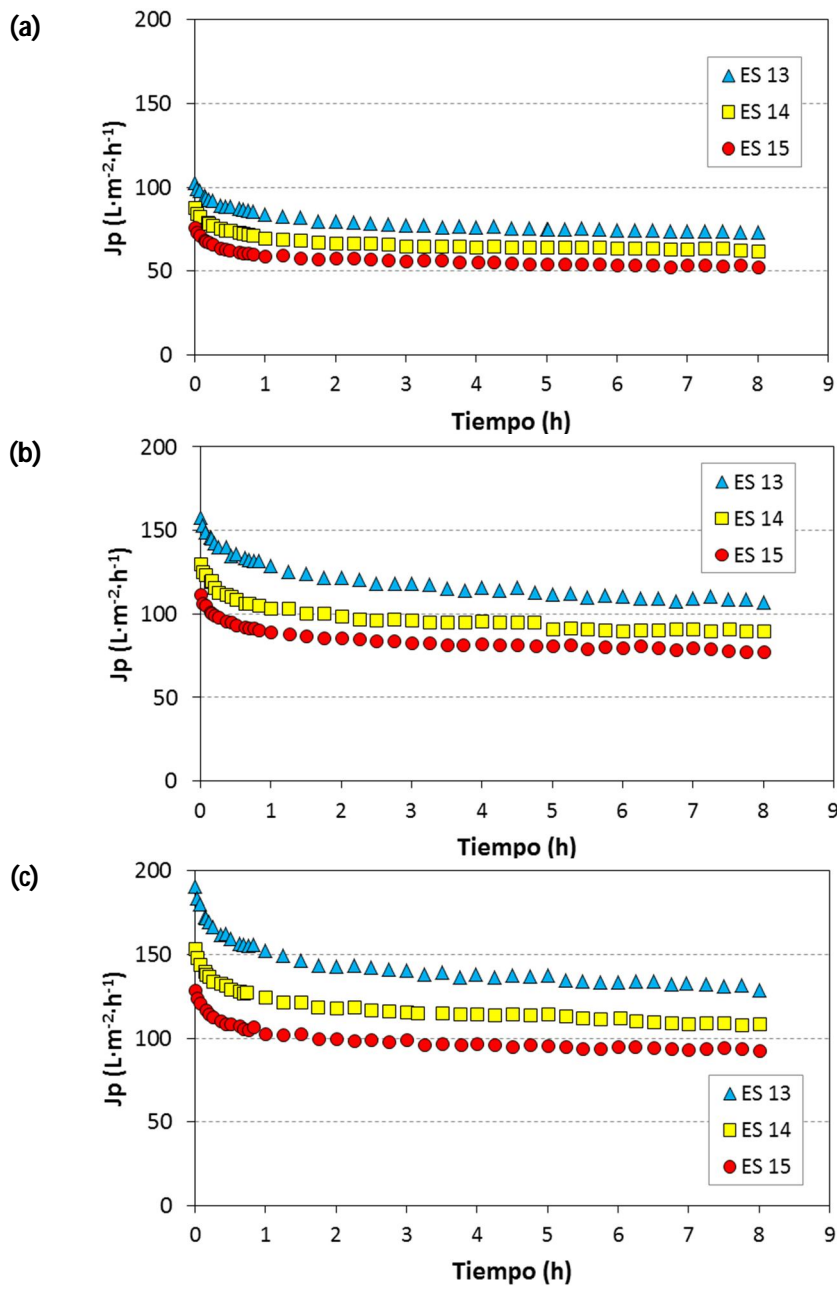


Figura IV.27. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre J_p . PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 13: RB5+CMC+1 $g \cdot L^{-1}$ NaCl, ES 14: RB5+CMC+2.5 $g \cdot L^{-1}$ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 $g \cdot L^{-1}$ NaCl).

Si se compara la evolución de J_p de ES 13, 14 y 15 con la del efluente sintético compuesto por RB5 y CMC de las mismas características pero en ausencia de sal (ES 11 en la Figura IV.24) resulta evidente que la adición de NaCl a la disolución RB5/CMC reduce la eficiencia del proceso de UF, puesto que para todas las presiones ensayadas la densidad de flujo de permeado obtenido es menor ya desde el inicio del ensayo. Además es evidente en la Figura IV.27 que un aumento de la cantidad de NaCl presente reduce aún más la eficiencia del proceso ya que desde el instante inicial del ensayo el J_p obtenido es inferior y por tanto disminuyen también los valores de $J_{p_{med}}$ (ver Tabla IV.18), lo que implica que el ensuciamiento producido en tales condiciones es más severo.

Tabla IV.18. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM.

	[NaCl] (g·L ⁻¹)	PTM (bar)	Parámetro			
			$J_{p_{med}}$ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 13	1	1	78.08	103.09	50.28	40.71
		2	117.44	110.58	62.35	50.73
		3	140.72	112.15	70.41	60.39
ES 14	2.5	1	66.38	103.60	58.43	47.58
		2	96.21	112.68	70.17	59.98
		3	116.45	100.71	75.62	66.89
ES 15	4	1	56.40	110.18	64.36	51.40
		2	83.48	104.61	73.40	63.76
		3	98.25	99.93	78.70	69.87

Dicho fenómeno concuerda con los resultados obtenidos por Lee y Elimelech [48] en su investigación concerniente al ensuciamiento orgánico de las membranas. En dicho trabajo, se varió la concentración de NaCl durante la filtración de alginato, un polisacárido aniónico, obteniéndose un mayor descenso de la densidad de flujo al aumentar la fuerza iónica debido al aumento de las fuerzas de adhesión intermoleculares. Al aumentar la fuerza iónica la doble capa eléctrica alrededor de las moléculas cargadas de alginato se comprime, lo que reduce la repulsión electrostática entre las moléculas de alginato presentes en la disolución y en la superficie de la membrana. Esto conduce a un aumento de las fuerzas de adhesión intermoleculares y por consiguiente a una capa de ensuciamiento más gruesa y compacta sobre la superficie de la membrana. Por tanto los autores concluyeron que el ensuciamiento de la membrana es más severo en condiciones que resultan en fuerzas de adhesión más significativas, como es el caso de mayor fuerza iónica. Una explicación similar puede ofrecerse en el presente caso para justificar los datos obtenidos. La CMC es también un polisacárido de carácter aniónico y por tanto la adición de NaCl puede conducir a la formación de una capa de solutos más compacta debido a la reducción de las fuerzas de repulsión. Cuanto más elevada sea la concentración de NaCl, mayor será la disminución de la repulsión electrostática entre las moléculas y por tanto más compacta la capa gel que se forma sobre la membrana, ofreciendo una mayor resistencia al paso de disolvente y por tanto obteniéndose valores menores de J_p .

Este aumento del ensuciamiento con la concentración de sal implica además mayores valores de reducción de flux total (ΔJ) y de reducción de permeabilidad (ΔK), como se puede ver en la Tabla IV.18. En cuanto a los valores de CDF, para una misma presión se obtienen valores similares independientemente de la concentración de NaCl, puesto que como se observa

en la Figura IV.27 la forma de la curva de J_p es independiente de la cantidad de sal presente. Esto indica que una vez que se produce el ensuciamiento inicial de la membrana, más o menos severo según la concentración de NaCl, éste evoluciona de igual manera independientemente de la fuerza iónica.

Por lo que respecta a la influencia de PTM, como en los casos anteriores un aumento de la fuerza impulsora supone un mayor flux de permeado, lo que se observa tanto en la Figura IV.27 como en los valores de $J_{p_{med}}$ de la Tabla IV.18. Sin embargo la forma de las curvas es prácticamente la misma independientemente de la presión, lo que implica que para una misma concentración de NaCl se obtienen también valores similares de CDF al variar PTM.

3.4.2. Efecto de la PTM y la concentración de NaCl sobre el rechazo de solutos

La Figura IV.28 muestra los datos relativos al rechazo de colorante obtenidos durante la UF de ES 13, 14 y 15 a las tres presiones ensayadas.

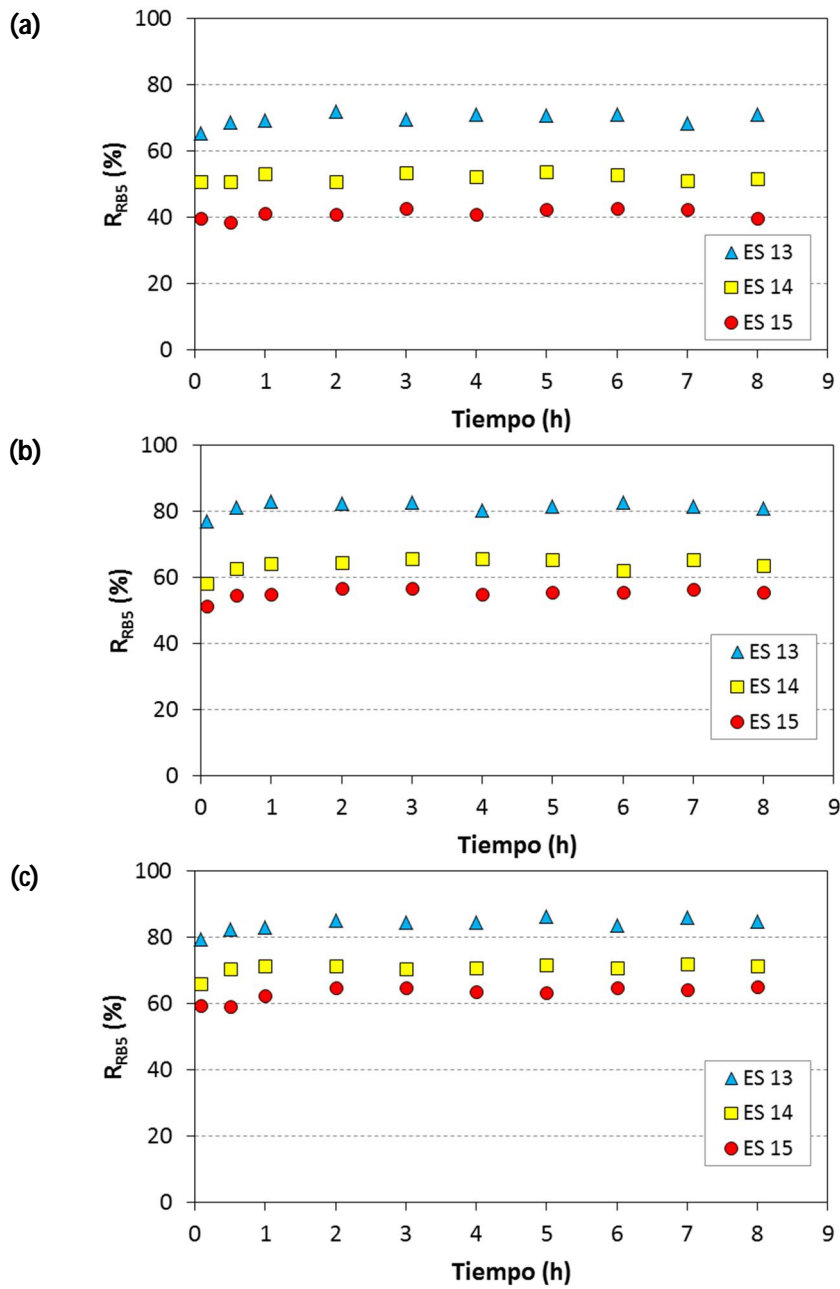


Figura IV.28. Influencia de PTM y concentración de NaCl sobre R_{RBS} .
 PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 13: RB5+CMC+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 14:
 RB5+CMC+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 g·L⁻¹ NaCl).

En cuanto a la evolución del coeficiente de retención con el tiempo, al igual que ocurría en el caso de las disoluciones RB5/CMC, no se observa un aumento de R_{RB5} a excepción de un ligero incremento durante la primera hora, debido a la capa de partículas, mayormente de CMC, que se forma prácticamente desde el inicio de la ultrafiltración controlando el proceso y la selectividad. Puesto que el R_{RB5} se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo, puede decirse que las características de dicha capa superficial de solutos que controla el proceso no varían con el tiempo. Sin embargo, el ligero aumento del rechazo de colorante con la presión, observado en la figura, sugiere que dicho parámetro sí afecta a las características de la torta formada, comprimiéndola y de este modo afectando a la retención. Por tanto el incremento de R_{RB5} con PTM puede justificarse por la estructura más compacta de la torta formada por los solutos sometidos a mayor presión de operación [4].

Por lo que respecta a la presencia de NaCl en la disolución, resulta evidente que un aumento de sal en la alimentación empeora la eficiencia del proceso en cuanto a la selectividad de la membrana, coincidiendo con el comportamiento observado durante la ultrafiltración de disoluciones RB5/NaCl. De hecho, comparando con el rechazo durante el proceso de UF del ES 11 (efluente con la misma cantidad de RB5 y CMC que ES 13, 14 y 15 pero sin presencia de NaCl) se observa cómo, por ejemplo a una PTM de 2 bar, al añadir $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl el rechazo de RB5 disminuye desde 98.95% (ES 11 en la Figura IV.26.b) hasta 81.24% (ES 13 en la Figura IV.28.b) y hasta valores de 64.47% y 56.01% para concentraciones de sal de 2.5 y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

La variación de R_{RB5} al aumentar la concentración de NaCl implica que la elevada retención de RB5 observada durante los ensayos con disoluciones de RB5/CMC (ver Figura IV.26) no era debida únicamente a la barrera secundaria

formada por las partículas de CMC, sino que parte de ese elevado rechazo puede atribuirse a las interacciones electroestáticas membrana-colorante e incluso CMC-colorante, las cuales se ven alteradas en presencia de NaCl, disminuyendo el rechazo de RB5 al aumentar la concentración de sal, tal y como se ha explicado en el apartado 3.1.2. Al aumentar la concentración de NaCl la capa gel formada por las partículas de CMC aumenta su permeabilidad al colorante, probablemente porque se debilitan las posibles interacciones que puedan existir entre RB5 y CMC, dejando pasar por tanto una mayor cantidad de partículas de RB5 y disminuyendo así el coeficiente de retención. Así como en el estudio llevado a cabo por Jermann et al. [30] la adición de calcio a una mezcla de ácidos húmicos y alginato desplazaba el potencial zeta de la membrana hacia valores menos negativos, en el presente caso la variación del rechazo de RB5 con la adición de NaCl puede atribuirse también al hecho de que dicha sal actúa reduciendo la carga negativa tanto de la membrana como de los contaminantes presentes, debilitando las posibles repulsiones que existen entre ellos.

En resumen, el rechazo de colorante durante la UF de disoluciones formadas por RB5/CMC/NaCl es inferior al obtenido al tratar disoluciones de RB5/CMC debido a la adición de sal, que afecta a las interacciones electroestáticas membrana-soluto y soluto-soluto. Sin embargo es superior al obtenido durante la UF de disoluciones de RB5/NaCl puesto que la presencia de CMC, debido a su gran tamaño, favorece la formación de una capa superficial que actúa como una segunda barrera de filtración, contrarrestando en parte el efecto negativo que el NaCl ejerce sobre el rechazo de colorante.

En cuanto al rechazo de materia orgánica y de sal durante los ensayos con los efluentes ES 13, 14 y 15, la Tabla IV.19 recoge los valores de R_{org} y R_{NaCl} obtenidos en cada caso en condiciones estacionarias para las tres presiones ensayadas.

Tabla IV.19. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM (ES 13: RB5+CMC+1 g·L⁻¹ NaCl, ES 14: RB5+CMC+2.5 g·L⁻¹ NaCl, ES 15: RB5+CMC+4 g·L⁻¹ NaCl).

PTM (bar)	R _{org} (%)			R _{NaCl} (%)		
	ES 13	ES 14	ES 15	ES 13	ES 14	ES 15
1	95.83	90.96	93.21	5.10	0.28	0.37
2	95.23	95.54	93.52	7.27	1.93	1.22
3	96.23	95.90	95.09	10.22	3.70	1.81

En términos generales R_{org} aumenta con la PTM, a consecuencia de la compactación de la torta de solutos formada sobre la superficie de la membrana y disminuye al aumentar la concentración de NaCl. La disminución de R_{org} en este caso no indica necesariamente que la CMC sea retenida en menor medida sino que, como se ha observado, conforme aumenta la concentración de NaCl, mayor cantidad de partículas de RB5 atraviesan la membrana y puesto que el RB5 es una molécula orgánica también aporta DQO a la corriente de permeado, por lo que la reducción de DQO es menor. Pese a ello, el rechazo de materia orgánica es satisfactorio, puesto que R_{org} muestra valores superiores al 90% en cualquier caso.

Por otra parte la retención de sal, como cabía esperar, es prácticamente despreciable, excepto en el caso del ES 13, es decir, a menor concentración de NaCl, donde se observan coeficientes de retención de sal entre aproximadamente 5% y 10%. En este caso, el rechazo de sal puede justificarse, como se ha comentado en el apartado 3.1.2, mediante las interacciones electroestáticas entre los iones y la membrana. Que la retención de NaCl

disminuya al aumentar la fuerza iónica es un comportamiento típico que se atribuye al efecto Donnan. Este efecto se debilita al aumentar la concentración de electrolito debido a una mayor neutralización de la carga de la membrana por parte de los contra-iones, lo que conduce a una disminución de las fuerzas repulsivas de los co-iones por lo que el paso de la sal se ve favorecido, disminuyendo la retención [49,50].

3.4.3. Análisis de resistencias

El análisis de las distintas resistencias permite una evaluación más profunda del ensuciamiento producido. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla IV.20.

La resistencia total adquiere valores muy elevados en comparación con otros efluentes estudiados anteriormente, especialmente a alta presión y concentración de NaCl, debido a los elevados valores de R_f y por tanto al severo ensuciamiento que tiene lugar en tales condiciones. El ensuciamiento se puede considerar significativo en todos los casos puesto que R_f/R_t es superior al 50%. Como se puede observar en la tabla, la resistencia total alcanza su valor máximo, $13 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, a la máxima presión y concentración de NaCl, siendo casi el 79% de la resistencia debida al ensuciamiento producido. Los valores tan elevados de R_f se atribuyen a la gran resistencia que ofrece la capa compacta de solutos formada en presencia de NaCl debido a la elevada fuerza de adhesión entre las moléculas de CMC.

Tabla IV.20. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 13, ES 14 y ES 15 a distinta PTM.

	[NaCl] (g·L ⁻¹)	PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
ES 13	1	1	5.51	49.72	50.28	32.10	67.90
		2	7.44	37.65	62.35	37.82	62.18
		3	9.25	29.59	70.41	35.93	64.07
ES 14	2.5	1	6.40	41.57	58.43	35.43	64.57
		2	8.99	29.83	70.17	36.30	63.70
		3	11.20	24.38	75.62	34.85	65.15
ES 15	4	1	7.60	35.64	64.36	41.44	58.56
		2	10.30	26.60	73.40	36.24	63.76
		3	13.00	21.30	78.70	37.26	62.74

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Durante el ensayo llevado a cabo con el ES 11 (disolución de RB5/CMC con ambos componentes en la misma proporción que ES 13, 14 y 15) el porcentaje de ensuciamiento irreversible se encontraba entre aproximadamente 80% y 89% (ver Tabla IV.17). Sin embargo en las disoluciones constituidas por RB5/CMC/NaCl la proporción de ensuciamiento irreversible, como se puede ver en la Tabla IV.20, no supera el 68% en ninguno de los ensayos, lo que indica que pese a que la presencia de NaCl conduce a un ensuciamiento más severo, y por tanto a una mayor Rf, en proporción la cantidad de ensuciamiento que se elimina tras el aclarado es también mayor. Es decir, en este caso la polarización por concentración y las partículas adheridas a la superficie externa de la membrana también juegan un papel importante. Como se ha comentado

anteriormente, la presencia de NaCl favorece la fuerza de adhesión entre las moléculas de CMC, por lo que pueden formarse agregados de gran tamaño que no pueden penetrar al interior de la membrana, acumulándose en su superficie y aumentando así la proporción de ensuciamiento externo.

3.5. UF de efluente sintético con almidón

Hasta este punto los efluentes sintéticos más complejos estudiados incluyen colorante, NaCl y CMC, éste último como representante de la materia orgánica presente en los efluentes textiles. Sin embargo, puesto que la DQO característica de tales efluentes es, en general, considerablemente elevada debido a la presencia de gran cantidad de compuestos orgánicos, se ha decidido aumentar el contenido de materia orgánica en los efluentes sintéticos con almidón, que es otra de las sustancias habitualmente presentes en los efluentes reales. Previamente al estudio del efluente sintético que incluye los cuatro solutos citados se ha estudiado el comportamiento de la membrana mediante una disolución simple de almidón a $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, denominada ES 16.

3.5.1. Efecto de la PTM sobre J_p

La evolución de la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo durante la UF del ES 16 a las tres presiones ensayadas se muestra en la Figura IV.29, mientras que los valores de los parámetros calculados a partir de dichos datos se recogen en la Tabla IV.21.

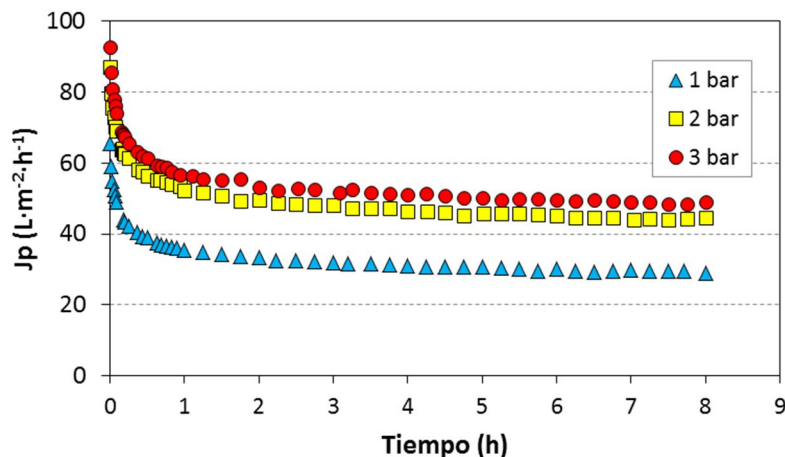


Figura IV.29. Influencia de PTM sobre J_p durante la UF de ES 16 ($1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ almidón).

La principal característica de la evolución de J_p con el tiempo durante la ultrafiltración de la disolución de almidón es, como se puede observar en la Figura IV.29, la drástica disminución de la densidad de flujo que tiene lugar. En efecto, la mayor parte del descenso de J_p tiene lugar durante los diez primeros minutos del proceso, alcanzándose el estado estacionario prácticamente en dos horas. De hecho, ya en el instante inicial, comparando con el flux de agua desionizada previo a la ultrafiltración, el J_p es tan sólo un 44% del flux de agua a 1 bar de presión y un 31% y 20% del flux del agua cuando la presión es de 2 y 3 bar respectivamente, lo que puede justificarse, como ya se ha mencionado previamente, con el rápido bloqueo de los poros de la membrana. Simonič [51] durante la ultrafiltración de baños de tintura también observó un gran descenso inicial de la densidad de flujo, obteniendo valores de J_p al inicio del ensayo entre 39% y 43% del valor de flux de agua desionizada, y atribuyendo dicho comportamiento a la adsorción de surfactantes en el interior de los poros.

El grado de polimerización del almidón no es fijo, sino que varía dentro de un amplio rango debido a que, como se ha comentado previamente, este compuesto está constituido por dos polímeros, amilosa y amilopectina, de grado de polimerización variable. Por ejemplo, la amilosa (polímero minoritario del almidón) en los cereales presenta un grado de polimerización entre 1000 y 2000, mientras que en la patata puede alcanzar los 4500, exhibiendo pesos moleculares promedio comprendidos entre 150 y 750 kDa. En cambio en la amilopectina (polímero mayoritario del almidón) el grado de polimerización es de aproximadamente 10^6 unidades de glucosa, lo que conlleva pesos moleculares comprendidos entre 10^3 y 10^4 kDa [52]. Teniendo en cuenta por tanto el elevado peso molecular del almidón sería de esperar que éste fuera rechazado completamente por la membrana y, sin posibilidad de penetrar en la estructura interna de la misma, se acumulara sobre la superficie. Sin embargo el perfil observado de J_p se asemeja a aquellos casos en los que se produce una inicial adsorción de solutos en la estructura interna, con el consiguiente estrechamiento de los poros o taponamiento completo y posterior formación de la torta de solutos.

Se debe tener en cuenta que para la preparación del efluente sintético se ha debido elevar la temperatura hasta 90 °C para conseguir la completa disolución del almidón y dicho proceso puede haber alterado sus características. Al aumentar la temperatura las moléculas de almidón vibran y giran vigorosamente, rompiéndose los enlaces de hidrógeno intermoleculares y permitiendo así la penetración de agua. Cuando la temperatura excede los 85 °C se produce la depolimerización y disolución de las cadenas de almidón, separándose progresivamente más segmentos de cadena, aumentando el azar de la estructura general [53]. Por tanto, es probable que la disolución de almidón contenga partículas de mayor y menor tamaño, siendo estas últimas

las que posiblemente puedan acceder a la estructura interna de la membrana. Las medidas de DQO de la corriente de permeado (en torno a 90 ppm) revelan que efectivamente, aunque pequeña, existe una cierta cantidad de materia orgánica presente, lo que implica que parte de las moléculas más pequeñas han podido atravesar la membrana, confirmando las observaciones anteriores.

Dichas partículas más pequeñas contribuyen al estrechamiento de los poros y a su taponamiento al penetrar en la membrana y producirse su adsorción en las paredes internas, lo que conduce al acusado descenso del flux de permeado en la fase inicial del ensayo. Al inicio, la mayor parte de la permeación del disolvente ocurre a través de los poros más grandes de la membrana; sin embargo, debido a su tamaño éstos son los primeros en bloquearse, lo que causa la rápida disminución de J_p en los primeros minutos de operación [6]. Además, el pronunciado descenso inicial de J_p se atribuye también al fenómeno de polarización por concentración, de gran magnitud en este caso puesto que desde el inicio del proceso una elevada cantidad de partículas son rechazadas debido a su gran tamaño. Una vez obstruidos los poros más grandes, el resto de cadenas más largas del almidón no pueden penetrar en los poros y se depositan en la superficie de la membrana, comenzando la formación de la película de solutos. Además, debido a las propiedades gelificantes del almidón, al igual que ocurría con la CMC, es probable que dicha capa de solutos se consolide formando una capa gel que ofrezca una elevada resistencia al paso del fluido. Esta capa gel es probablemente bastante compacta debido a la presencia de moléculas de distintos tamaños a causa de la depolimerización del almidón al aumentar la temperatura durante su disolución. De este modo las moléculas más pequeñas pueden ocupar los huecos que se crean entre las moléculas más grandes, lo que aumenta el grado de compactación.

El ensuciamiento producido en este caso es por tanto muy severo, alcanzándose valores de reducción de flux mucho más elevados que durante la UF de cualquiera de los efluentes sintéticos estudiados anteriormente (ΔJ varía entre 80% y 90%) y por tanto valores medios de J_p bastante inferiores a los obtenidos hasta el momento durante la UF de otros efluentes, variando entre aproximadamente 32 y 53 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Como ya se ha comentado previamente en el apartado dedicado a las disoluciones de CMC, los polisacáridos, como es el caso también del almidón, ensucian las membranas principalmente por taponamiento de los poros y formación de capa gel, siendo además el ensuciamiento normalmente irreversible. Esto último se puede confirmar observando los valores de ΔK en la Tabla IV.21, los cuales varían entre aproximadamente 80% y 88%, indicando una reducción muy severa en la permeabilidad de la membrana que puede recuperarse tan sólo mediante limpieza química.

Tabla IV.21. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 16 a distinta PTM.

PTM (bar)	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	32.45	200.18	80.31	79.62
2	48.35	169.75	84.05	81.48
3	52.81	166.37	89.29	87.99

En cuanto al efecto de la PTM, cabe destacar que el flux es prácticamente independiente de la presión a partir de 2 bar, tal y como se puede observar tanto en la Figura IV.29 como en los valores de $J_{p_{med}}$ de la Tabla IV.21. Del mismo modo Shukla et al. [54] observaron un comportamiento asintótico flux-PTM a partir de

1.5 bar durante la filtración de almidón mediante una membrana de microfiltración de TiO_2 , atribuyendo el fenómeno a los efectos de polarización por concentración. El aumento de presión acentúa el fenómeno de polarización por concentración y, en consecuencia, la elevada concentración de partículas en la superficie de la membrana puede provocar la precipitación de las mismas y/o la formación de la capa gel. Dependiendo del tipo de sólido esta capa puede ser bastante viscosa y gelatinosa, como puede darse en el caso del almidón, dadas sus características. A causa de la consolidación de dicha capa gel el flux se independiza de la presión y un aumento de ésta resulta únicamente en una capa de solutos más gruesa o densa [6]. Por tanto, la densidad de flujo de permeado aumenta con la PTM hasta alcanzar un valor máximo a una cierta presión (presión límite) a partir de la cual el proceso deja de estar controlado por dicha fuerza impulsora. Este flux se conoce como flux límite y representa la máxima densidad de flujo que se puede alcanzar en el estado estacionario al aumentar la PTM. Por encima de la presión límite el flux puede mantenerse constante o incluso disminuir, siendo el proceso independiente de la presión y controlado por la transferencia de materia [7,55].

Como en todos los casos anteriores el aumento de presión tiene un efecto negativo sobre el proceso en lo que se refiere al ensuciamiento producido, puesto que se obtienen mayores valores de reducción de flux y de reducción de permeabilidad de la membrana al aumentar PTM, como se puede observar en la Tabla IV.21. En cuanto al CDF, disminuye al aumentar la presión. Esto podría atribuirse al hecho de que el aumento de PTM favorece el flujo convectivo de las partículas hacia la membrana, por lo que el taponamiento de los poros en dichas condiciones se produce más rápidamente y a consecuencia de ello comienza antes la formación de la capa gel. De este modo el estado

estacionario probablemente se alcanza en un periodo de tiempo más corto, lo que implica una reducción del CDF.

3.5.2. Efecto de la PTM sobre el rechazo de materia orgánica

La Tabla IV.22 muestra el rechazo de almidón obtenido durante la ultrafiltración de ES 16, determinado a partir del rechazo de materia orgánica, es decir, de la reducción de DQO. Como se puede observar, los valores de R_{org} son superiores al 93% en todos los casos, lo que indica que la membrana retiene la mayor parte del almidón presente en la disolución alimento. Tal y como se ha comentado anteriormente, el ligero contenido en materia orgánica observado en la corriente de permeado podría atribuirse a la presencia de ciertas cadenas de almidón que por su menor tamaño han conseguido atravesar la membrana.

Tabla IV.22. Rechazo de materia orgánica durante la UF de ES 16 a distinta PTM.

PTM (bar)	R_{org} (%)
1	93.28
2	94.81
3	94.79

El rechazo de almidón aumenta ligeramente al aumentar la presión de 1 a 2 bar, manteniéndose prácticamente constante al pasar de 2 a 3 bar. Este comportamiento ya se ha observado previamente en el caso de las disoluciones de CMC (apartado 3.2.2), atribuyéndose a la compactación de la capa gel con el incremento de la presión.

3.5.3. Análisis de resistencias

Como en los casos anteriores, tras los ensayos experimentales se ha realizado el análisis de las distintas resistencias que contribuyen al descenso de la densidad de flujo, mostrándose a continuación los resultados en la Tabla IV.23. Como se puede observar, los valores de la resistencia total son muy elevados en comparación con el resto de efluentes estudiados hasta el momento, lo que se atribuye en su mayor parte a la elevada resistencia ofrecida por el compacto depósito de partículas formado sobre la superficie de la membrana. El fenómeno del ensuciamiento es muy significativo durante la ultrafiltración del almidón, especialmente a la presión más elevada, donde aproximadamente el 89% de la resistencia del proceso es debida al ensuciamiento y al fenómeno de polarización por concentración y tan sólo el 11% restante corresponde a la resistencia intrínseca de la membrana. El aumento de la presión, como en los casos anteriores, favorece el ensuciamiento y por tanto el aumento de Rf.

Tabla IV.23. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 16 a distinta PTM.

PTM (bar)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
1	13.80	19.69	80.31	4.24	95.76
2	18.20	15.95	84.05	16.52	83.48
3	24.90	10.71	89.29	12.13	87.87

^a Rt = Rm + Rf

^b Rf = Rf_{rev} + Rf_{irr}

Al igual que en el caso de la UF de disoluciones de CMC, la proporción de ensuciamiento irreversible es muy elevada, superando en todos los casos el

83% de la resistencia debida al ensuciamiento. Como se ha mencionado anteriormente, en numerosos estudios los polisacáridos (como es el caso tanto de la CMC como del almidón) han demostrado ser los responsables del ensuciamiento irreversible de las membranas, lo que explica el elevado porcentaje de resistencia irreversible obtenido.

3.6. UF de efluente sintético con RB5, NaCl, CMC y almidón

Finalmente, tras el estudio de la UF de disoluciones simples de almidón, se ha procedido a la evaluación del comportamiento de la membrana mediante un efluente sintético, denominado ES 17, que combina todos los componentes estudiados anteriormente de acuerdo con la siguiente formulación: 100 mg·L⁻¹ RB5, 2.5 g·L⁻¹ NaCl, 300 mg·L⁻¹ CMC y 1500 mg·L⁻¹ almidón. Este efluente más complejo presenta características más similares a las de los efluentes reales en cuanto a contenido de materia orgánica, coloración y conductividad (ver Tabla III.10).

3.6.1. Efecto de la PTM sobre J_p

En la Figura IV.30 se puede observar la variación de J_p con el tiempo durante la UF de ES 17 a las tres presiones ensayadas. A partir de dichos datos se han calculado los parámetros mostrados en la Tabla IV.24.

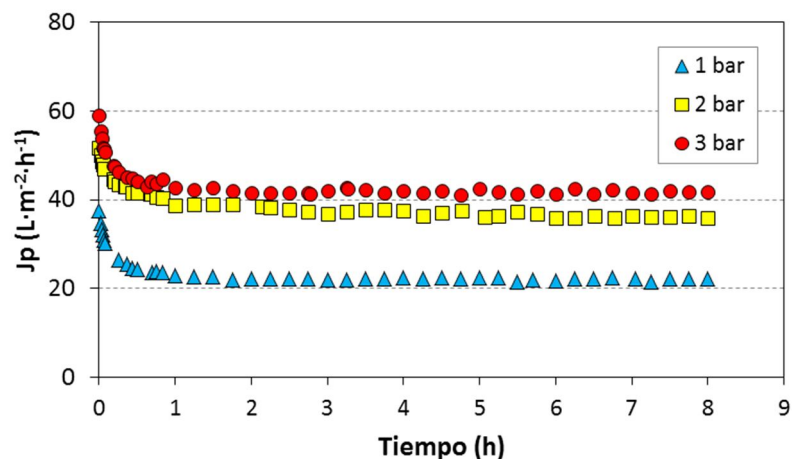


Figura IV.30. Influencia de PTM sobre J_p durante la UF de ES 17 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 + $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC + $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ almidón).

Al igual que durante la ultrafiltración de la disolución de almidón, la característica más destacable de la evolución de J_p en este caso es la elevada reducción de la densidad de flujo que tiene lugar ya desde el instante inicial del ensayo, siendo el flux inicial tan sólo el 24.7%, 16.8% y 13.8% del flux de agua desionizada a 1, 2 y 3 bar respectivamente. También la acentuada disminución de J_p tiene lugar durante los primeros minutos, alcanzándose el estado estacionario prácticamente en una hora. Por tanto, puesto que se observan perfiles similares a los de la ultrafiltración del ES 16, se puede afirmar que la presencia del almidón domina el mecanismo de ensuciamiento. Aun así los valores de ΔJ y ΔK obtenidos son ligeramente superiores, indicando un mayor ensuciamiento de la membrana, lo que es lógico debido a la presencia de otros solutos además del almidón. Por ello los valores del flux promedio de permeado son inferiores a los obtenidos con el ES 16, variando en este caso aproximadamente entre 23 y $42 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Tabla IV.24. *Parámetros obtenidos durante la UF de ES 17 a distinta PTM.*

PTM (bar)	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	22.72	155.84	85.41	80.39
2	37.86	106.48	88.30	86.73
3	42.40	102.58	90.25	85.52

Por lo que respecta al efecto de la presión, al igual que se ha observado con el ES 16 (apartado 3.5.1), la densidad de flujo de permeado aumenta con PTM. Sin embargo dicho aumento no es muy significativo a partir de 2 bar, como se puede comprobar en la Figura IV.30 y a partir de los valores de $J_{p_{med}}$ de la Tabla IV.24, lo que implica que el proceso pasa a estar controlado por la transferencia de materia, tal y como se ha expuesto anteriormente. Por tanto se puede afirmar que un incremento de presión no implicará una mayor producción, pudiendo incluso verse reducido el flux de permeado debido al aumento de la resistencia ofrecida por la capa gel más compacta. Además, análogamente a los casos anteriores, el aumento de PTM contribuye a su vez a un mayor ensuciamiento, y por tanto proporciona valores más elevados de ΔJ y ΔK . En cuanto al CDF, se observa el mismo comportamiento que durante la UF de las disoluciones de almidón, es decir, una disminución de CDF con la presión, lo que podría justificarse de la misma forma por la formación más rápida de la capa gel que tiene lugar a mayor PTM.

3.6.2. Efecto de la PTM sobre el rechazo de solutos

La evolución del coeficiente de rechazo del colorante durante la UF del ES 17 a las tres presiones ensayadas se presenta en la Figura IV.31.

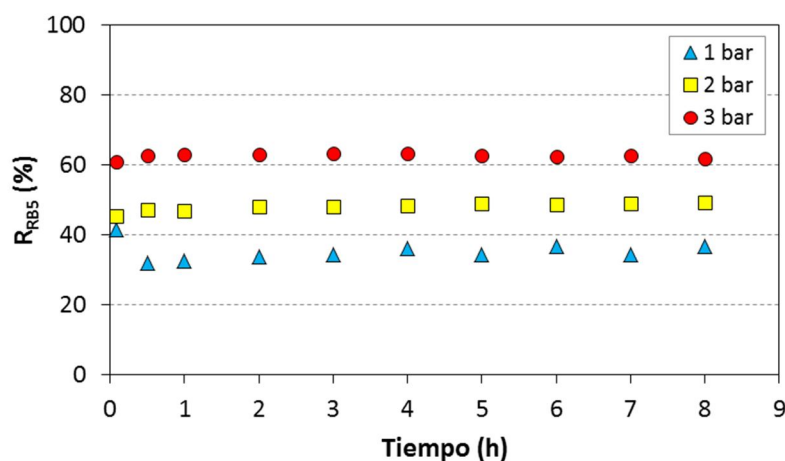


Figura IV.31. Influencia de PTM sobre R_{RB5} durante la UF de ES 17 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 + $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC + $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ almidón).

Se observa un evidente efecto de la presión sobre el rechazo de colorante, variando de 35.5% a 49.2% y 62.3% al aumentar la presión de 1 a 2 y 3 bar respectivamente. Dicho aumento, de la misma forma que en las disoluciones de RB5/CMC/NaCl (apartado 3.4.2), puede atribuirse a la compactación de la capa de solutos formada en la superficie de la membrana que actuaría como una segunda barrera selectiva. La presencia de sal en la alimentación hace que, debido a las interacciones electroestáticas soluto-soluto y membrana-soluto (como se ha expuesto previamente en el apartado 3.4.2), el rechazo no sea tan alto a pesar de la capa de solutos de CMC y almidón formada sobre la membrana.

Por otra parte, la Tabla IV.25 muestra el rechazo de materia orgánica y de NaCl que se ha obtenido durante la filtración del ES 17 a las tres presiones ensayadas. Como era de esperar debido al elevado umbral de corte molecular de la membrana, el rechazo de sal puede considerarse despreciable (<1.5%). En cuanto al rechazo de materia orgánica se han obtenido muy buenos resultados puesto que R_{org} es cercano al 90% en los tres casos. Puede apreciarse un ligero aumento de la retención de materia orgánica al variar la presión de 1 a 2 bar, que se justifica como en casos anteriores por la compactación de la capa de solutos que actúa como barrera secundaria al paso de las partículas. Por otra parte, el ligero descenso de R_{org} al aumentar la presión de 2 a 3 bar podría explicarse con el paso a través de la membrana de algunas de las partículas más pequeñas de almidón, bajo la creciente presión.

Tabla IV.25. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 17 a distinta PTM.

PTM (bar)	R_{org} (%)	R_{NaCl} (%)
1	90.32	0.65
2	90.97	0.67
3	89.04	1.31

3.6.3. Análisis de resistencias

Finalmente se ha llevado a cabo el correspondiente análisis de las resistencias, cuyos resultados se muestran en la Tabla IV.26. La resistencia total alcanza valores muy elevados, superiores a los obtenidos durante los ensayos con la disolución de almidón, lo que puede atribuirse a una mayor compactación de la capa de solutos formada en este caso sobre la superficie de la membrana debido a la presencia de varios componentes de distinto tamaño,

ofreciendo así una resistencia muy elevada al paso del disolvente. El ensuciamiento producido en la membrana durante el proceso es muy severo, con una contribución de R_f a la resistencia total superior al 85%, que aumenta con el incremento de presión. Dicho ensuciamiento se atribuye en su mayor parte a la presencia en el alimento de polisacáridos como el almidón y la CMC que, como se ha visto en apartados anteriores, son los componentes que provocan una mayor reducción del flux de permeado.

Tabla IV.26. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 17 a distinta PTM.

PTM (bar)	$R_t \times 10^{-12}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
1	18.27	14.59	85.41	29.97	70.03
2	22.47	11.70	88.30	13.36	86.64
3	29.06	9.75	90.25	36.24	63.76

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

A pesar de que la proporción de ensuciamiento irreversible es mucho mayor que la del reversible (lo que se atribuye principalmente al almidón y la CMC), no lo es tanto como en el caso del ES 16, especialmente a la presión más elevada, donde el ensuciamiento reversible supone aproximadamente un 36% de R_f . Esto implica que, en este caso, a PTM elevada el fenómeno de polarización por concentración juega también un papel relativamente importante en la disminución de la densidad de flujo observada.

4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE OTROS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

4.1. Influencia de la temperatura

Como se ha comentado en el capítulo I, los efluentes textiles se caracterizan por una temperatura superior a la ambiente debido a las elevadas temperaturas a las que tienen lugar ciertos procesos de la industria textil, como el lavado o la tintura. Las corrientes procedentes de dichos procesos se mezclan con otras corrientes de menor temperatura, por lo que el efluente final suele encontrarse en torno a los 40 °C. Dado que este parámetro puede influir notablemente en el comportamiento de la membrana se ha realizado un conjunto de ensayos con el efluente sintético que contiene todos los componentes estudiados (ES 17), por sus características más próximas a las de los efluentes reales, a distintas temperaturas para estudiar el efecto de este parámetro de operación (condiciones de operación en la Tabla III.14).

4.1.1. Efecto sobre J_p

El efecto de la temperatura del alimento sobre la densidad de flujo de permeado se muestra en la Figura IV.32, donde se presenta la evolución con el tiempo de J_p a las tres temperaturas ensayadas. Resulta evidente que la temperatura es un parámetro con un notable efecto sobre el flux de permeado, puesto que un aumento en la temperatura del alimento conduce a un marcado aumento de J_p . En concreto, en condiciones estacionarias el flux se ve incrementado en un 38.6% al pasar de 25 °C a 45 °C y se duplica al pasar de 25 °C a 60 °C. El efecto de la temperatura sobre el flux de permeado se debe a su efecto sobre la densidad y la viscosidad del fluido. Un aumento de la

temperatura conduce a una menor viscosidad del alimento, además de un incremento de la difusividad, por lo que se intensifica el transporte del disolvente a través de la membrana, aumentando el flux de permeado [56].

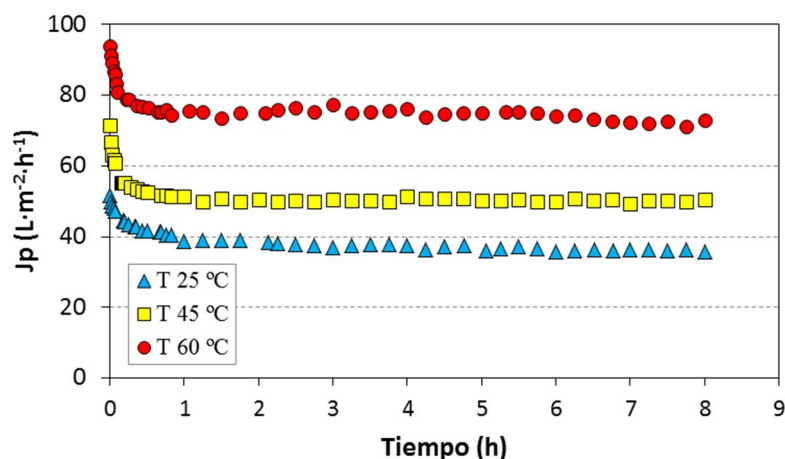


Figura IV.32. Influencia de la temperatura sobre J_p durante la UF de ES 17 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RB5 + $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl + $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CMC + $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ almidón).

En cuanto a los parámetros calculados a partir de los ensayos anteriores, la Tabla IV.27 muestra los resultados obtenidos. Debido al efecto comentado anteriormente, el flux promedio de permeado aumenta con la temperatura de manera significativa. Por otra parte, el coeficiente de descenso de flux, relacionado con la forma que adquiere la curva de evolución de J_p , disminuye al aumentar la temperatura, lo que indica que el tiempo requerido para alcanzar el flux estacionario es menor. Esto se puede comprobar en la Figura IV.32, donde se observa que a mayor temperatura el descenso inicial es más acusado, alcanzándose prácticamente en los minutos iniciales el valor de flux estacionario. Debido al mayor flujo de disolvente al aumentar la temperatura, las partículas de soluto pueden verse arrastradas más fácilmente hacia la superficie de la membrana, por lo que el bloqueo inicial de los poros se

produciría más rápidamente, comenzando antes por tanto la formación de la capa de solutos sobre la membrana, lo que explicaría el menor tiempo requerido para alcanzar las condiciones estacionarias. En cuanto a ΔJ y ΔK , indicadores del ensuciamiento total e irreversible, prácticamente se mantienen constantes a las tres temperaturas, lo que indica que la temperatura no tiene un efecto significativo sobre el ensuciamiento de la membrana.

Tabla IV.27. Parámetros obtenidos durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.

T (°C)	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
25	37.86	106.48	88.30	86.73
45	50.81	92.57	88.66	86.37
60	74.96	66.70	89.65	86.95

La relación entre J_p y la temperatura viene dada por la ecuación de tipo Arrhenius (IV.12), donde A_J se conoce como factor de frecuencia, E_J es la energía de activación, T la temperatura absoluta (K) y R_g la constante de los gases [57].

$$J_p = A_J \cdot e^{-\frac{E_J}{R_g \cdot T}} \quad (IV.12)$$

Según esta ecuación, el resultado de representar el logaritmo de J_p frente a la inversa de la temperatura es una línea recta, de cuya pendiente es posible calcular la energía de activación (ecuación IV.13).

$$\ln Jp = \ln A_J - \frac{E_J}{R_g \cdot T} \quad (\text{IV.13})$$

La Figura IV.33 muestra el ajuste de los datos de densidad de flujo de permeado estacionario en función de la temperatura, junto con la ecuación de la recta obtenida y el coeficiente de regresión.

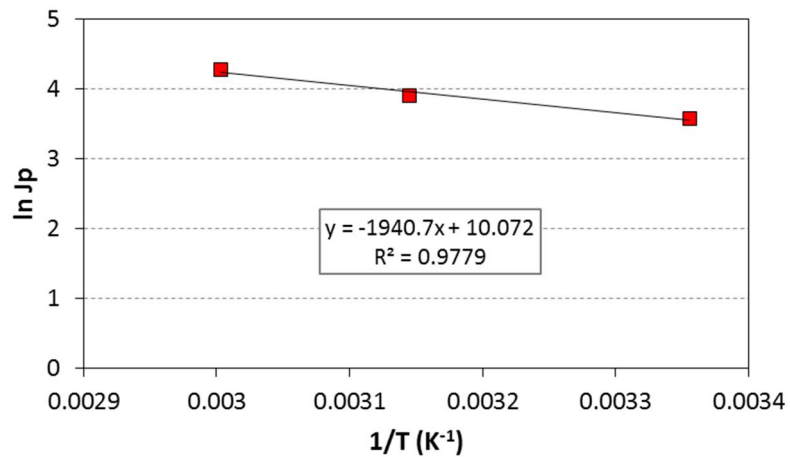


Figura IV.33. Gráfico de Arrhenius del efecto de la temperatura sobre J_p .

Como demuestra el valor del R^2 , la bondad del ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius es muy elevada, y los valores de A_J y E_J obtenidos son 2.37×10^4 y $1.61 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente.

4.1.2. Efecto sobre el rechazo de solutos

Por lo que respecta a la influencia de la temperatura sobre el rechazo de solutos, el efecto de este parámetro sobre la retención de colorante se muestra en la Figura IV.34.

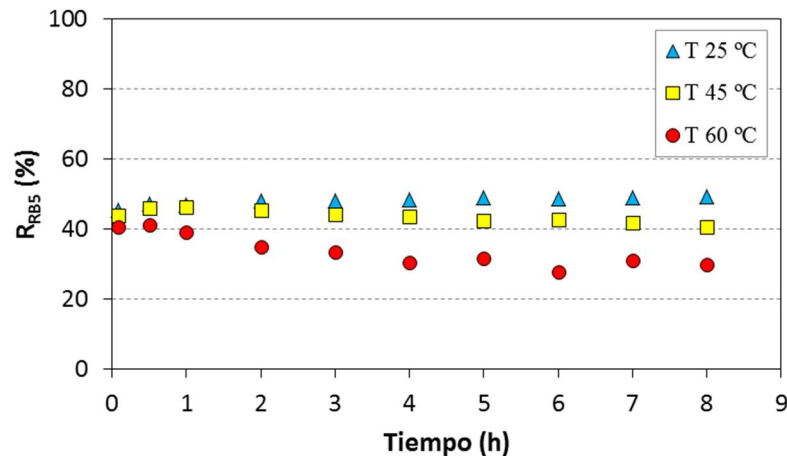


Figura IV.34. Influencia de la temperatura sobre R_{RB5} durante la UF de ES 17 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RB5 + $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CMC + $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ almidón).

Pese a que durante las primeras horas el rechazo de colorante es bastante similar a las tres temperaturas ensayadas, en condiciones estacionarias se observa un ligero empobrecimiento de la calidad del permeado en cuanto a la cantidad de colorante presente al aumentar la temperatura. El aumento de la difusividad de los solutos podría ser una justificación a dicho fenómeno, pues las moléculas de colorante serían transportadas más fácilmente a través de la membrana a mayor temperatura, aumentando por tanto su concentración en la corriente de permeado [58].

El rechazo de materia orgánica y de sal, en condiciones estacionarias, se presenta en la Tabla IV.28, donde puede observarse que independientemente de la temperatura el rechazo de almidón y CMC es muy elevado (en torno a 90%) mientras que el de NaCl es prácticamente despreciable (<4%). La ligera disminución del coeficiente de rechazo de materia orgánica con el aumento de la temperatura puede justificarse con la explicación anterior para el rechazo de RB5.

Tabla IV.28. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.

T (°C)	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)
25	90.97	0.67
45	90.04	3.24
60	88.22	2.38

4.1.3. Análisis de resistencias

Tal y como se ha procedido en apartados anteriores, para un estudio más profundo del ensuciamiento de la membrana, se han calculado las diferentes resistencias contribuyentes al descenso de la densidad de flujo durante los ensayos realizados a distintas temperaturas. Los resultados se recogen en la Tabla IV.29.

Tabla IV.29. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 17 a distinta temperatura.

T (°C)	Rt x 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	Rm/Rt ^a (%)	Rf/Rt (%)	Rf _{rev} /Rf ^b (%)	Rf _{irr} /Rf (%)
25	22.47	11.70	88.30	13.36	86.64
45	24.21	11.34	88.66	18.97	81.03
60	21.34	10.35	89.65	23.10	76.90

^a Rt = Rm + Rf

^b Rf = Rf_{rev} + Rf_{irr}

Obviamente, la resistencia intrínseca de la membrana varía con la temperatura, puesto que depende de la viscosidad del disolvente y ésta se ve afectada por este parámetro. Sin embargo, en la Tabla IV.29 se puede observar que la contribución porcentual de Rm a la resistencia total, aunque disminuye

ligeramente con la temperatura, presenta valores muy similares en los tres casos; por tanto, también el porcentaje correspondiente a la resistencia debida al ensuciamiento se mantiene prácticamente constante, aunque a la temperatura más elevada el ensuciamiento parece ligeramente superior. Como se ha expuesto anteriormente el aumento del flujo de disolvente con la temperatura podría suponer un mayor arrastre de partículas hacia las proximidades de la membrana, aumentando levemente el ensuciamiento producido, al acumularse dichas partículas en su superficie.

En cuanto a la reversibilidad del ensuciamiento ocasionado, es evidente que independientemente de la temperatura el ensuciamiento es mayormente irreversible (debido probablemente a la presencia de almidón y CMC, como se ha comentado anteriormente), aunque con el aumento de la temperatura aumenta también la proporción de ensuciamiento reversible. Una mayor temperatura de trabajo puede suponer que el fenómeno de polarización por concentración se acentúe debido a la acumulación de mayor cantidad de partículas sobre la superficie de la membrana al ser arrastradas más fácilmente con el aumento de flujo. Puesto que dicho fenómeno es reversible, se ve aumentada la proporción de R_{rev} .

Los resultados obtenidos permiten afirmar que trabajar en condiciones de temperatura superior a la temperatura ambiente (por ejemplo en torno a 45 °C) supone un aumento de la producción (mayor flux de permeado) sin afectar de forma muy significativa al ensuciamiento de la membrana ni a la selectividad de la misma. Por tanto, dado que normalmente la mayoría de los efluentes textiles a tratar se caracterizan por poseer temperaturas elevadas y dado que las membranas cerámicas son capaces de soportar tales condiciones sin sufrir daños en su estructura, podría resultar interesante tratar dichos

efluentes a la temperatura de origen, con el consiguiente ahorro de energía y aumento de la eficiencia del proceso.

4.2. Influencia del pH

El comportamiento de las membranas puede verse afectado no solamente por efectos estéricos sino también por las interacciones electroestáticas entre los solutos y la superficie de la membrana, las cuales dependen de la carga efectiva, que a su vez está relacionada con el pH de la disolución. Por tanto otro de los aspectos que se ha considerado interesante estudiar, puesto que los efluentes textiles se caracterizan por poseer pH principalmente alcalinos, es la influencia de dicho parámetro en el comportamiento de la membrana. Por ello se ha realizado una serie de ensayos con el efluente sintético más complejo (ES 17) y otros dos efluentes (ES 18 y ES 19) de la misma composición pero ajustando el pH mediante la adición de NaOH para comparar los resultados a pH 6.5, 8.5 y 10.5 (condiciones de operación en la Tabla III.15).

4.2.1. Efecto sobre J_p

El efecto del pH sobre la densidad de flujo de permeado se presenta en la Figura IV.35 mientras que los parámetros calculados a partir de dichos datos a los distintos pH ensayados, que muestran la influencia de éste sobre el comportamiento de la membrana, se recogen en la Tabla IV.30.

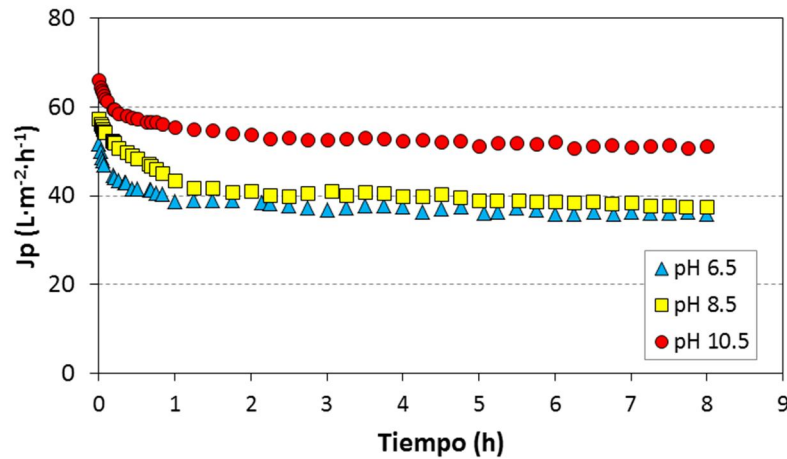


Figura IV.35. Influencia del pH sobre J_p .

Como se puede observar, efectivamente el pH ejerce cierta influencia sobre el comportamiento de la membrana, obteniéndose los mejores resultados a pH 10.5. A pH superiores al punto isoelectrico de la membrana (pH 5.3) ésta se encuentra cargada negativamente, al igual que los solutos presentes, que poseen carácter aniónico. Al disminuir el pH se reduce la carga efectiva de la membrana (ver Figura IV.10) por lo que las fuerzas de repulsión electroestáticas entre ésta y los solutos disminuyen, facilitándose la adsorción de solutos en la membrana. De este modo se acentúa el fenómeno de ensuciamiento y a consecuencia de ello se obtiene un menor J_p [59]. En la Tabla IV.30 se observa que los valores de ΔJ y ΔK disminuyen conforme aumenta el pH del alimento, a la vez que el flux promedio de permeado obtenido es mayor. También el coeficiente de descenso de flux presenta el valor más bajo al pH más elevado. Todos estos resultados confirman las observaciones anteriores acerca del menor ensuciamiento producido al aumentar el pH del alimento.

Los resultados concuerdan con los obtenidos por Moritz et al. [60] durante la ultrafiltración de una disolución de dextrano con una membrana de TiO₂ a pH entre 3 y 10. En dicho estudio, la densidad de flujo de permeado aumenta a medida que aumenta el pH de la disolución, siendo el mayor impedimento para la formación de una capa de contaminantes a causa de las fuerzas repulsivas entre membrana y soluto la explicación proporcionada para justificar dicho comportamiento.

Tabla IV.30. Parámetros obtenidos durante el estudio de la influencia del pH.

	pH	Parámetro			
		Jp _{med} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 17	6.5	37.86	106.48	88.30	86.73
ES 18	8.5	40.77	129.77	87.45	82.11
ES 19	10.5	53.19	79.23	81.97	69.23

4.2.2. Efecto sobre el rechazo de solutos

Por lo que respecta al rechazo de colorante, la Figura IV.36 muestra el efecto del pH sobre dicho parámetro. Observando la figura se puede afirmar que el aumento de pH supone en este caso una ligera disminución de la calidad del permeado en cuanto a concentración de colorante, pasando el rechazo en condiciones estacionarias de 49.2% a 34.8% al variar el valor del pH de la disolución de 6.5 a 10.5.

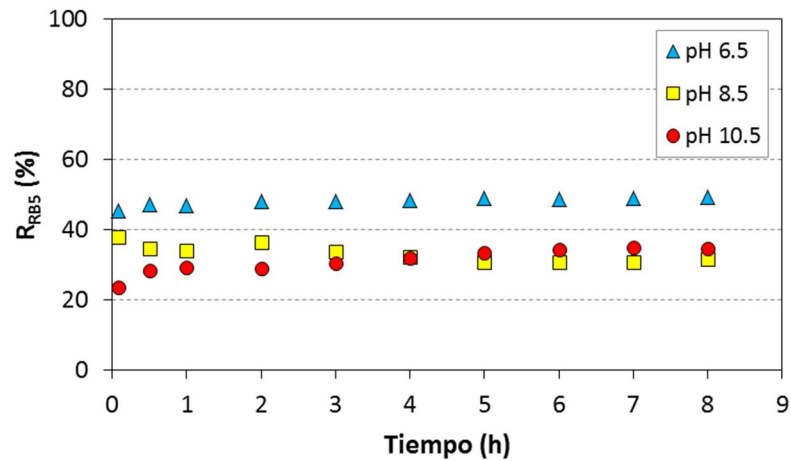


Figura IV.36. Influencia del pH sobre R_{RB5} .

Volviendo a la Figura IV.10, dado que al aumentar el pH la carga negativa de la membrana aumenta, cabría esperar un mayor rechazo de RB5 debido a la mayor repulsión electrostática. Sin embargo ya en la Figura IV.11, se observaba un descenso de la retención de colorante a pH elevados, lo que fue atribuido a un posible efecto de limpieza ejercido por el propio NaOH añadido para el ajuste del pH. Como se verá más adelante en el capítulo dedicado a la limpieza de las membranas, el NaOH ha demostrado ser un agente de limpieza eficaz para eliminar el colorante depositado en la membrana. Las disoluciones alcalinas limpian las membranas mediante hidrólisis y solubilización, incrementando la carga negativa y la solubilidad de los contaminantes orgánicos [61]. Por tanto puede ocurrir que al aumentar la concentración de NaOH en el alimento, parte de las moléculas de colorante depositadas en los poros de la membrana se solubilizan de nuevo al paso del disolvente a través de la membrana y por tanto aparezcan en la corriente de permeado, disminuyendo así el coeficiente de rechazo. Además de este efecto se debe tener en cuenta la presencia de NaCl en el alimento, que como ya se ha visto

anteriormente reduce las interacciones electroestáticas entre la membrana y el colorante, por lo que la repulsión electroestática debida al aumento del pH puede no ser suficiente para compensar la elevada cantidad de NaCl presente.

Barredo Damas [7] obtuvo resultados similares durante el tratamiento de efluentes textiles reales mediante una membrana de UF de 1 kDa, disminuyendo la retención de colorante en el orden pH 5>pH 8>pH 11, con un mayor flux de permeado al pH más elevado.

Por otra parte la Tabla IV.31 muestra los coeficientes de retención de materia orgánica y sal obtenidos durante los ensayos a distintos valores de pH. No se observa una clara influencia de este parámetro en cuanto al rechazo de materia orgánica, siendo R_{org} en todos los casos superior al 87%. El rechazo ligeramente inferior observado en los casos en los que se ha adicionado NaOH (ES 18 y 19) puede atribuirse al anteriormente mencionado efecto de autolimpieza que podría ejercer dicho compuesto sobre la membrana, que afecta a los compuestos orgánicos. Por lo que se refiere al rechazo de sal, independientemente del pH de la disolución se puede considerar despreciable, observándose que es prácticamente nulo en los tres casos.

Tabla IV.31. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante el estudio de la influencia del pH.

	pH	R_{org} (%)	R_{NaCl} (%)
ES 17	6.5	90.97	0.67
ES 18	8.5	87.21	0.27
ES 19	10.5	89.01	0.43

4.2.3. Análisis de resistencias

La Tabla IV.32 contiene los resultados obtenidos al realizar el correspondiente análisis de resistencias de los ensayos a distinto pH. Como se puede observar, la resistencia total disminuye al aumentar el pH, lo que se corresponde con el mayor flux de permeado obtenido bajo tales condiciones. Esta disminución de R_t se atribuye al menor ensuciamiento producido, puesto que la resistencia de la membrana se mantiene prácticamente constante para todos los ensayos. El ensuciamiento es muy significativo en todos los casos ($R_f/R_t > 80\%$), debido principalmente a la presencia de almidón y CMC en el alimento. Sin embargo la proporción de la resistencia debida al ensuciamiento disminuye conforme aumenta el pH, pasando R_f/R_t de aproximadamente 88% a 82% al variar el pH de 6.5 a 10.5.

Tabla IV.32. Resultados del análisis de resistencias durante el estudio de la influencia del pH.

	pH	$R_t \times 10^{-12}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
ES 17	6.5	22.47	11.70	88.30	13.36	86.64
ES 18	8.5	21.41	12.55	87.45	34.12	65.88
ES 19	10.5	15.83	18.03	81.97	50.50	49.50

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

En cuanto al tipo de ensuciamiento también resulta evidente la influencia del pH de la disolución, puesto que a pH 6.5 el ensuciamiento es en su mayoría irreversible mientras que al pH más elevado la proporción de ensuciamiento reversible e irreversible es prácticamente la misma. Es decir, el aumento de pH provoca que la resistencia debida a la polarización por concentración y a los

depósitos débilmente ligados a la membrana adquiera mayor importancia. Como se ha comentado previamente, la carga de la membrana aumenta con el pH, por lo que se incrementan las fuerzas de repulsión entre ésta y los solutos presentes. De este modo se dificulta la adsorción de los solutos en el interior de los poros de la membrana y disminuye el ensuciamiento irreversible. Además el NaOH debilita las interacciones entre los solutos depositados y la membrana, aumentando la reversibilidad del ensuciamiento producido.

A la vista de los resultados obtenidos a partir del estudio de la influencia del pH se puede afirmar que los procesos de ultrafiltración se pueden optimizar con el conocimiento de las propiedades electroquímicas de las membranas, pudiendo obtener una mayor producción o un ensuciamiento de carácter más reversible ajustando el pH del alimento según sea conveniente, teniendo en cuenta la carga de los solutos presentes y el potencial zeta de la membrana utilizada.

5. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MWCO

Una vez estudiado el efecto de distintos parámetros de operación así como de la composición del alimento sobre el comportamiento de la membrana, la siguiente fase del trabajo de investigación se ha centrado en la comparación de membranas de distinto corte molecular utilizando algunos de los efluentes sintéticos previamente estudiados. Por una parte se han comparado los resultados obtenidos con la membrana INSIDE CéRAM™ Daisy de 50 kDa durante la ultrafiltración de disoluciones de RB5/CMC a distintas concentraciones (ver Tabla III.16), con los obtenidos anteriormente con la membrana de 150 kDa. Por otra parte se ha utilizado la membrana INSIDE CéRAM™ de 1 kDa para la UF de varios efluentes sintéticos constituidos por entre uno y cuatro solutos (ver Tabla III.17) y se han comparado los resultados

obtenidos con los de la membrana de 150 kDa. Finalmente, tomando como referencia el efluente sintético más complejo y de características más similares a las de los efluentes reales se ha comparado el comportamiento de distintas membranas, con umbral de corte molecular de 1, 15, 50 y 150 kDa (ver Tabla III.18).

Para analizar el comportamiento de membranas de diferente corte molecular se ha utilizado el flux relativo ($J_p \cdot J_{p_w}^{-1}$), definido como la relación entre el flux de permeado y el flux de agua desionizada de la membrana respectiva. Este cociente es una medida indirecta de la disminución de la densidad de flujo, siendo mayor el descenso de J_p cuanto menor es el cociente $J_p \cdot J_{p_w}^{-1}$.

5.1. Ensayos con membrana de 50 kDa

La Figura IV.37 muestra la evolución del flux relativo durante los ensayos con los efluentes ES 10, 11 y 12 (disoluciones de RB5/CMC) mediante las membranas de 50 y 150 kDa a las tres presiones ensayadas.

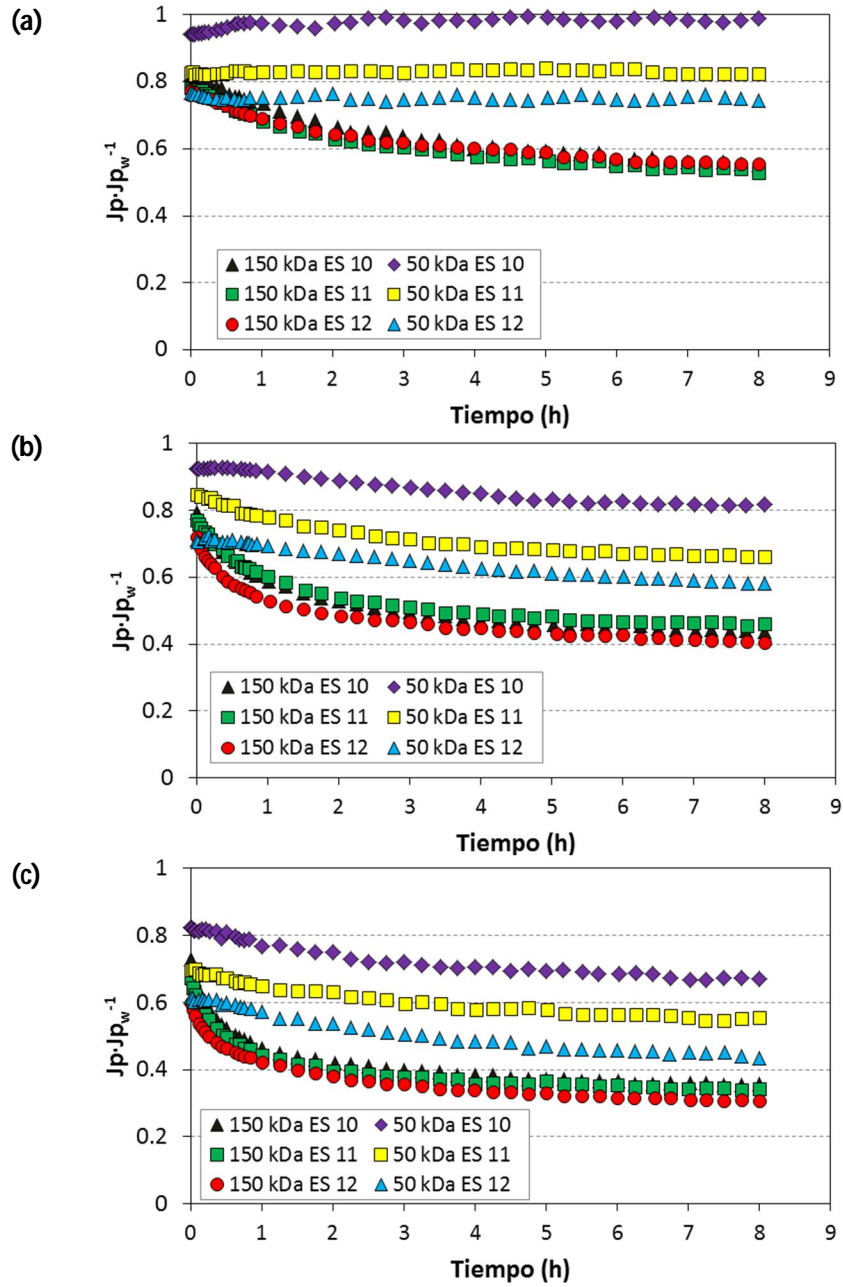


Figura IV.37. Influencia de PTM y MWCO sobre flux relativo durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 10: RB5+150mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L⁻¹ CMC).

Puede observarse que en la mayoría de los casos el flux relativo disminuye desde el inicio del experimento, comportamiento común en los procesos de ultrafiltración y previamente observado en los ensayos realizados y ya comentados. Sin embargo resulta evidente que dicho comportamiento difiere según el corte molecular de la membrana utilizada, pues el descenso del flux relativo es mucho más pronunciado para la membrana de 150 kDa bajo cualquiera de las presiones y concentraciones de CMC estudiadas. Un tamaño de poro mayor implica un flux de permeado inicial más elevado, por lo que mayor cantidad de partículas son conducidas por el flujo convectivo hacia la membrana. Además, debido al mayor tamaño de poro la accesibilidad a los mismos aumenta, facilitando la adsorción de más solutos, provocando un bloqueo parcial o completo de los poros [62,63]. Por tanto, las membranas con mayor corte molecular son más propensas al ensuciamiento, y en particular al bloqueo de poros [62].

Así como para la membrana de 150 kDa se observa una disminución más pronunciada durante las primeras horas (atribuida, como se ha comentado en el apartado 3.3.1, a la adsorción de solutos en el interior de los poros y al rápido bloqueo de los mismos), la membrana de 50 kDa muestra un descenso mucho menor y más gradual del flux relativo. Es más, a la presión más baja (Figura IV.37.a), no se observa para esta membrana una disminución de $J_p \cdot J_{p_w}^{-1}$, lo que implica que el J_p se mantiene prácticamente constante desde el inicio del experimento. En tal caso el ensuciamiento de la membrana puede suponerse despreciable, siendo probablemente el fenómeno de polarización por concentración el responsable de que la densidad de flujo de permeado sea inferior a la del agua pura [11] y en consecuencia el flux relativo sea distinto de 1.

Este comportamiento puede justificarse debido al gran tamaño de las moléculas de CMC (90 kDa) en comparación con el corte molecular de la

membrana (50 kDa). Cuando los poros son más pequeños que las partículas a separar, dichas partículas no pueden quedar atrapadas en el interior de los poros, sino que se desplazan por encima de la superficie debido a las fuerzas de cizalla generadas por el flujo tangencial [6]. En este caso las moléculas de CMC no pueden penetrar en la estructura interna de la membrana, siendo retenidas en su superficie y formando una capa que impide el paso de las moléculas de RB5, de menor tamaño. Al aumentar la presión, parte de dichas partículas de RB5 puede ser forzada a atravesar la capa de solutos y penetrar en la membrana, adsorbiéndose en su interior y provocando poco a poco el ensuciamiento de la misma, lo que justificaría el ligero descenso del flux relativo observado en la membrana de 50 kDa a 2 y 3 bar (Figura IV.37.b y c). Por el contrario, en el caso de la membrana de 150 kDa, como ya se ha comentado en el apartado 3.3.1, al ser la molécula de CMC de menor tamaño que el MWCO, inicialmente las partículas sí pueden introducirse en los poros y adsorberse en sus paredes, provocando el descenso inicial de la densidad de flujo más abrupto, observado durante las primeras horas de ensayo.

Por lo que respecta al efecto de la presión, el comportamiento de la membrana de 50 kDa es similar al de la membrana de 150 kDa, comentado previamente. Es decir, el flux relativo (y por tanto J_p) disminuye al aumentar la PTM, lo que está relacionado con el fenómeno de ensuciamiento. Al aumentar la presión, como fuerza impulsora del proceso, aumenta la cantidad de partículas transportadas hacia la superficie de la membrana incrementándose la acumulación de solutos, lo que produce un fenómeno más severo de polarización por concentración y por consiguiente un aumento del grosor de la capa gel [28,64]. Este efecto es más evidente en el caso de la membrana de mayor corte molecular, debido al ya mencionado efecto del ensuciamiento, más severo en este caso.

En lo referente al efecto de la concentración de CMC, tal y como se observa en la Figura IV.37, dicho efecto es más evidente para la membrana de 50 kDa, produciéndose el deterioro de la eficiencia del proceso al aumentar la concentración de polisacárido, puesto que los valores de flux relativo disminuyen significativamente. Del mismo modo, Sarkar [37] en su estudio observó un aumento en la capa de polarización por concentración como resultado del incremento de la concentración del alimento al filtrar pectina como polisacárido, lo que producía un mayor grosor de la capa gel, aumentando la resistencia a la filtración y por tanto disminuyendo el flux de permeado.

En cuanto a los valores de los parámetros calculados a partir de los datos de flux, mostrados en la Tabla IV.33, se puede apreciar que en todos los casos el flux promedio de permeado obtenido es menor para la membrana de 150 kDa, pese a tener un mayor tamaño de poro y por tanto una permeabilidad más elevada. Estos resultados se atribuyen al grado de ensuciamiento que, de acuerdo con las observaciones anteriores, es más severo al aumentar el tamaño de poro, conduciendo a un descenso de la densidad de flujo más notable y por tanto a un menor flux promedio de permeado. Membranas con mayor tamaño de poro tendrán inicialmente un mayor flux respecto a membranas más cerradas, pero finalmente (a veces rápidamente) el flux será menor [6].

Tabla IV.33. Parámetros obtenidos durante la UF de distintos efluentes con membranas de 50 kDa y 150 kDa a distinta PTM. (ES 10: RB5+150mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L⁻¹ CMC).

	PTM (bar)	50 kDa			150 kDa		
		J _{pmed} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	J _{pmed} (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)
ES 10	1	130.67	-19.96	1.89	91.83	113.30	44.39
	2	231.67	35.05	18.49	150.67	171.00	56.09
	3	289.96	61.55	32.90	178.63	198.65	64.29
ES 11	1	111.57	-3.06	17.64	88.57	111.00	46.32
	2	196.28	77.55	33.63	146.30	153.67	53.92
	3	245.46	69.52	45.03	166.89	192.05	65.83
ES 12	1	104.25	8.35	24.54	91.30	96.63	44.40
	2	183.17	53.16	41.52	136.32	162.18	59.04
	3	208.17	88.94	55.43	156.85	181.82	69.12

El menor ensuciamiento producido en la membrana de menor corte molecular queda reflejado en los valores más bajos de CDF y ΔJ obtenidos, variando este último parámetro entre 1.89% y 55.43% para la membrana de 50 kDa y entre 44.39% y 69.12% para la de 150 kDa. En cuanto a los valores del coeficiente de descenso de flux, cuanto mayor es CDF mayor es el descenso de la densidad de flujo desde el punto inicial. Al aumentar el tamaño de poro, mayor cantidad de partículas son capaces de penetrar en los mismos, provocando bien la disminución del tamaño efectivo o bien el taponamiento completo. Como consecuencia, y a lo largo del tiempo de operación, se obtiene una mayor disminución del flux. Cabe destacar los valores negativos de CDF

obtenidos en los ensayos llevados a cabo con la membrana de 50 kDa a 1 bar y concentración de CMC de 150 y 300 mg·L⁻¹. En este caso, el efecto ejercido por las fuerzas de cizalla domina el proceso sobre la fuerza impulsora de la presión. De este modo las fuerzas tangenciales sobre la superficie de la membrana devuelven la mayor parte de las moléculas acumuladas hacia el seno de la disolución, lo que supone una reducción del espesor de la capa de partículas [65]. En estos casos la fuerza neta permite la eliminación de solutos adheridos a la superficie de la membrana en vez de forzarlos hacia el interior de los poros, previniendo la acumulación de solutos que puede conducir a la formación de una capa gel sobre la superficie. Así se favorece la reducción de la resistencia de filtración y por tanto se observa un ligero ascenso del flux de permeado, en lugar del esperado descenso, lo que conduce a valores negativos de CDF.

Tal y como se muestra en la Tabla IV.33, para ambas membranas el CDF aumenta al aumentar la presión aplicada. Debido a la mayor fuerza impulsora las partículas se aproximan más a la superficie de la membrana y al interior de los poros. Como resultado, el flujo de disolvente se ve entorpecido, aumentando también el ensuciamiento y en consecuencia, disminuyendo la densidad de flujo. Además un aumento de PTM conduce a mayores valores de $J_{p_{med}}$ en ambos casos, lo que como ya se ha mencionado previamente, está asociado al aumento de la fuerza impulsora. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que este incremento no es lineal, puesto que por ejemplo durante la UF del ES 10 un aumento de 1 a 2 bar supone el aumento de $J_{p_{med}}$ en un 77.3% y un 64.1% para las membranas de 50 y 150 kDa respectivamente, mientras que aumentar la presión de 2 a 3 bar conduce a un aumento del 25.2% y del 18.6% de los valores de $J_{p_{med}}$ respectivos. Al aumentar la presión, el proceso entra en una zona en la que tiende a independizarse de la presión y,

debido a la formación de la capa gel, la transferencia de materia empieza a gobernar el proceso [62].

En cuanto al efecto de la concentración de CMC sobre los valores de $J_{p_{med}}$, resulta evidente en ambas membranas la disminución del flux promedio de permeado al aumentar la cantidad de CMC presente en la disolución alimento. Mayor concentración implica un aumento del efecto de polarización por concentración, lo que conduce a la acumulación de partículas en las proximidades de la membrana. Como consecuencia aumenta el grosor de la capa gel formada y por tanto disminuye el flux de permeado obtenido [28]. Esto explicaría también el aumento de los valores de CDF en el caso de la membrana de menor corte molecular al aumentar la concentración de CMC en el alimento. Sin embargo, para la membrana de 150 kDa se observa el efecto contrario, pues los valores de CDF en líneas generales disminuyen al aumentar la cantidad de CMC presente. Esto implica que en tal caso el descenso de flux desde el instante inicial es menor y que el estado estacionario se alcanza en un periodo de tiempo más corto, lo que podría justificarse con la formación más rápida de la capa gel sobre la membrana al aumentar la concentración.

Por otra parte la Figura IV.38 muestra la evolución del rechazo de colorante obtenido mediante las membranas de 50 y 150 kDa para los distintos efluentes a las tres presiones ensayadas. Para facilitar la comparación, pues para ambas membranas el rechazo es muy elevado, las gráficas se han representado en una escala de rechazo entre 90% y 100%.

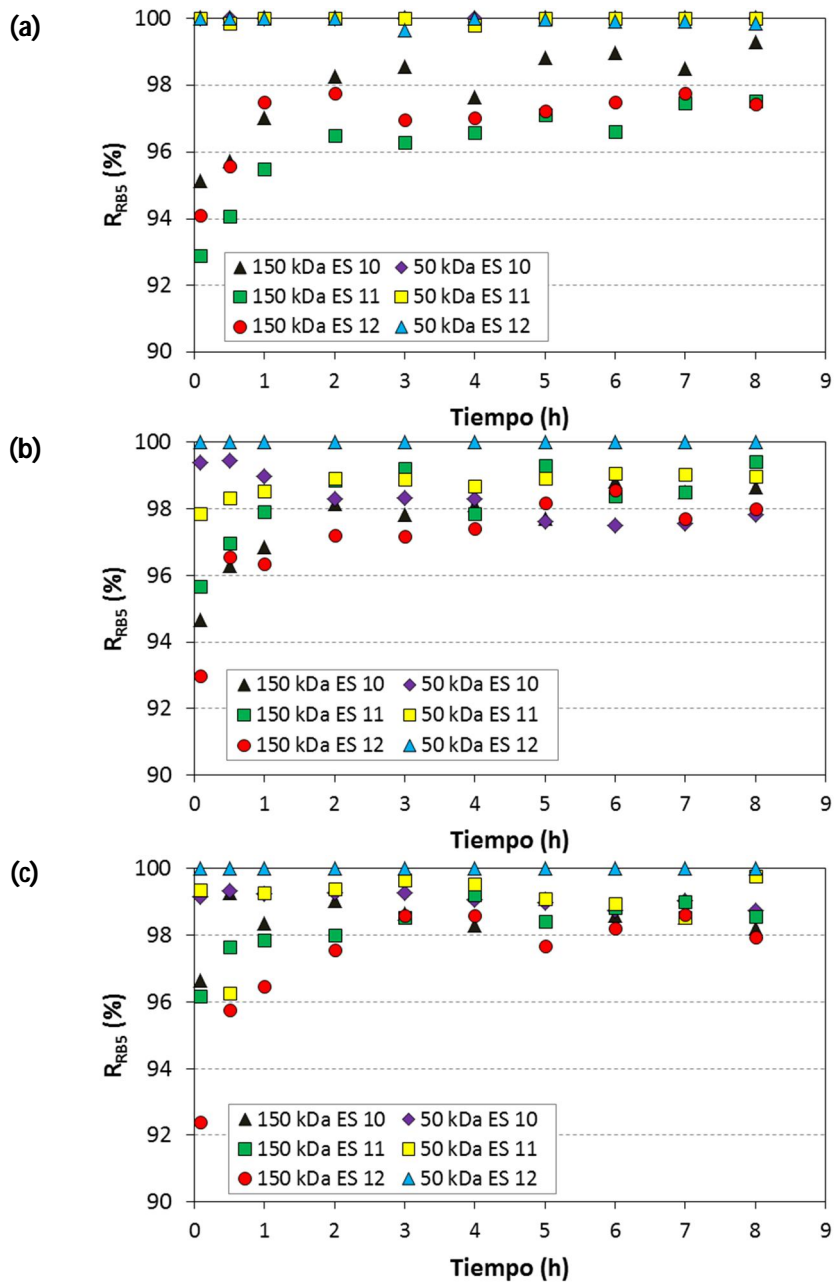


Figura IV.38. Influencia de PTM y MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de ES 10, ES 11 y ES 12. PTM (a) 1 bar, (b) 2 bar y (c) 3 bar. (ES 10: $RB5+150mg \cdot L^{-1}$ CMC, ES 11: $RB5+300mg \cdot L^{-1}$ CMC, ES 12: $RB5+450mg \cdot L^{-1}$ CMC).

El elevado rechazo de colorante obtenido en todos los ensayos (entre 97.5% y 100% en condiciones estacionarias) a pesar del pequeño tamaño de las moléculas de RB5 en comparación con los MWCO de ambas membranas, se atribuye a la presencia de CMC, como se ha explicado previamente en el apartado 3.3.2. En todos los casos el rechazo de colorante es superior en la membrana de 50 kDa, lo que es de esperar debido al menor tamaño de poro que provoca una mayor acumulación de partículas de CMC sobre la superficie impidiendo el paso de las partículas de colorante. Este fenómeno conlleva otra diferencia observada con respecto a la evolución del rechazo de RB5 al utilizar la membrana de 150 kDa. En tales casos, aunque muy ligero, se observa un aumento del rechazo con el tiempo, especialmente durante la primera de ensayo. Sin embargo en el caso de la membrana de 50 kDa, el rechazo es prácticamente constante desde el inicio. De este modo se puede establecer cierta relación entre este comportamiento y el del flux relativo, en la Figura IV.37. Al igual que en la discusión de dicha figura, el comportamiento observado puede atribuirse a la formación de una capa de solutos sobre la superficie de la membrana, que es más inmediata en el caso de la membrana de menor corte molecular. De este modo la selectividad del proceso está gobernada por dicha capa y no por la membrana en sí, obteniéndose elevados coeficientes de rechazo de colorante en ambos casos, ligeramente superiores para la membrana de 50 kDa debido a la mayor acumulación de partículas de CMC.

Por lo que respecta a la influencia del corte molecular sobre la reducción de DQO, es evidente en la Tabla IV.34 que la materia orgánica ha sido rechazada prácticamente en su totalidad independientemente del MWCO, obteniéndose índices de rechazo entre 98.5% y 99.4%. Los valores obtenidos de R_{org} son muy similares para ambas membranas. El rechazo total de la CMC era de esperar al utilizar la membrana de 50 kDa, por el mayor tamaño de las

moléculas en relación al corte molecular de la membrana. Sin embargo, los valores de rechazo de la membrana de 150 kDa, comparables a los de la de menor MWCO, se atribuyen al rol que ejerce la capa gel formada en la superficie debido a la acumulación de solutos, como se ha comentado previamente en el apartado 3.3.

Tabla IV.34. Rechazo de materia orgánica durante la UF de distintos efluentes con membranas de 50 kDa y 150 kDa a distinta PTM (ES 10: RB5+150mg·L⁻¹ CMC, ES 11: RB5+300mg·L⁻¹ CMC, ES 12: RB5+450mg·L⁻¹ CMC).

	PTM (bar)	R _{org} (%)	
		50 kDa	150 kDa
ES 10	1	98.57	98.57
	2	98.57	99.07
	3	98.62	98.89
ES 11	1	99.09	99.23
	2	99.00	99.18
	3	99.00	99.15
ES 12	1	99.30	99.41
	2	99.29	99.37
	3	99.30	99.35

5.2. Ensayos con membrana de 1 kDa

La Figura IV.39 presenta la evolución del flux relativo durante la UF de efluentes sintéticos de distinta composición con la membrana de 150 kDa estudiada anteriormente y con la de 1 kDa. La composición y características de

los efluentes se pueden consultar en la Tabla III.10. Por otra parte la Tabla IV.35 contiene los valores de los parámetros calculados a partir de los datos de dichos ensayos.

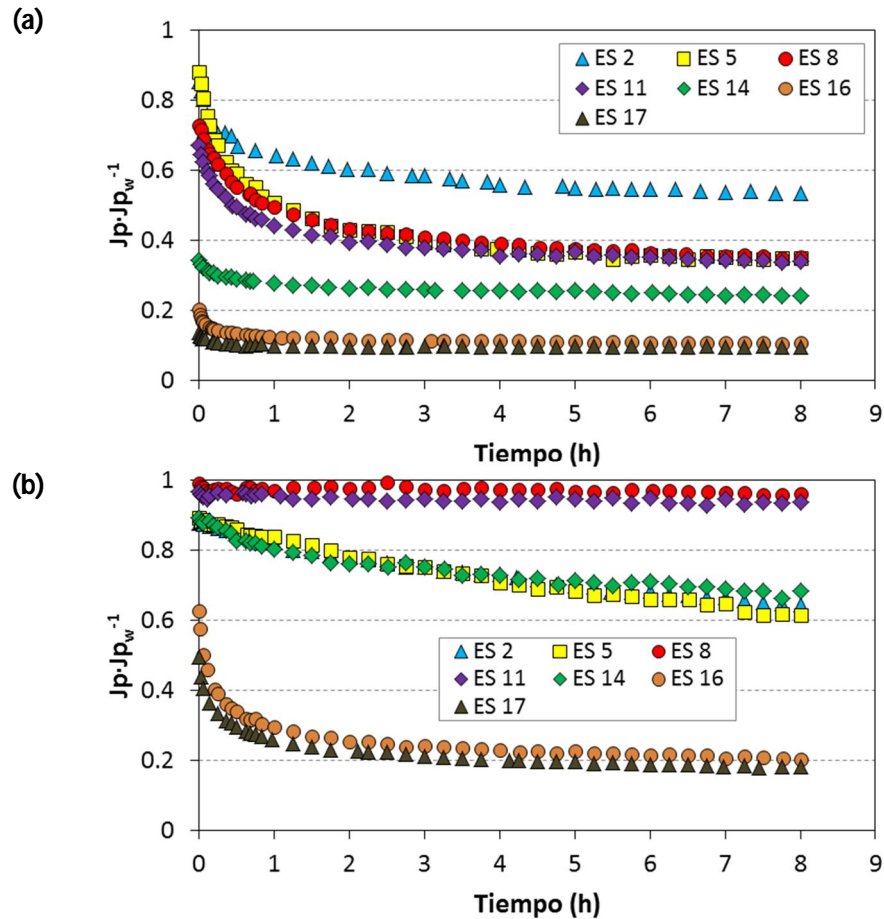


Figura IV.39. Influencia de MWCO sobre flux relativo durante la UF de distintos efluentes. (a) 150 kDa, (b) 1 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Como se puede observar, el comportamiento de las membranas ante los distintos efluentes sintéticos es muy diferente según su umbral de corte

molecular. Una de las principales diferencias es que en cualquiera de los casos para un mismo efluente el flux relativo es mucho menor en el caso de la membrana de 150 kDa, lo que implica un mayor descenso de flux debido al ensuciamiento más severo que se produce. Tomando como ejemplo el efluente ES 14, en el estado estacionario el flux relativo para la membrana de 1 kDa es 0.68, mientras que para la membrana de 150 kDa es 0.24. Como ya se ha expuesto previamente durante la comparación de las membranas de 50 y 150 kDa, las membranas con mayor corte molecular son más propensas al ensuciamiento, en particular al bloqueo de poros. El mayor ensuciamiento sufrido por la membrana de 150 kDa se confirma con los valores de CDF, ΔJ y ΔK muy superiores a los de la membrana de 1 kDa (exceptuando el parámetro CDF durante la filtración de ES 16 y 17). Por ejemplo, a excepción de los alimentos en los que el almidón está presente, la reducción de flux para la membrana de 1 kDa varía entre 3.67% y 34.74%, mientras que en el caso de la membrana de mayor MWCO la reducción de flux es superior al 46% en todos los casos.

El flux promedio obtenido con la membrana más abierta es superior al de la membrana de 1 kDa independientemente del efluente utilizado, lo que está relacionado con la menor resistencia intrínseca que presentan las membranas al aumentar el MWCO. Aun así, las diferencias entre los valores de flux promedio de permeado en algunos casos (especialmente en presencia de almidón) no son tan significativas como cabría esperar teniendo en cuenta la gran diferencia existente entre los coeficientes de permeabilidad de ambas membranas (ver Tabla IV.1). Por tanto, pese a que en un principio sería lógico esperar una producción mucho mayor con la membrana de 150 kDa, la diferencia de producción no es muy notable debido al severo ensuciamiento al que ésta se ve sometida en comparación con la membrana de umbral de corte molecular inferior (por ejemplo se obtiene un $J_{p_{med}}$ de $42.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con la

membrana de 150 kDa frente a $25.83 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con la membrana de 1 kDa en el caso de ES 17).

Tabla IV.35. *Parámetros obtenidos durante la UF de distintos efluentes con membranas de 1 kDa y 150 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).*

	1 kDa				150 kDa			
	$J_{p_{med}}$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)	$J_{p_{med}}$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 2	84.74	79.68	34.74	27.47	252.55	153.02	46.03	31.82
ES 5	82.87	86.07	37.41	20.32	172.49	240.79	65.05	55.90
ES 8	105.23	1.86	3.67	1.65	176.93	198.53	64.61	61.80
ES 11	104.82	6.00	6.29	1.90	166.89	192.05	65.83	61.54
ES 14	83.20	81.45	32.04	22.18	116.45	100.71	75.62	66.89
ES 16	27.66	255.33	79.18	74.52	52.81	166.37	89.29	87.99
ES 17	25.83	241.31	81.76	79.73	42.40	102.58	90.25	85.52

Otra de las diferencias evidentes entre ambas membranas es el distinto perfil de descenso de flux observado en la Figura IV.39 para un mismo efluente. La UF mediante la membrana de 150 kDa proporciona perfiles de flux relativo con un marcado descenso inicial, mientras que utilizando la membrana de 1 kDa, excepto en los casos en los que el almidón se encuentra presente (ES 16 y 17), el descenso es mucho más gradual (ES 2, 5 y 14) o no se observa en absoluto (ES 8 y ES 11). Este fenómeno se puede asociar a los distintos mecanismos de ensuciamiento que tienen lugar según el corte molecular de la membrana y el tamaño de los solutos. Partículas cuyo tamaño es menor que el tamaño de poro nominal de la membrana producen el estrechamiento de los poros; partículas de tamaño igual o comparable con el tamaño del poro,

provocan el taponamiento de éstos, y partículas más grandes que el poro de la membrana conducen a la formación de una torta o película densa sobre la superficie de la misma [18].

En el caso de la membrana de 150 kDa todas las curvas se caracterizan por exhibir un descenso inicial de flux muy pronunciado seguido de una disminución más gradual y de una posterior estabilización de la densidad de flujo. Dicho comportamiento sugiere un cambio de mecanismo de ensuciamiento durante el transcurso de la ultrafiltración, pasando del bloqueo de los poros, que tiene lugar durante la primera etapa, a la formación de una torta o capa de solutos [66,67]. La transición es más rápida en el caso de los efluentes ES 14, 16 y 17, donde el bloqueo de los poros es el mecanismo dominante durante un periodo de tiempo muy corto (10-20 minutos). Este comportamiento se puede atribuir a la ya anteriormente citada tendencia de las membranas de elevado MWCO a sufrir bloqueo de poros debido al fácil acceso de las partículas a la estructura interna. De este modo las moléculas de RB5 y de CMC (de peso molecular inferior al MWCO de la membrana más abierta) y algunas de las cadenas de almidón más pequeñas pueden acceder fácilmente al interior de la membrana de 150 kDa y posteriormente agregarse y aglomerarse en los poros, disminuyendo rápidamente su tamaño efectivo y finalmente provocando su bloqueo completo [68].

Sin embargo los perfiles del flux relativo en el caso de la membrana de 1 kDa son muy diferentes. Por ejemplo, durante los ensayos con la disolución de colorante (ES 2) y con la disolución de RB5/NaCl (ES 5) se observa un descenso del flux, pero es mucho más gradual que en el caso de la membrana más abierta. El RB5 posee un peso molecular comparable al MWCO de la membrana de 1 kDa, por lo que el mecanismo de ensuciamiento esperado sería el bloqueo de poros. Debido al tamaño de poro mucho menor en comparación con la membrana de 150 kDa el

acceso de las partículas de colorante a la estructura interna de la membrana de 1 kDa es más difícil, por lo que el flux desciende más lentamente. De hecho, el estado estacionario no se observa prácticamente hasta el final del experimento, lo que indica que el espesor de la capa de partículas sobre la membrana no ha alcanzado el equilibrio hasta pasado un largo periodo de tiempo.

En cuanto a los ensayos con disolución de CMC (ES 8) y de RB5/CMC (ES 11), el flux relativo se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento. De hecho, por ejemplo, la reducción total de flux en el ensayo con el ES 8 es de 3.67%, y la reducción de la permeabilidad de tan sólo 1.65%, por lo que se puede considerar despreciable y asumir que en este caso, al igual que con el ES 11, no se ha producido el ensuciamiento de la membrana. Van der Bruggen et al. [35] obtuvieron resultados similares al tratar efluentes textiles con una membrana cuyos poros eran lo suficientemente estrechos como para impedir la penetración de los solutos a la estructura interna. Puesto que la CMC posee un peso molecular mucho mayor que el umbral de corte molecular de la membrana de 1 kDa las moléculas son completamente retenidas, sin penetrar en el interior de los poros, formando una capa externa que impide incluso el acceso de las partículas de RB5, más pequeñas, en el caso del ES 11. El impedimento del paso de las partículas de RB5, está afectado también por interacciones electroestáticas entre CMC y RB5 puesto que al añadir NaCl (ES 14) se observa un perfil muy similar al de ES 2 y 5, indicando que en este caso sí se produce ensuciamiento interno a causa de la penetración de partículas de RB5. Esto se asocia al debilitamiento de las posibles interacciones de repulsión entre RB5 y CMC (ambos de carácter aniónico) en presencia de NaCl, ya comentado en el apartado 3.4.2.

En el caso de los efluentes con presencia de almidón (ES 16 y 17), el perfil del flux relativo es algo más parecido al de la membrana de 150 kDa puesto que

también se observa un importante descenso del flux de permeado ya desde el inicio del ensayo, siendo el flux relativo en el instante inicial de 0.63 y 0.50 para ES 16 y 17 respectivamente. Esto se puede justificar, tal y como se ha mencionado con anterioridad durante el estudio de la membrana de 150 kDa, con el rápido bloqueo de los poros que tiene lugar debido a la penetración de las cadenas de almidón más pequeñas (formadas debido a la depolimerización del almidón al aumentar la temperatura para su disolución) junto con un acusado efecto de polarización por concentración desde el inicio del experimento debido a la acumulación de partículas de almidón de gran tamaño en las proximidades de la superficie de la membrana. El hecho de que ciertas cadenas de almidón de menor tamaño puedan atravesar la membrana de 1 kDa se confirma con la medida de DQO de la corriente de permeado, 70 ppm aproximadamente en el caso de la UF de ES 16, que indica que, aunque en pequeña concentración, existe cierta cantidad de materia orgánica presente en el permeado. Por el contrario este fenómeno no se ha observado durante la UF del efluente simple de CMC o la disolución de RB5/CMC, en la que la medida de DQO del permeado ha sido inferior a 4 ppm, confirmando que la CMC es completamente retenida por la membrana de 1 kDa. Este hecho concuerda con el perfil de flux relativo observado en tales casos (ES 8 y 11) en la Figura IV.39.b, que se mantiene constante, lo que indica que las partículas no penetran en el interior de los poros.

Partículas más grandes (como las de la CMC) al depositarse forman capas más porosas [69] mientras que cuando las partículas son más pequeñas o tienen distintos tamaños (como puede ocurrir con la disolución de almidón) se forman capas más compactas, menos porosas, por lo que la resistencia ofrecida al paso del disolvente es mayor y menor el flux de permeado obtenido. Esto

podría justificar los valores de flux relativo tan bajos obtenidos en ambos casos durante la UF de efluentes con presencia de almidón (ES 16 y 17).

A continuación se presenta en la Figura IV.40 el rechazo de colorante obtenido con ambas membranas durante los ensayos anteriores. Lógicamente sólo están presentes en dicha figura aquellos efluentes de la Figura IV.39 que contienen RB5.

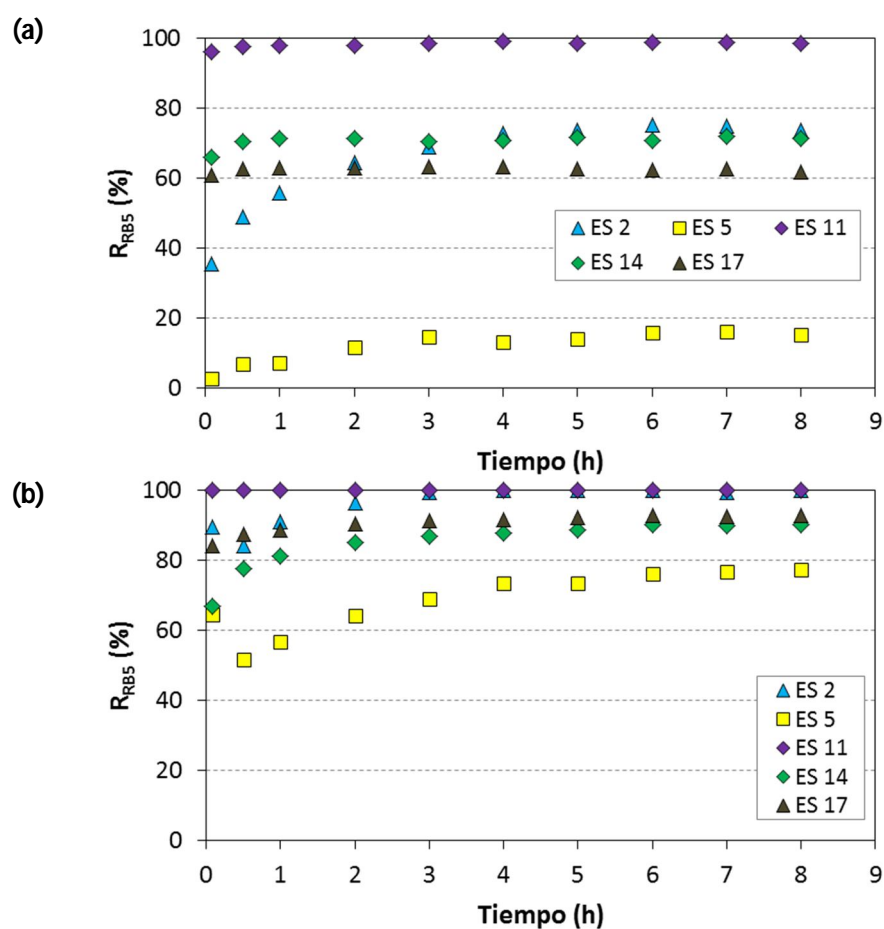


Figura IV.40. Influencia de MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de distintos efluentes.

(a) 150 kDa, (b) 1 kDa. (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Como cabe esperar debido al menor tamaño de poro, la retención de RB5 es mayor en todos los casos al utilizar la membrana de 1 kDa. Pese a esta diferencia, el comportamiento de ambas membranas ante los distintos efluentes es bastante similar. Por ejemplo, en ambos casos el rechazo durante el ensayo con la disolución RB5/NaCl (ES 5) es menor respecto al de la disolución de RB5 (ES 2). El peso molecular del colorante es comparable al de la membrana de 1 kDa, por ello, a pesar de la influencia negativa que ejerce el NaCl sobre el rechazo de colorante, éste sigue siendo razonablemente alto (77% en condiciones estacionarias). A su vez, con ambas membranas el R_{RB5} muestra un valor prácticamente del 100% durante el ensayo con la disolución RB5/CMC (ES 11). Como ya se ha comentado las moléculas más grandes forman una membrana secundaria dinámica que inhibe el paso de las moléculas pequeñas [6]. Sin embargo, pese a la presencia de CMC, con las dos membranas el rechazo disminuye en los ensayos con ES 14 y 17, debido a la adición de NaCl.

Por último, los valores de rechazo de materia orgánica y de sal de ambas membranas se recogen en la Tabla IV.36. Se puede observar que la retención de materia orgánica es muy similar para las dos membranas estudiadas, presentando valores muy elevados (>89%) independientemente del alimento utilizado. En ambos casos R_{org} es ligeramente inferior durante la filtración de efluentes que contienen almidón (ES 16 y 17) debido a que, tal y como se ha expuesto anteriormente, ciertas cadenas de almidón de menor tamaño podrían penetrar en la membrana pasando a la corriente de permeado. En cuanto al rechazo de NaCl, es prácticamente despreciable (<4%) para las dos membranas utilizadas.

Tabla IV.36. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de distintos efluentes con membranas de 1 kDa y 150 kDa (ES 5: RB5+NaCl, ES 8: CMC, ES 11: RB5+CMC, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 16: almidón, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	1 kDa		150 kDa	
	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)
ES 5	-	1.89	-	1.47
ES 8	98.76	-	98.72	-
ES 11	98.93	-	99.15	-
ES 14	96.43	2.88	95.90	3.70
ES 16	94.86	-	94.79	-
ES 17	93.15	3.50	89.04	1.31

5.3. Ensayos con membranas de 1, 15, 50 y 150 kDa

La evolución del flux relativo obtenido con las cuatro membranas ensayadas, de distinto corte molecular, durante la UF de ES 18 se muestra en la Figura IV.41. Por otra parte en la Tabla IV.37 se recogen los valores de los parámetros calculados a partir de dichos datos. Con ello se pretende comparar el comportamiento de las distintas membranas ante una disolución modelo formulada con el fin de simular de la manera más próxima a la realidad posible un efluente de la industria textil y de este modo poder predecir de manera aproximada el comportamiento observado en una aplicación práctica real.

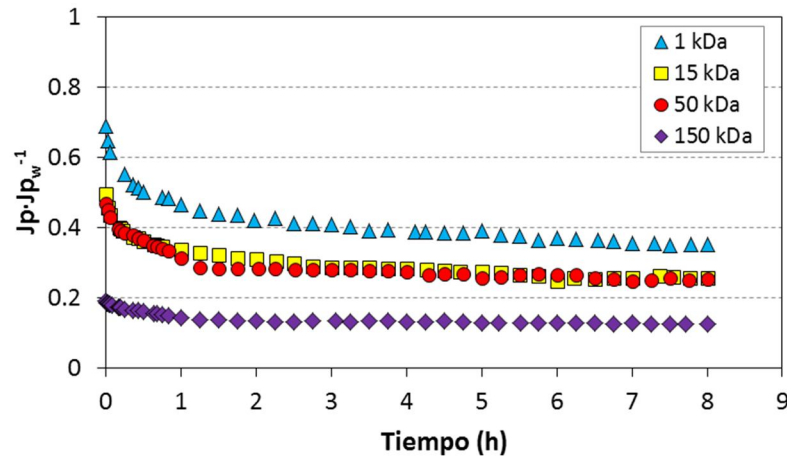


Figura IV.41. Influencia de MWCO sobre flux relativo durante la UF de ES 18.
(ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).

Resulta evidente en la figura anterior que $J_p \cdot J_{p_w}^{-1}$ disminuye notablemente al aumentar el corte molecular. El flux relativo en el instante inicial es 0.69, 0.5, 0.47 y 0.19 para las membranas de 1, 15, 50 y 150 kDa respectivamente. Este hecho sugiere que los solutos presentes en la disolución tienden a obstruir más fácilmente el flujo a través de los poros más grandes [70]. Cuanto mayor es el corte molecular de la membrana mayor es su permeabilidad y por tanto más elevado el flux que produce inicialmente cuando aún está limpia. Un mayor flux favorece la formación de la capa de polarización por concentración y simultáneamente la acumulación de solutos en las cercanías de la membrana. Las partículas más pequeñas pueden atravesar la capa de polarización y la posible torta formada sobre la membrana, penetrando en el interior de los poros. De este modo puede tener lugar la adsorción de partículas, lo que conlleva la reducción del tamaño efectivo de poro y su taponamiento, restringiendo así el flujo del fluido y por tanto provocando un mayor descenso del flux de permeado [71,72]. Brites Alves y de Pinho [73] obtuvieron resultados similares, observando un descenso de flux

más elevado en la filtración con membranas de mayor corte molecular, atribuyendo este efecto al ensuciamiento más pronunciado al aumentar el MWCO. Del mismo modo Kim et al. [74] observaron en su estudio que los solutos se depositaban más fácilmente en las cavidades de la membrana al aumentar el tamaño de poro.

Tabla IV.37. *Parámetros obtenidos durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).*

MWCO (kDa)	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	31.58	178.21	64.88	54.46
15	36.36	173.11	74.02	69.20
50	56.01	174.04	74.78	70.93
150	40.77	129.77	87.45	82.11

Como se puede ver en la tabla el flux promedio de permeado aumenta cuanto mayor es el corte molecular de la membrana, lo que es de esperar debido al mayor tamaño de poro y por tanto a la mayor permeabilidad (ver Tabla IV.1). Sin embargo, pese a la elevada permeabilidad de la membrana de 150 kDa, el flux promedio de permeado obtenido es menor que el de la membrana de 50 kDa, lo que se atribuye al mayor ensuciamiento producido al aumentar el MWCO, previamente comentado. Por tanto, no siempre un mayor tamaño de poro de la membrana implica un aumento de la producción, puesto que se deben tener en cuenta los fenómenos de ensuciamiento. De hecho, mientras que las diferencias de producción de flux no son muy significativas ($31.58 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ con la membrana de 1 kDa frente a $40.77 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ con la membrana de 150 kDa), sí lo

son las diferencias entre los valores de reducción de flux y reducción de permeabilidad de las distintas membranas. ΔJ y ΔK aumentan al aumentar el corte molecular, variando en rangos de aproximadamente 65%-88% y 55%-82% respectivamente. Esto indica un aumento del ensuciamiento y una mayor dificultad a la hora de recuperar la permeabilidad inicial de la membrana, con el consiguiente aumento del esfuerzo material y económico requerido. Sharma et al. [45], en su trabajo estudiando la clarificación de extracto de Stevia mediante membranas de 5, 10, 30 y 100 kDa, observaron también que ésta última producía un flux de permeado comparable al de la membrana de menor MWCO, afirmando que membranas de mayor corte molecular no necesariamente proporcionan valores de densidad de flujo más elevados, debido al mayor ensuciamiento producido.

En cuanto a los valores de CDF son bastante similares para las membranas de 1, 15 y 50 kDa, indicando una evolución muy parecida de la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo. Sin embargo para la membrana de mayor corte molecular el coeficiente de descenso de flux es algo inferior, lo que sugiere que el estado estacionario se alcanza en un menor periodo de tiempo. Este comportamiento podría atribuirse al hecho de que, puesto que los poros de la membrana más abierta se bloquean más rápidamente, el proceso de formación de la capa gel comienza antes y por tanto el flux se estabiliza con mayor rapidez.

La Tabla IV.38 recoge los resultados del análisis de resistencias realizado para cada una de las membranas ensayadas.

Tabla IV.38. Resultados del análisis de resistencias durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).

MWCO (kDa)	$R_t \times 10^{-12}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
1	29.86	35.12	64.88	35.26	64.74
15	25.11	25.98	74.02	21.13	78.87
50	16.23	25.22	74.78	17.72	82.28
150	21.41	12.55	87.45	34.12	65.88

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Al disminuir el tamaño de poro se ejerce mayor resistencia al paso de la disolución, es decir, aumenta la resistencia intrínseca de la membrana, lo que explica el aumento de R_t al disminuir el MWCO. Sin embargo observando las contribuciones de R_m y R_f a la resistencia total resulta evidente que el ensuciamiento es mayor cuanto mayor es el tamaño de poro puesto que R_f/R_t aumenta, siendo del 87.45% en el caso de la membrana más abierta frente al 64.88% de la membrana de 1 kDa. Estos resultados concuerdan con las observaciones previamente realizadas en relación al ensuciamiento y el MWCO.

En cuanto al carácter del ensuciamiento producido, se comprueba que en todos los casos es mayoritariamente irreversible, lo que concuerda con los resultados de otros estudios en los que el ensuciamiento de la membrana que produce el descenso de flux durante el tratamiento de aguas residuales de la industria textil es principalmente irreversible [75,76]. Por otra parte la proporción de ensuciamiento irreversible aumenta con el corte molecular (a excepción de la membrana de 150 kDa), lo que implica un mayor ensuciamiento interno. Esto puede relacionarse con los comentarios anteriores acerca de la mayor accesibilidad de las partículas a la estructura interna de la

membrana al aumentar el tamaño de poro. Tal y como afirman Li et al. [77], cuanto mayor es el tamaño de poro de una membrana, más susceptible resulta al ensuciamiento irreversible. La menor proporción de ensuciamiento irreversible observada en el caso de la membrana de 150 kDa podría atribuirse al hecho de que a pesar de que inicialmente el ensuciamiento y el taponamiento de los poros sean más rápidos debido al corte molecular más elevado, como se ha comentado antes es posible que la capa de solutos sobre la membrana comience a formarse antes que en los otros casos, impidiendo el acceso de otras partículas a la estructura de la membrana y por tanto reduciendo el ensuciamiento interno, considerado irreversible.

A continuación se compara el comportamiento de las distintas membranas en cuanto a su selectividad, es decir, al rechazo de solutos. En primer lugar se muestra en la Figura IV.42 la evolución del coeficiente de rechazo de RB5 para las cuatro membranas ensayadas.

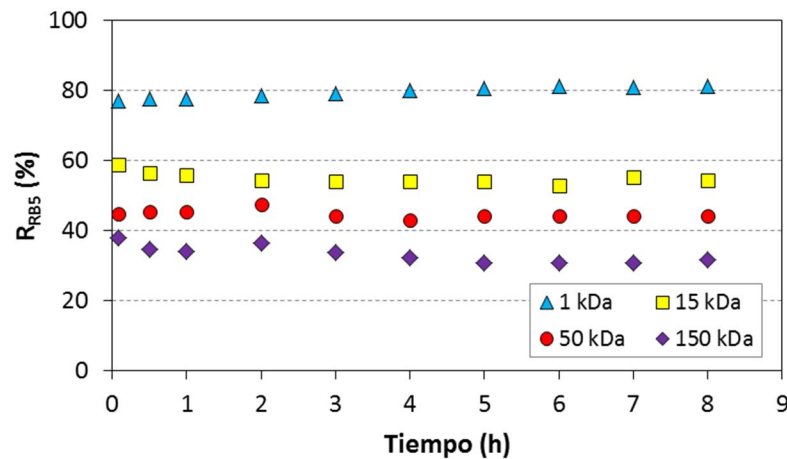


Figura IV.42. Influencia de MWCO sobre R_{RB5} durante la UF de ES 18 (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).

La relativamente elevada retención de colorante obtenida pese al bajo peso molecular de éste, como ya se ha comentado con anterioridad se atribuye principalmente a la formación de la capa de solutos retenidos por la membrana que actúa como barrera secundaria contrarrestando en parte el efecto negativo que ejerce la presencia de NaCl sobre el rechazo de colorante, ya mencionado previamente, a causa de las interacciones electroestáticas

Como es de esperar, una disminución del corte molecular supone un aumento del rechazo, mostrando la membrana de 1 kDa el mejor comportamiento en cuanto a selectividad (81.1% de rechazo de colorante en condiciones estacionarias frente al 54.8%, 44.2% y 31.2% obtenido con las membranas de 15, 50 y 150 kDa respectivamente). A medida que disminuye el corte molecular de las membranas, mayor número de partículas de peso molecular más elevado (como la CMC) son rechazadas debido al menor tamaño de poro. De este modo la torta formada sobre la superficie rechaza más cantidad de solutos, lo que produce índices de rechazo más altos [45].

Los coeficientes de rechazo de materia orgánica y de sal obtenidos con las distintas membranas se presentan en la Tabla IV.39. Se puede observar que también el coeficiente de rechazo de materia orgánica disminuye, como es lógico, al aumentar el corte molecular, aunque en todos los casos dicho coeficiente es superior al 87% lo que supone resultados muy satisfactorios en cuanto a la retención de la materia orgánica presente. Se debe tener en cuenta que parte de la DQO medida en la corriente de permeado se debe al RB5 presente, por ser una molécula orgánica; por ello, puesto que como se observa en la Figura IV.42 el rechazo de colorante es menor al aumentar el MWCO, los valores más bajos del coeficiente R_{org} se atribuyen no sólo a una posible menor retención de almidón o CMC sino también a la mayor presencia de RB5 en el permeado. A partir de los resultados se puede decir que las membranas de UF

(en el rango 1-150 kDa) son efectivas en la eliminación de la materia orgánica del tipo polisacárido presente en los efluentes textiles.

Tabla IV.39. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la UF de ES 18 con membranas de distinto MWCO. (ES 18: RB5+NaCl+CMC+almidón, pH 8.5).

MWCO (kDa)	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)
1	96.70	3.11
15	95.02	1.90
50	93.05	2.29
150	87.21	0.27

En cuanto al NaCl, en todos los casos el rechazo de sal se puede considerar despreciable, siendo inferior al 4%, aunque se aprecia un ligero aumento a medida que disminuye el corte molecular de la membrana. Sin embargo ni siquiera en el caso de la membrana de menor MWCO (1 kDa) el rechazo de NaCl puede atribuirse a efectos de cribado, ya que el tamaño de poro sigue siendo muy superior al de los iones, sino que se podría justificar mediante interacciones electrostáticas membrana-soluto, como ya se ha comentado en apartados anteriores.

En resumen, el rendimiento del proceso se ve reducido al aumentar el umbral de corte molecular de la membrana, puesto que pese a apreciarse un sutil aumento del flux promedio de permeado (excepto en el caso de 150 kDa), se produce un mayor ensuciamiento de la membrana, de carácter más irreversible, disminuyendo además la selectividad y reduciéndose por tanto los índices de rechazo de solutos. Por tanto a la vista de los resultados se puede afirmar que la utilización de membranas de elevado corte molecular en este caso no supone ventaja alguna puesto que el ligero aumento de la producción,

que ni tan siquiera se observa en el caso de la membrana de 150 kDa, no compensa el aumento de la severidad del ensuciamiento producido y la disminución de la calidad del permeado obtenido.

Por lo que se refiere al permeado obtenido en esta etapa de ultrafiltración estudiada se ha comentado que se encuentra libre de macromoléculas, como la CMC y el almidón, y posee un elevado contenido de sal y cierta concentración de colorante. Pese a que la DQO se ha visto reducida drásticamente tras la UF a causa de la eliminación de la materia orgánica, el permeado, debido a su elevada salinidad y aún notable coloración (ver Figura IV.43), no cumpliría los estándares requeridos para ser reutilizado en los procesos textiles ni ser vertido.



Figura IV.43. Muestra de efluente textil sintético antes y después de la UF con la membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa.

Sin embargo, mediante un posterior tratamiento su reutilización podría resultar viable. Por ejemplo, un tratamiento de NF generaría una corriente de permeado libre de color y alta concentración de NaCl, que podría ser reutilizada en la preparación de baños de tintura [78], mientras que un tratamiento con una membrana de OI eliminaría completamente tanto el color como la sal, generando una corriente de permeado de elevada calidad que podría reutilizarse en procesos textiles que requieren un agua de dichas

características [79]. En tal caso se puede afirmar que la etapa de UF, cuyo permeado es la corriente de entrada a la etapa posterior, resulta ser un pretratamiento adecuado puesto que reduce notablemente la carga orgánica del alimento y parte del color, que de otra manera provocaría el rápido ensuciamiento de las membranas de NF u OI y por tanto una drástica reducción de la eficiencia del proceso. De este modo se mejora el funcionamiento de las membranas de la etapa posterior al prevenir o reducir su ensuciamiento, prolongando su vida útil.

6. UF DE EFLUENTE TEXTIL REAL

Una vez estudiada la etapa de ultrafiltración bajo distintas condiciones de operación y con diferentes efluentes sintéticos simulando aguas residuales de la industria textil, se ha llevado a cabo una serie de ensayos con un efluente textil real (características en el apartado 6.2 del capítulo III) para contrastar los resultados con los obtenidos durante la UF del efluente sintético seleccionado (ES 18), de características más similares a los efluentes reales. Los experimentos se han realizado con membranas de distinto umbral de corte molecular para comparar su comportamiento (condiciones de los experimentos en la Tabla III.19). Los datos de la evolución del flux relativo de dichos ensayos se muestran en la Figura IV.44, mientras que la Tabla IV.40 recoge los distintos parámetros calculados a partir de tales datos.

Como se puede apreciar en la figura, el aumento del MWCO de la membrana conduce a un menor flux relativo, siendo éste 0.72, 0.63, 0.55 y 0.27 en el instante inicial para las membranas de 1, 15, 50 y 150 kDa respectivamente. Este comportamiento se ha observado también durante la UF del efluente sintético (Figura IV.41) e implica, como se ha explicado anteriormente, la

creciente magnitud del fenómeno de ensuciamiento al aumentar el tamaño de poro. El mayor ensuciamiento producido conforme aumenta el MWCO se refleja asimismo en el incremento de los valores de ΔJ y ΔK (Tabla IV.40). Además, del mismo modo que en los ensayos con el efluente sintético, el flux promedio de permeado más elevado no corresponde a la membrana de mayor MWCO pese a su mayor permeabilidad, sino que el $J_{p_{med}}$ de la membrana de 150 kDa se sitúa por debajo del de la membrana de 50 kDa ($59.95 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ frente a $71.68 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), debido al mayor ensuciamiento producido.

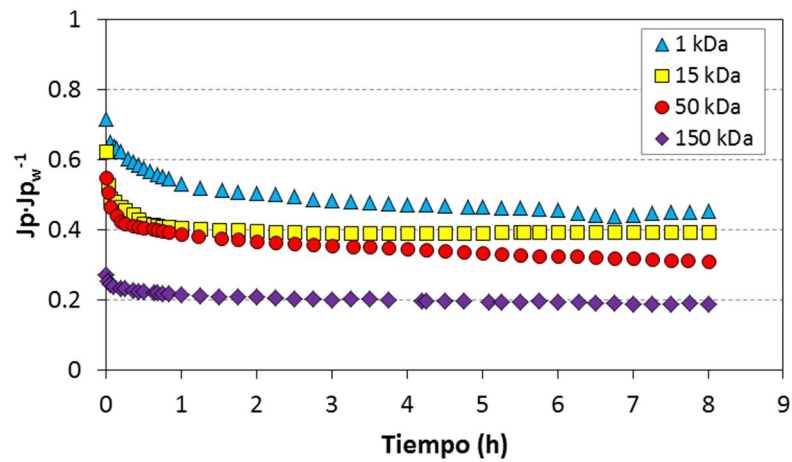


Figura IV.44. Flux relativo durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.

Tabla IV.40. *Parámetros obtenidos durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.*

MWCO (kDa)	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
1	36.91	130.40	54.99	22.18
15	46.45	121.69	60.66	28.46
50	71.68	138.24	68.50	49.62
150	59.95	97.52	81.01	69.54

Al contrastar los resultados del efluente real (Figura IV.44) con los del efluente sintético (Figura IV.41) se observa que para una misma membrana los perfiles de flux relativo siguen aproximadamente la misma tendencia en ambos casos (rápido descenso inicial de J_p seguido de una etapa de flux prácticamente estable a partir de las dos primeras horas de ensayo), obteniéndose valores de $J_p \cdot J_{pw}^{-1}$ bastante parecidos. Esto implica que los mecanismos de ensuciamiento de las membranas que tienen lugar durante la ultrafiltración de ambos efluentes son similares. Cuando la membrana entra en contacto con el alimento, el flux se ve reducido notablemente debido, como se ha comentado en varias ocasiones, al bloqueo de los poros. En este caso dicho taponamiento probablemente lo producen las partículas más pequeñas presentes en el efluente textil que son capaces de atravesar la membrana o adherirse a sus paredes, como por ejemplo algunos compuestos orgánicos (las medidas de DQO del permeado confirman una cierta cantidad de materia orgánica que ha atravesado la membrana).

El descenso de flux es muy pronunciado ya desde el inicio del ensayo, al igual que ocurría durante la UF del efluente sintético, lo que indica que además del rápido bloqueo de los poros tiene lugar un importante fenómeno de polarización por concentración, debido probablemente a la acumulación de partículas de gran tamaño que son rechazadas por la membrana, como los sólidos en suspensión, presentes en el alimento en elevada concentración (ver Tabla III.11). El análisis de la corriente de permeado confirma que se encuentra libre de SS en todos los casos. Éstos, junto con partículas disueltas de mayor tamaño, forman una capa de solutos compacta sobre la superficie de la membrana que ofrece una elevada resistencia al paso del disolvente, lo que conduce a valores de J_p reducidos, tal y como ocurría en los ensayos con efluente sintético debido a la presencia de partículas de gran tamaño como las de almidón o CMC.

Pese a que en general la tendencia de los perfiles de flux relativo de las distintas membranas para ambos efluentes es similar, los valores de reducción de flux y de permeabilidad experimentados mediante el efluente sintético (Tabla IV.37) son superiores a los obtenidos con el efluente textil real, lo que indica que en éste último caso el fenómeno de ensuciamiento es de menor magnitud, por lo que los valores de flux promedio de permeado obtenido son ligeramente superiores.

En cuanto a la contribución de las distintas resistencias al descenso de flux observado durante los ensayos con el efluente real, la Tabla IV.41 muestra los resultados del análisis correspondiente. Como se puede apreciar, la resistencia total disminuye al aumentar el umbral de corte molecular, lo que se atribuye a la menor resistencia intrínseca de las membranas conforme aumenta el tamaño de poro. Sin embargo, la R_t de la membrana de 150 kDa es superior a la de 50 kDa debido al importante aumento de la resistencia del

ensuciamiento. El ensuciamiento puede considerarse significativo en todos los casos puesto que R_f/R_t supera el 50% independientemente del MWCO de la membrana utilizada. Además se observa, como en los ensayos con efluente sintético (Tabla IV.38), un aumento de R_f conforme aumenta el umbral de corte molecular, lo que confirma las observaciones anteriores acerca del ensuciamiento más severo de las membranas de mayor MWCO.

Tabla IV.41. Resultados del análisis de resistencias durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.

MWCO (kDa)	$R_t \times 10^{-12}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
1	23.76	45.01	54.99	76.67	23.33
15	17.73	39.34	60.66	74.20	25.80
50	12.63	31.50	68.50	54.72	45.28
150	14.43	18.99	81.01	46.47	53.53

A diferencia de los ensayos con el efluente sintético la proporción de ensuciamiento reversible es superior en todos los casos excepto con la membrana de 150 kDa, donde $R_{f_{irr}}$ supera el 50% de la resistencia debida al ensuciamiento. Por tanto se puede afirmar que en los ensayos con efluente textil real la polarización por concentración y el ensuciamiento superficial juegan un papel importante en el descenso del flux observado, especialmente para las membranas de menor MWCO (1 y 15 kDa), en las que la accesibilidad de las partículas y por tanto el ensuciamiento interno se ven reducidos. Como ya se ha comentado, a medida que aumenta el tamaño de poro las membranas resultan más susceptibles al ensuciamiento irreversible, pasando la proporción $R_{f_{irr}}/R_f$ de un 23.33% a un 53.53% al aumentar el MWCO de 1 a 150 kDa.

En lo referente a la calidad del permeado obtenido se ha determinado por una parte la reducción de color, mostrando en la Figura IV.45 los datos de la evolución con el tiempo de la reducción del coeficiente de absorción espectral (R_{CAS}) a longitud de onda 525 nm para las cuatro membranas utilizadas. Por otra parte en la Tabla IV.42 se presentan los datos de reducción de materia orgánica (R_{DQO}), conductividad (R_{λ}), turbidez ($R_{turbidez}$) y sólidos en suspensión (R_{SS}).

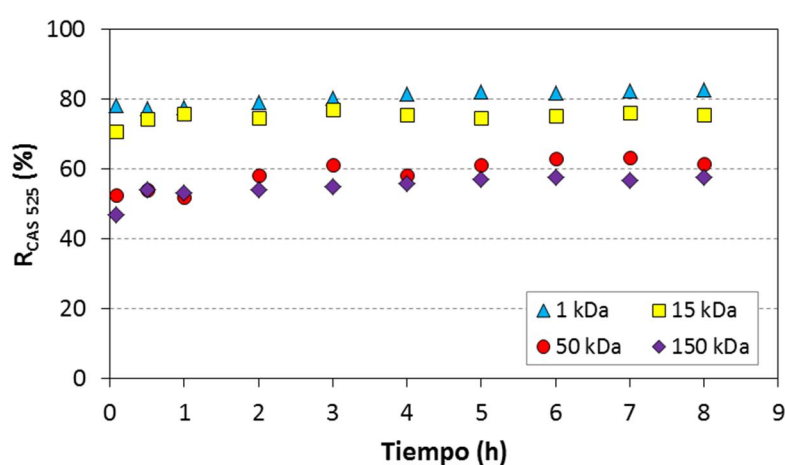


Figura IV.45. Rechazo de color (525 nm) durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.

En todos los casos se aprecia una importante reducción del color, con valores que oscilan en condiciones estacionarias entre 57% y 83% según el MWCO de la membrana utilizada, siendo mayor R_{CAS} al disminuir el tamaño de poro, como era de esperar. La reducción de color es ligeramente superior a la obtenida durante los ensayos con el efluente sintético (Figura IV.42), probablemente a causa de la capa compacta de solutos, previamente mencionada, que se forma sobre la superficie de la membrana debido especialmente a la presencia de sólidos en suspensión en el efluente real. Sin

embargo la tendencia es similar a la del efluente sintético puesto que la reducción de color se mantiene bastante estable a lo largo del tiempo.

Por otra parte la eliminación de materia orgánica alcanza valores entre 72% y 83%, siendo también en este caso mayor la reducción de DQO cuanto menor es el MWCO de la membrana, al igual que se ha observado con el efluente sintético (Tabla IV.39). Tales valores de R_{DQO} implican que existen en el efluente ciertos compuestos orgánicos de pequeño tamaño que no pueden ser retenidos ni tan siquiera por la membrana de menor MWCO. La reducción de la conductividad es prácticamente despreciable (<4%), tal y como ocurría también en los ensayos con el ES 18. Sin embargo, la turbidez y los sólidos en suspensión se reducen prácticamente por completo, independientemente de la membrana utilizada.

Tabla IV.42. Reducción de DQO, Λ , turbidez y SS durante la UF del efluente textil real con membranas de distinto MWCO.

MWCO (kDa)	R_{DQO} (%)	R_{Λ} (%)	$R_{turbidez}$ (%)	R_{SS} (%)
1	82.24	3.36	97.69	100
15	80.00	2.99	98.25	100
50	73.10	3.13	98.21	100
150	72.32	1.02	99.85	100

A partir de los valores de la Tabla IV.42 y la Figura IV.45 se puede afirmar que el permeado resultante de la etapa de UF (ejemplo en Figura IV.46, obtenido con membrana de 1 kDa) se encuentra por tanto libre de sólidos en suspensión y presenta una coloración débil, habiéndose además reducido la turbidez prácticamente en su totalidad. La reducción de la conductividad es

prácticamente nula por lo que las sales presentes en el alimento no han sido retenidas y se encuentran en la corriente de permeado junto con cierta cantidad de materia orgánica.



Figura IV.46. Muestra de efluente textil real antes y después de la UF con la membrana INSIDE CéRAM™ 1 kDa.

Por tanto, habiéndose eliminado o reducido en gran medida los principales contaminantes que propician el ensuciamiento de las membranas, como sólidos en suspensión y macromoléculas, el permeado obtenido en esta etapa de UF puede someterse a un posterior proceso de membranas con vías a su reutilización en alguno de los procesos textiles (como se ha comentado en el apartado 5.3), con el consiguiente aumento de la vida útil de dichas membranas debido al pretratamiento realizado.

Por último, con el fin de obtener información acerca del comportamiento de la membrana en una situación más similar la realidad (periodos de ultrafiltración superiores a 8 h antes de proceder a la limpieza química de la membrana) se ha llevado a cabo un experimento de ultrafiltración a largo plazo con la membrana INSIDE CéRAM™ Daisy de 1 kDa y el efluente textil real. Dicho ensayo está compuesto por 6 ciclos de UF de 8 h separados por un

aclarado con agua desionizada al final de cada ciclo, según el procedimiento explicado en el apartado 7.6.4 del capítulo III. La evolución del flux en dicho experimento se presenta en la Figura IV.47.

Como se observa en la figura, la mayor parte del descenso de la densidad de flujo tiene lugar durante las primeras horas del primer ciclo de UF y posteriormente la tendencia en términos generales, sin contar las pequeñas subidas debidas a los distintos aclarados, es la disminución del J_p de forma muy gradual. El flux estacionario de cada uno de los ciclos es de 12.47, 11.49, 11.23, 10.64, 10.41 y 10.35 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, lo que indica que pese a que al final de cada ciclo el flux de permeado parece estable (estado pseudo-estacionario), continúa disminuyendo a lo largo del tiempo debido al constante ensuciamiento de la membrana. Por otra parte, el incremento de flux entre el estado estacionario de un ciclo y el flux inicial del siguiente tras cada uno de los aclarados es de 19.17%, 11.93%, 11.28%, 10.51% y 6.89% respectivamente. Este comportamiento indica que el aclarado resulta cada vez menos eficaz en la eliminación de contaminantes de la membrana, lo que implica que el ensuciamiento presenta un carácter cada vez más irreversible.

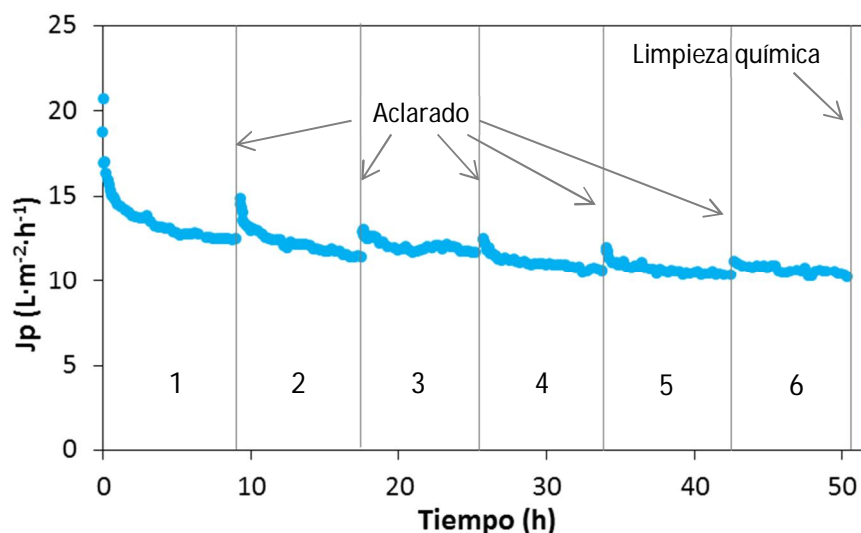


Figura IV.47. Evolución de J_p durante los seis ciclos del ensayo de UF de larga duración con efluente textil real.

Una vez finalizado el experimento, la limpieza química realizada según el protocolo desarrollado ha permitido la recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana en un 99.56%, por lo que el flux de permeado obtenido al comenzar de nuevo la ultrafiltración del efluente textil es prácticamente el mismo que al inicio del ensayo, como se puede ver en la Figura IV.47.

Por lo que se refiere a la calidad del permeado, la Tabla IV.43 muestra la reducción de color, materia orgánica y conductividad obtenida en cada uno de los ciclos de UF del ensayo. Como se puede apreciar, tanto la reducción del color como de la materia orgánica aumentan ligeramente entre un ciclo y otro, debido probablemente al mayor ensuciamiento de la membrana conforme avanza el tiempo, que dificulta el paso de otras partículas a través de la misma.

Tabla IV.43 Reducción de color, materia orgánica y conductividad durante los seis ciclos del ensayo de UF de larga duración con efluente textil real.

Ciclo	R _{CAS} (%)			R _{DQO} (%)	R _Λ (%)
	436 nm	525 nm	620 nm		
1	75.66	74.61	60.01	86.46	0.4
2	78.09	77.62	71.74	86.59	0.3
3	81.58	81.79	77.79	88.56	0.2
4	82.27	82.19	77.98	86.67	0.7
5	81.35	81.89	78.34	87.17	0.2
6	84.25	87.77	85.34	88.27	0.1

En cuanto a R_{CAS}, varía en las distintas etapas entre 75.76% - 84.25%, 74.61% - 87.77% y 60.01% - 85.34%, según la longitud de onda, lo que indica una importante reducción del color en cualquier caso. Del mismo modo la reducción de DQO alcanza valores elevados (>86%), mientras que la reducción de la conductividad es despreciable a lo largo de todo el experimento, obteniéndose un permeado con elevada concentración de sales.

7. MODELIZACIÓN DEL FLUX DE PERMEADO

Finalmente, tras haber estudiado el comportamiento de membranas de distinto corte molecular ante un efluente sintético (formulado según las características de los efluentes reales) así como ante un agua residual textil real, se ha procedido a la modelización del flux de permeado, con el objetivo de comprobar el ajuste de los datos experimentales a los modelos empíricos y semi-empíricos mencionados en el apartado 2.9 del capítulo I y seleccionar así el más

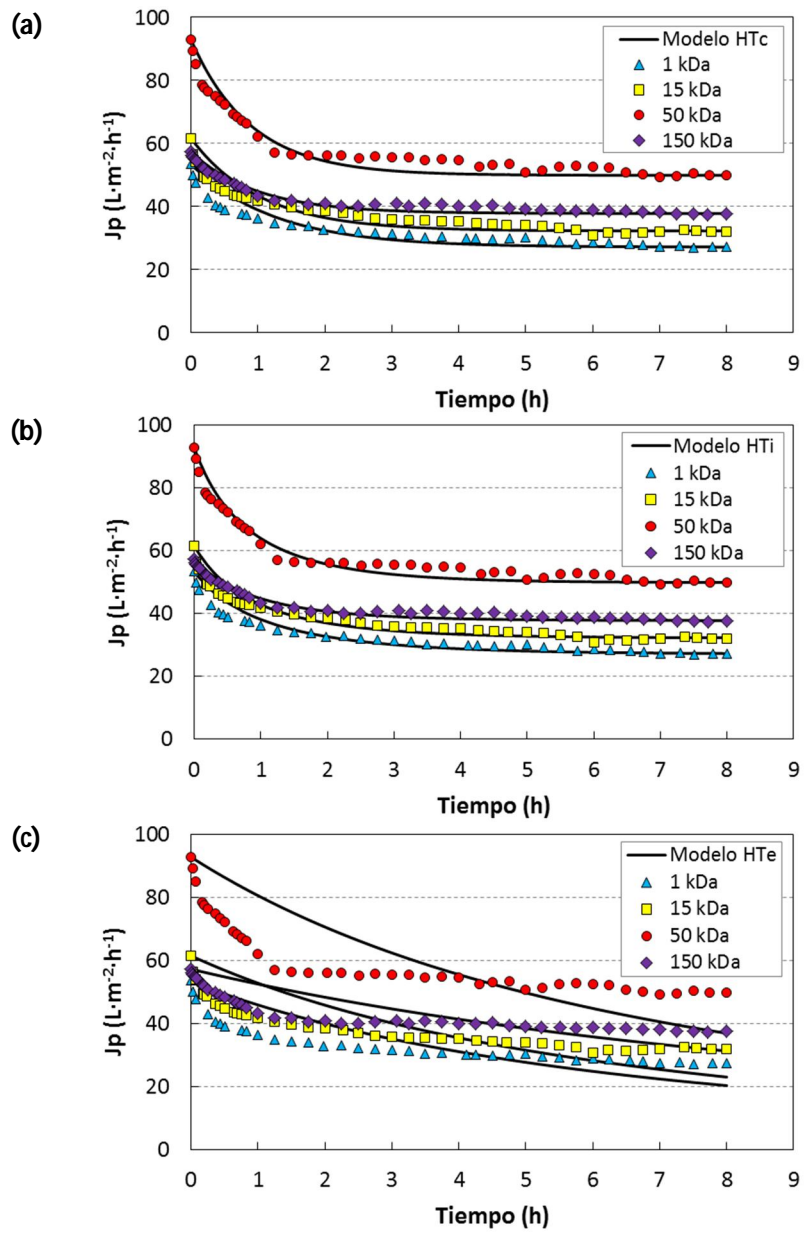
apropiado para describir el comportamiento de las membranas. Por una parte se han utilizado los modelos de Hermia adaptados al flujo tangencial: bloqueo completo de poros (HTc), bloqueo intermedio de poros (HTi), bloqueo estándar de poros (HTe) y formación de torta (HTt), gracias a los cuales es posible identificar el mecanismo de ensuciamiento involucrado durante el proceso de ultrafiltración en cada caso. Por otra parte se han ajustado los datos a los modelos empíricos de Mallubhotla-Belfort (MB) y de Cho. Los datos experimentales utilizados para comprobar la validez de los modelos indicados han sido los obtenidos durante la ultrafiltración del efluente sintético de características más similares a los efluentes reales (ES 18) así como durante la ultrafiltración del efluente textil real, con las cuatro membranas de distinto corte molecular empleadas (1, 15, 50 y 150 kDa). El procedimiento de ajuste se ha llevado a cabo mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt con MathCad®.

7.1. Efluente sintético

En la Figura IV.48 se presenta la comparación entre los datos experimentales obtenidos durante la ultrafiltración del ES 18 y los distintos modelos previamente mencionados. En cada gráfica las líneas continuas representan el perfil de J_p predicho por el correspondiente modelo para cada una de las membranas utilizadas. Además las Tablas IV.44 y IV.45 recogen los valores de los parámetros de cada modelo así como los coeficientes de regresión R^2 obtenidos, indicando el grado de ajuste de los datos al modelo en cuestión. En cuanto a los coeficientes de regresión se debe subrayar que es adecuado comparar los valores R^2 para los distintos modelos y una misma membrana y no para un modelo determinado y distintas membranas, puesto que tal y como afirman Vincent Vela et al. [80] si se comparan los valores de R^2

de un mismo modelo para distintas condiciones de operación se observa que no siempre las predicciones que corresponden a un R^2 mayor se ajustan mejor a los resultados experimentales.

Centrando la atención en primer lugar en los cuatro modelos de Hermia (Figura IV.48.a-d) se puede apreciar a simple vista que las predicciones del modelo de formación de torta (Figura IV.48.d) se ajustan de manera más precisa que los otros tres a los datos experimentales, mientras que las diferencias entre los datos experimentales y el J_p predicho por el modelo de bloqueo estándar (Figura IV.48.c) son muy grandes, por lo que éste último no resulta adecuado para predecir el comportamiento de las membranas en este caso. Atendiendo a los valores de R^2 en la Tabla IV.44 se confirman las observaciones anteriores puesto que el coeficiente de regresión del modelo de formación de torta es superior al del resto de modelos para todas las membranas, siendo $>91\%$ en todos los casos, mientras que el R^2 del modelo de bloqueo estándar es del 0%. Estos resultados concuerdan con los comentarios realizados anteriormente durante el estudio de la ultrafiltración de efluentes sintéticos acerca de la rápida formación de una capa de solutos sobre la membrana en presencia de partículas de gran tamaño y de propiedades gelificantes, como el almidón y la CMC, que son retenidas en su mayor parte por las membranas y son capaces de formar una capa compacta de solutos sobre la membrana. Es decir, es de esperar que las hipótesis del modelo de formación de torta tengan lugar en este caso ya que existen solutos en el alimento de mayor tamaño que las membranas utilizadas, incapaces de penetrar en los poros de la membrana y que por tanto se acumulan sobre la superficie de la misma en forma de torta, pudiendo bloquear los poros o situarse sobre otros solutos ya depositados.



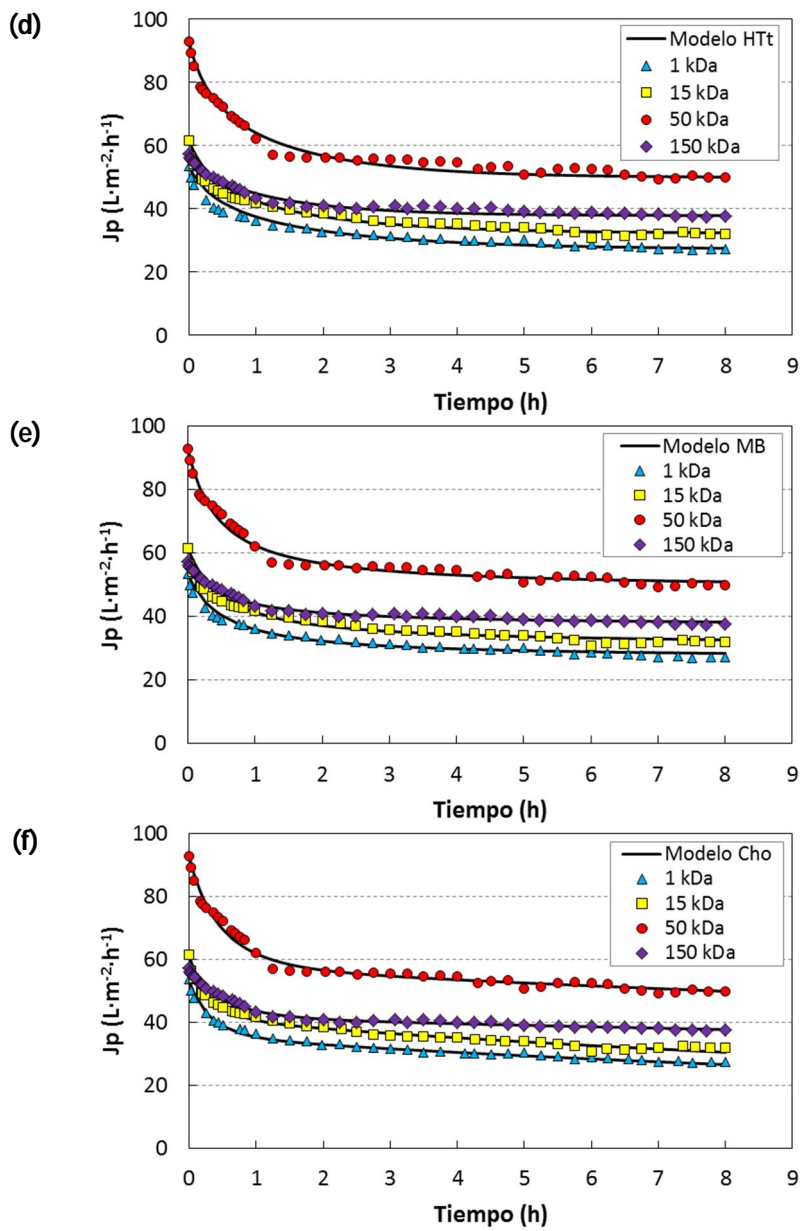


Figura IV.48. Comparación entre resultados experimentales del ES 18 y las predicciones de los modelos de (a) Hermia bloqueo completo de poros (b) Hermia bloqueo intermedio de poros (c) Hermia bloqueo estándar de poros (d) Hermia formación de torta (e) Mallubhotla-Belfort y (f) Cho.

Tabla IV.44. *Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos semi-empíricos de Hermia adaptados al flujo tangencial para los ensayos con distintas membranas y efluente sintético ES 18.*

MWCO (kDa)	Bloqueo completo		Bloqueo intermedio		Bloqueo estándar		Formación de torta	
	K_{HTc} $\times 10^4$ (s^{-1})	R^2	K_{HTi} (m^{-1})	R^2	K_{HTe} $\times 10^3$ ($s^{-0.5}$ $m^{-0.5}$)	R^2	K_{HTt} $\times 10^{-6}$ ($s \cdot m^{-2}$)	R^2
1	2.23	0.699	19.58	0.821	5.56	0	2.19	0.917
15	2.69	0.787	20.32	0.870	5.30	0	1.94	0.938
50	3.12	0.834	14.87	0.886	3.99	0	0.89	0.921
150	2.85	0.851	20.57	0.886	3.06	0	1.73	0.910

Tabla IV.45. *Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos de Mallubhotla-Belfort y Cho para los ensayos con distintas membranas y efluente sintético ES 18.*

MWCO (kDa)	Mallubhotla-Belfort			Cho			
	A_{MB} $\times 10^{-3}$ (s)	B_{MB}	R^2	k_0	k_1 $\times 10^4$ (s^{-1})	d_0 $\times 10^6$ (s^{-1})	R^2
1	3.90	1.45	0.950	0.49	6.32	1.76	0.984
15	3.84	1.45	0.947	0.49	6.88	1.84	0.975
50	3.49	1.55	0.957	0.61	4.08	8.70	0.967
150	5.32	2.29	0.961	0.38	4.23	4.89	0.975

Por su parte el modelo de bloqueo estándar considera la deposición de todos los solutos en las paredes internas de los poros, disminuyendo su área transversal con el tiempo. De este modo, al ser de tipo interno el ensuciamiento es independiente de la velocidad tangencial puesto que no interviene la difusión de las moléculas de soluto sobre la superficie de la membrana hacia el seno de la disolución alimento. Esto implica que no se alcanza un valor de densidad de flujo de permeado estacionaria sino que ésta tiende a cero para tiempo infinito [11]. Sin embargo en los ensayos sí se observa un estado pseudo-estacionario, asociado a la formación de la capa externa de solutos por parte principalmente de partículas que, por su gran tamaño, no pueden penetrar en los poros de las membranas. Como resultado, las predicciones menos precisas de la densidad de flujo corresponden al modelo de bloqueo estándar.

Volviendo a la Tabla IV.44 se puede observar que en el caso de las membranas más abiertas (50 y 150 kDa) el R^2 del modelo de bloqueo intermedio es relativamente elevado, cerca del 89%, lo que supone que, además del modelo de formación de torta, éste también es capaz de predecir con bastante precisión la evolución de J_p . Al utilizar las membranas de mayor MWCO el tamaño de poro puede considerarse comparable al tamaño de ciertas partículas presentes en el alimento (como la CMC) por lo que es posible que algunas de estas partículas obstruyan directamente la entrada de los poros y otras se depositen sobre ellas, tal y como predice el modelo de bloqueo intermedio, que considera el sellado de los poros así como la deposición de solutos sobre la superficie.

El modelo de bloqueo intermedio es menos restrictivo y describe con mayor precisión un proceso de UF real con respecto al modelo de bloqueo completo puesto que, según el primero, cada posición tiene las mismas

oportunidades de ser ocupada, mientras que una de las hipótesis del modelo de bloqueo completo es que las partículas no se superponen a otras previamente depositadas sobre la membrana [80]. Debido a ello, como era de esperar, se obtienen mejores predicciones con el modelo de bloqueo intermedio en comparación con el de bloqueo completo, con valores de R^2 superiores en todos los casos.

En resumen, atendiendo a los resultados se puede afirmar que el mecanismo de ensuciamiento que predomina en el proceso de UF del efluente sintético con las cuatro membranas utilizadas es la formación de la torta de solutos, aunque en el caso de las membranas más abiertas también el modelo de bloqueo intermedio de poros es capaz de predecir con relativa precisión la evolución de J_p .

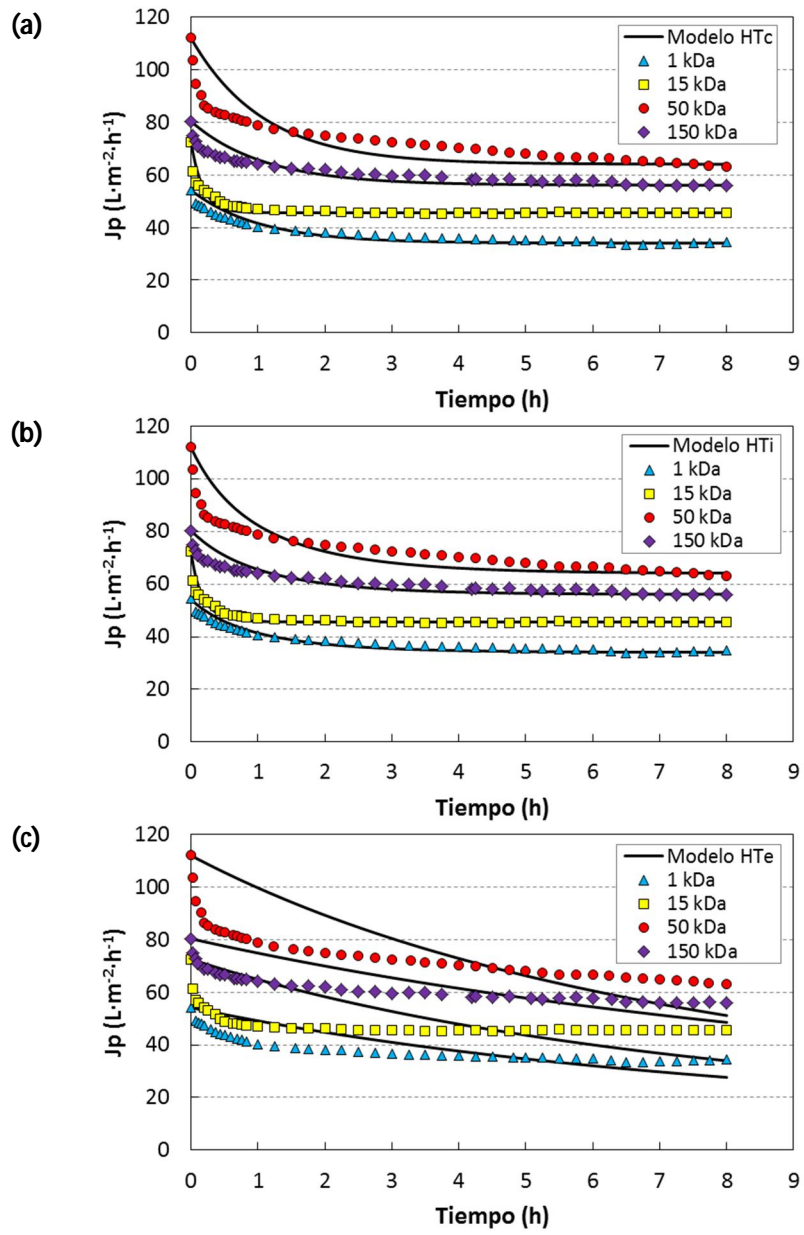
Por otra parte el grado de ajuste de los datos experimentales a los dos modelos empíricos utilizados es muy elevado (Figura IV.48.e y f), sin apreciarse apenas desviaciones entre los valores de flux experimentales y los predichos. Los coeficientes de regresión (Tabla IV.45) están comprendidos entre 94.7% - 96.1% y 96.7% - 98.4% para los modelos de Mallubhotla-Belfort y Cho respectivamente, según el MWCO de la membrana empleada, lo que indica que estos modelos empíricos basados en ecuaciones exponenciales, especialmente el propuesto por Cho, son capaces de predecir con gran precisión el comportamiento de las membranas durante la UF de este tipo de efluentes. Sin embargo, la desventaja de los modelos empíricos, pese a la elevada precisión que aportan (R^2 por encima de cualquiera de los modelos semi-empíricos de Hermia), es que no son capaces de explicar los mecanismos de ensuciamiento involucrados en el proceso.

7.2. Efluente textil real

Del mismo modo que en el apartado anterior, en la Figura IV.49 se muestra la comparación entre los datos experimentales obtenidos durante la ultrafiltración del efluente textil real y los distintos modelos utilizados, para cada una de las membranas. Además en las Tablas IV.46 y IV.47 se presentan los valores de los parámetros de cada modelo junto a los coeficientes de regresión R^2 obtenidos.

En cuanto a los modelos de Hermia, se puede observar en la Figura IV.49.a-d que el mejor ajuste de los datos para cualquiera de las membranas se consigue con el modelo de formación de torta. Esto se verifica con los valores de R^2 , superiores en este caso en comparación con los otros tres modelos de Hermia (Tabla IV.46). Por el contrario, del mismo modo que con el ES 18, los datos experimentales no se ajustan en absoluto al modelo de bloqueo completo en ningún caso (R^2 0%), mostrando las mayores desviaciones entre los valores experimentales y las predicciones (Figura IV.49.c), lo que implica que este modelo no es adecuado para predecir el comportamiento de las membranas durante la UF de efluentes textiles.

Por tanto se puede afirmar que el mecanismo de ensuciamiento predominante en este proceso es la formación de la torta. Estos resultados verifican los comentarios realizados durante el estudio de la ultrafiltración del efluente real sobre la posibilidad de formación de una capa compacta de solutos debido principalmente a la presencia de sólidos en suspensión y otros compuestos orgánicos de gran tamaño rechazados por las membranas, especialmente por aquellas de menor MWCO.



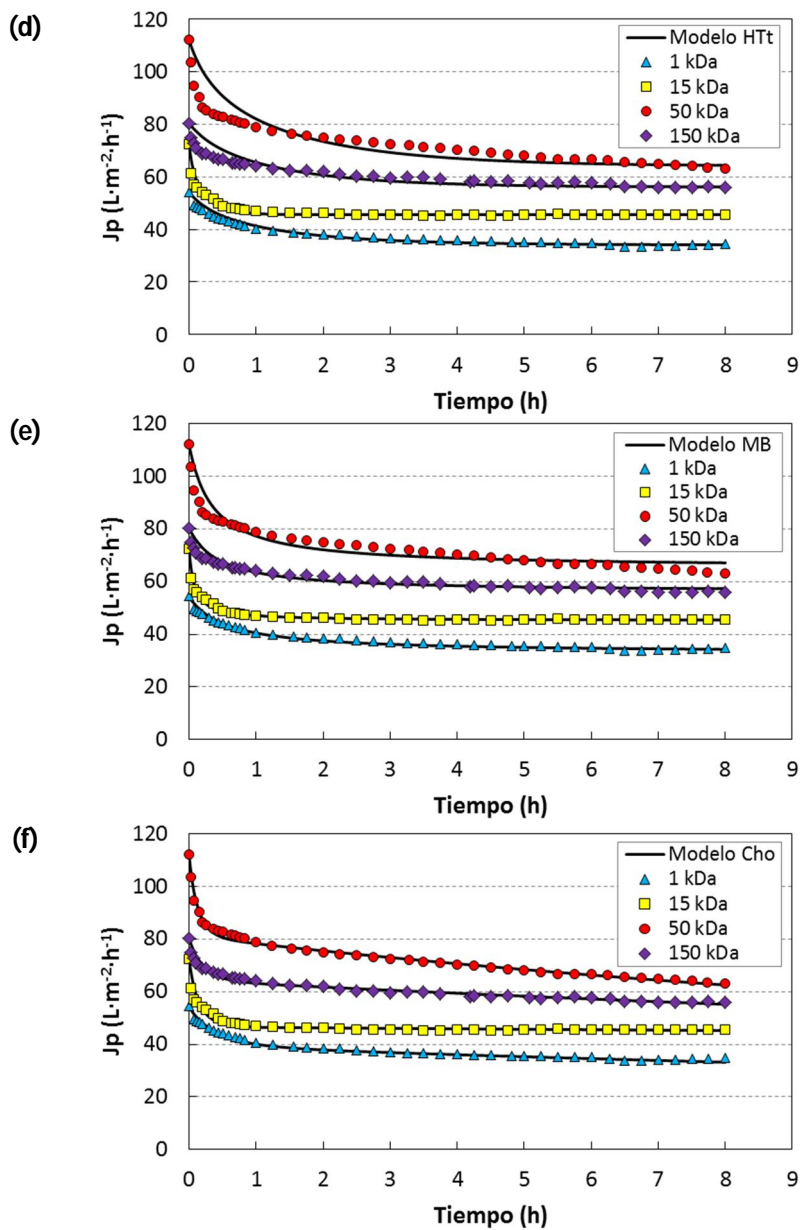


Figura IV.49. Comparación entre resultados experimentales del efluente textil real y las predicciones de los modelos de (a) Hermia bloqueo completo de poros (b) Hermia bloqueo intermedio de poros (c) Hermia bloqueo estándar de poros (d) Hermia formación de torta (e) Mallubhotla-Belfort y (f) Cho.

Tabla IV.46. *Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos semi-empíricos de Hermia adaptados al flujo tangencial para los ensayos con distintas membranas y efluente textil real.*

MWCO (kDa)	Bloqueo completo		Bloqueo intermedio		Bloqueo estándar		Formación de torta	
	K_{HTc} $\times 10^4$ (s^{-1})	R^2	K_{HTi} (m^{-1})	R^2	K_{HTe} $\times 10^3$ ($s^{-0.5}$ $m^{-0.5}$)	R^2	K_{HTt} $\times 10^{-6}$ ($s \cdot m^{-2}$)	R^2
1	2.73	0.840	31.74	0.890	4.33	0	2.03	0.934
15	15.9	0.854	94.67	0.888	3.57	0	6.59	0.922
50	2.58	0.396	10.19	0.551	2.99	0	0.49	0.702
150	2.55	0.594	13.11	0.671	2.11	0	0.76	0.749

Tabla IV.47. *Parámetros y coeficientes de regresión de los modelos de Mallubhotla-Belfort y Cho para los ensayos con distintas membranas y efluente textil real.*

MWCO (kDa)	Mallubhotla-Belfort			Cho			
	A_{MB} $\times 10^{-3}$ (s)	B_{MB}	R^2	k_0	k_1 $\times 10^4$ (s^{-1})	d_0 $\times 10^6$ (s^{-1})	R^2
1	5.13	2.00	0.965	0.37	0.54	9.00	0.977
15	0.74	2.11	0.965	0.56	1.43	1.66	0.909
50	3.06	1.85	0.852	0.38	1.75	1.43	0.989
150	5.31	2.77	0.898	0.25	1.17	7.17	0.966

Aun así, en el caso de las membranas más abiertas (50 y 150 kDa) los coeficientes R^2 obtenidos con los modelos de Hermia muestran valores

bastante bajos, inferiores al 75%, lo que implica que ninguno de ellos es capaz de predecir con precisión el descenso de flux de permeado. Las principales diferencias entre los valores experimentales y predichos se observan sobretodo en la primera hora de los ensayos, cuando tiene lugar una gran variación de J_p con el tiempo. Como se ha comentado previamente es posible que coexistan durante el proceso distintos mecanismos de ensuciamiento, teniendo lugar un cambio de mecanismo durante el transcurso de la UF. Esto explicaría la desviación obtenida entre los valores de J_p experimentales y predichos por los modelos, observada sobre todo al inicio del experimento cuando, especialmente en las membranas de mayor MWCO, puede tener lugar el ensuciamiento interno, seguido de la posterior formación de la capa de solutos.

Finalmente, observando la Figura IV.49.e y f se puede apreciar que el grado de ajuste de los resultados experimentales a los modelos empíricos, especialmente al de Cho, es mucho mayor que a los modelos de Hermia, con valores de R^2 de 85.2% - 96.5% y 90.9% - 98.9% según el MWCO de la membrana para los modelos de Mallubnhotla-Belfort y Cho respectivamente (Tabla IV.47). Por tanto, al igual que ocurría con el efluente sintético, el modelo más apropiado entre los estudiados para describir el comportamiento de las membranas en el caso de la ultrafiltración de un efluente textil real es el propuesto por Cho, mostrando los coeficientes de regresión más elevados que el resto de modelos analizados para todos los casos.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Uribe, A. Bes-Piá, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 192–200.
- [2] N. Lee, G. Amy, J.-P. Croué, H. Buisson, Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF), *J. Memb. Sci.* 261 (2005) 7–16.
- [3] N. Subhi, A.R.D. Verliefde, V. Chen, P. Le-Clech, Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis, *J. Memb. Sci.* 403-404 (2012) 32–40.
- [4] T.Y. Wu, A.W. Mohammad, J. Md. Jahim, N. Anuar, Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: Effect of pressure on membrane fouling, *Biochem. Eng. J.* 35 (2007) 309–317.
- [5] M.-C. Martí-Calatayud, M.-C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, E. Bergantiños-Rodríguez, Analysis and optimization of the influence of operating conditions in the ultrafiltration of macromolecules using a response surface methodological approach, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 337–346.
- [6] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1998.
- [7] S. Barredo Damas, *Reutilización de efluentes textiles mediante técnicas de membrana (Tesis Doctoral)*, Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [8] J.L. Acero, F.J. Benitez, A.I. Leal, F.J. Real, F. Teva, Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse., *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 390–398.
- [9] R. Das, C. Bhattacharjee, S. Ghosh, Effects of operating parameters and nature of fouling behavior in ultrafiltration of sesame protein hydrolysate, *Desalination.* 237 (2009) 268–276.
- [10] S. Buetehorn, F. Carstensen, T. Wintgens, T. Melin, D. Volmering, K. Vossenkaul, Permeate flux decline in cross-flow microfiltration at constant pressure, *Desalination.* 250 (2010) 985–990.
- [11] M.C. Vincent Vela, *Modelado dinámico de procesos de ultrafiltración tangencial aplicados a la separación de macromoléculas (Tesis Doctoral)*, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

- [12] Y. He, G. Li, H. Wang, J. Zhao, H. Su, Q. Huang, Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process, *J. Memb. Sci.* 321 (2008) 183–189.
- [13] J. Sabaté, M. Pujolà, J. Llorens, Comparison of polysulfone and ceramic membranes for the separation of phenol in micellar-enhanced ultrafiltration., *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 157–163.
- [14] J. Huang, L. Liu, G. Zeng, X. Li,, L. Peng, F. Li, et al., Influence of feed concentration and transmembrane pressure on membrane fouling and effect of hydraulic flushing on the performance of ultrafiltration, *Desalination.* 335 (2014) 1–8.
- [15] A. Cassano, A. Mecchia, E. Drioli, Analyses of hydrodynamic resistances and operating parameters in the ultrafiltration of grape must, *J. Food Eng.* 89 (2008) 171–177.
- [16] F.J. Benítez, J.L. Acero, A.I. Leal, M. González, The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater., *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1438–1445.
- [17] R.A. Ruby Figueroa, A. Cassano, E. Drioli, Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization for permeate flux and fouling index by response surface methodology, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 1–10.
- [18] N. Yin, Z. Zhong, W. Xing, Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater, *Desalination.* 319 (2013) 92–98.
- [19] T.-H. Kim, C. Park, S. Kim, Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *J. Clean. Prod.* 13 (2005) 779–786.
- [20] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Urbe, A. Bes-Pía, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, *Desalination.* 297 (2012) 87–96.
- [21] K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, T. Winnicki, Salt effect on the dye separation by hydrophilic membranes, *Desalination.* 108 (1997) 221–229.
- [22] P. Narong, A.E. James, Sodium chloride rejection by a UF ceramic membrane in relation to its surface electrical properties, *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 122–129.
- [23] N. Saffaj, M. Persin, S.A. Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, H. Loukili, et al., Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄-TiO₂ ultrafiltration membrane

- deposited on support made from raw clay, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 36–42.
- [24] K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, T. Winnicki, Concentration of organic contaminants by ultrafiltration, *Desalination*. 221 (2008) 358–369.
- [25] L. Wang, N. Wang, G. Zhang, S. Ji, Covalent crosslinked assembly of tubular ceramic-based multilayer nanofiltration membranes for dye desalination, *AIChE J.* 59 (2013) 3834–3842.
- [26] J. Schaep, C. Vandecasteele, R. Leysen, W. Doyen, Salt retention of Zirfon® membranes, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) 127–131.
- [27] A. Mirzaie, T. Mohammadi, Effect of ultrasonic waves on flux enhancement in microfiltration of milk, *J. Food Eng.* 108 (2012) 77–86.
- [28] P. Sharma, B. Sarkar, Prediction of Permeate Flux During Ultrafiltration of Polysaccharide in a Stirred Batch Cell, *Food Bioprocess Technol.* 6 (2013) 3634–3643.
- [29] K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. Amy, N. Ohkuma, Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water., *Water Res.* 38 (2004) 3431–3441.
- [30] D. Jermann, W. Pronk, S. Meylan, M. Boller, Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production., *Water Res.* 41 (2007) 1713–1722.
- [31] Y. Chen, X. Hu, H. Kim, Monte Carlo simulation of pore blocking phenomena in cross-flow microfiltration., *Water Res.* 45 (2011) 6789–6797.
- [32] N. Lee, G. Amy, J.-P. Croué, H. Buisson, Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water Res.* 38 (2004) 4511–4523.
- [33] A.W. Zularisam, A. Ahmad, M. Sakinah, A.F. Ismail, T. Matsuura, Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance, *Sep. Purif. Technol.* 78 (2011) 189–200.
- [34] W. Shi, M.M. Benjamin, Membrane interactions with NOM and an adsorbent in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system, *J. Memb. Sci.* 312 (2008) 23–33.
- [35] B. Van der Bruggen, G. Cornelis, C. Vandecasteele, I. Devreese, Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry, *Desalination*. 175 (2005) 111–119.
- [36] L. Wang, R. Miao, X. Wang, Y. Lv, X. Meng, Y. Yang, et al., Fouling Behavior of Typical Organic Foulants in Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration

- Membranes: Characterization from Microforces, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3708–3714.
- [37] B. Sarkar, A combined complete pore blocking and cake filtration model during ultrafiltration of polysaccharide in a batch cell, *J. Food Eng.* 116 (2013) 333–343.
- [38] S. Muthukumar, D.A. Nguyen, K. Baskaran, Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent, *Desalination.* 279 (2011) 383–389.
- [39] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [40] R.S. Blackburn, Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4905–4909.
- [41] Y.-N. Wang, C.Y. Tang, Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures: the role of inter-foulant-species interaction., *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6373–6379.
- [42] A.S. Kim, A.E. Contreras, Q. Li, R. Yuan, Fundamental mechanisms of three-component combined fouling with experimental verification., *Langmuir.* 25 (2009) 7815–7827.
- [43] E. Arkhangelsky, F. Wicaksana, C. Tang, A. a Al-Rabiah, S.M. Al-Zahrani, R. Wang, Combined organic-inorganic fouling of forward osmosis hollow fiber membranes., *Water Res.* 46 (2012) 6329–6338.
- [44] A.E. Contreras, A. Kim, Q. Li, Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter, *J. Memb. Sci.* 327 (2009) 87–95.
- [45] C. Sharma, S. Mondal, G.C. Majumdar, S. De, Clarification of Stevia extract by ultrafiltration: Selection criteria of the membrane and effects of operating conditions, *Food Bioprod. Process.* 90 (2012) 525–532.
- [46] T. Persson, A.-S. Jönsson, Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water—Influence of operating conditions, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 1548–1554.
- [47] H. Zhu, X. Wen, X. Huang, Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluent, *Desalination.* 284 (2012) 324–331.
- [48] S. Lee, M. Elimelech, Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 980–987.

- [49] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Analysis of the salt retention of a titania membrane using the "DSPM" model: effect of pH, salt concentration and nature, *J. Memb. Sci.* 208 (2002) 315–329.
- [50] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 30 (2003) 47–55.
- [51] M. Simonič, Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents, *Desalination.* 245 (2009) 701–707.
- [52] J.F. Martínez Gallegos, Utilización de alfa-amilasas en la formulación de detergentes industriales (Tesis Doctoral), Universidad de Granada, 2005.
- [53] A. Gryszkin, T. Zięba, M. Kapelko, A. Buczek, Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties, *Food Hydrocoll.* 40 (2014) 122–127.
- [54] R. Shukla, R. Tandon, M. Nguyen, M. Cheryan, Microfiltration of starch suspensions using a tubular stainless steel membrane, *Membr. Technol.* (2000) 5–8.
- [55] H.P. Muñoz Guerrero, Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnología de membranas (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2010.
- [56] J. Xu, C.-Y. Chang, C. Gao, Performance of a ceramic ultrafiltration membrane system in pretreatment to seawater desalination, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 165–173.
- [57] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Memb. Sci.* 163 (1999) 93–102.
- [58] Y. Kaya, H. Barlas, S. Arayici, Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior, *Sep. Purif. Technol.* 65 (2009) 117–129.
- [59] V. García-Molina, S. Lyko, S. Esplugas, T. Wintgens, T. Melin, Ultrafiltration of aqueous solutions containing organic polymers, *Desalination.* 189 (2006) 110–118.
- [60] T. Moritz, S. Benfer, P. Árki, G. Tomandl, Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 501–508.

- [61] W.S. Ang, S. Lee, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 272 (2006) 198–210.
- [62] S. Mondal, C. Rai, S. De, Identification of Fouling Mechanism During Ultrafiltration of Stevia Extract, *Food Bioprocess Technol.* 6 (2013) 931–940.
- [63] H. Susanto, M. Ulbricht, High-performance thin-layer hydrogel composite membranes for ultrafiltration of natural organic matter., *Water Res.* 42 (2008) 2827–35.
- [64] P. Sarkar, S. Ghosh, S. Dutta, D. Sen, C. Bhattacharjee, Effect of different operating parameters on the recovery of proteins from casein whey using a rotating disc membrane ultrafiltration cell, *Desalination.* 249 (2009) 5–11.
- [65] A. Beicha, R. Zaamouche, N.M. Sulaiman, Dynamic ultrafiltration model based on concentration polarization-cake layer interplay, *Desalination.* 242 (2009) 138–148.
- [66] S.-J. Lee, M. Dilaver, P.-K. Park, J.-H. Kim, Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models, *J. Memb. Sci.* 432 (2013) 97–105.
- [67] A.L. Lim, R. Bai, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 279–290.
- [68] C.-F. Lin, A. Yu-Chen Lin, P. Sri Chandana, C.-Y. Tsai, Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline, *Water Res.* 43 (2009) 389–394.
- [69] F. Waeger, T. Delhaye, W. Fuchs, The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 271–278.
- [70] F. Gadelle, W.J. Koros, R.S. Schechter, Ultrafiltration of Surfactant and Aromatic/Surfactant Solutions Using Ceramic Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3687–3696.
- [71] M. Li, Y. Zhao, S. Zhou, W. Xing, F.-S. Wong, Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce, *J. Memb. Sci.* 299 (2007) 122–129.
- [72] M. Li, Y. Zhao, S. Zhou, W. Xing, Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis, *Desalination.* 256 (2010) 166–173.
- [73] A.M. Brites Alves, M.N. de Pinho, Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters, *Desalination.* 130 (2000) 147–154.

- [74] J.-O. Kim, S.-K. Kim, R.-H. Kim, Filtration performance of ceramic membrane for the recovery of volatile fatty acids from liquid organic sludge, *Desalination*. 172 (2005) 119–127.
- [75] N. Tahri, I. Jedidi, S. Cerneaux, M. Cretin, R. Ben Amar, Development of an asymmetric carbon microfiltration membrane: Application to the treatment of industrial textile wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 179–187.
- [76] N. Tahri, G. Masmoudi, E. Ellouze, A. Jrad, P. Drogui, R. Ben Amar, Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent, *J. Clean. Prod.* 33 (2012) 226–235.
- [77] J. Li, D. Wang, D. Yu, P. Zhang, Y. Li, Performance and membrane fouling in an integrated membrane coagulation reactor (IMCR) treating textile wastewater, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 82–90.
- [78] C. Tang, V. Chen, Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination*. 143 (2002) 11–20.
- [79] R.S. Dhodapkar, G.R. Pophali, T. Nandy, S. Devotta, Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries, *Desalination*. 217 (2007) 291–300.
- [80] M.C. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, E. Bergantiños Rodríguez, Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 232–241.

CAPÍTULO V

RESULTADOS. ENSAYOS DE NANOFILTRACIÓN

De acuerdo con los objetivos propuestos, dado que la nanofiltración es un proceso de membrana ampliamente utilizado en el tratamiento de efluentes textiles, para complementar el presente trabajo de investigación se ha realizado un breve estudio de la nanofiltración de distintos efluentes textiles sintéticos mediante dos membranas de NF cerámicas, Inopor 450® e Inopor 600®, comparando su comportamiento. Este estudio, como ya se ha comentado, se ha llevado a cabo durante la estancia de investigación en el *Laboratory of Membrane Technology and Technical Polymer Chemistry*. En el presente capítulo se recogen los resultados de dichos experimentos. Las membranas empleadas, tal y como se puede consultar en la Tabla III.2, poseen un umbral de corte molecular de 450 Da y 600 Da respectivamente y se diferencian además en el material cerámico que constituye la capa activa (TiO_2 y SiO_2 respectivamente). Durante el estudio se han empleado cuatro efluentes sintéticos de distinta complejidad (ES 2, ES 5, ES 14 y ES 17), cuya composición y parámetros característicos se han detallado previamente en la Tabla III.10 y que se han preparado de la misma forma que en ensayos anteriores, utilizando los siguientes solutos:

- ES 2: RB5
- ES 5: RB5 y NaCl
- ES 14: RB5, NaCl y CMC
- ES 17: RB5, NaCl, CMC y almidón

De este modo es posible evaluar el comportamiento de las membranas ante la adición progresiva de un nuevo componente a la disolución alimento.

1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE NF

En primer lugar se muestran en la Figura V.1 los resultados de los ensayos de permeabilidad al agua de las dos membranas de NF utilizadas en los experimentos del presente capítulo, así como las correspondientes ecuaciones de la regresión lineal y los coeficientes R^2 , para indicar el grado de ajuste de los datos a una recta.

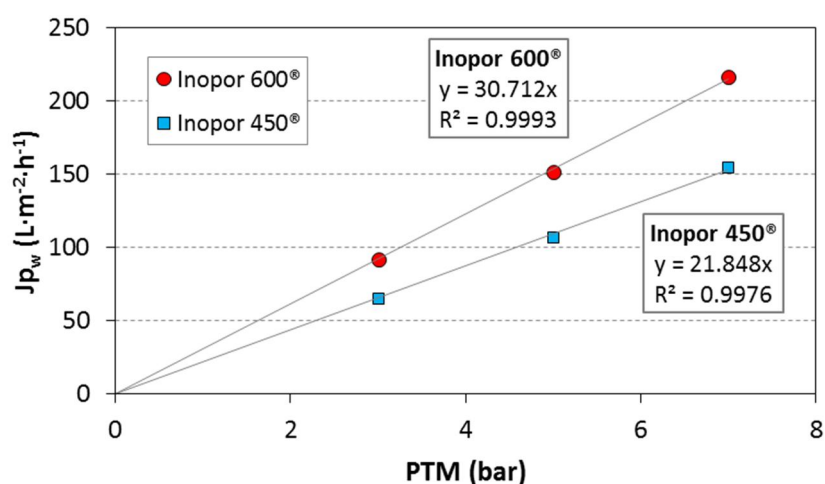


Figura V.1. Ensayos de permeabilidad de las membranas de NF Inopor 450® e Inopor 600®.

Tal y como muestran los coeficientes de regresión, muy próximos a la unidad, los datos de densidad de flujo mediante agua desionizada frente a la presión se ajustan perfectamente a una línea recta, de acuerdo con la ley de Darcy. La Tabla V.1 recoge el coeficiente de permeabilidad y la resistencia intrínseca de ambas membranas, determinados a partir de los ensayos de permeabilidad. Un mayor tamaño de poro supone un valor de K más elevado así como una menor resistencia al paso del agua y por tanto un valor inferior de R_m .

Tabla V.1. Resultados de la caracterización inicial de las membranas de NF Inopor 450® e Inopor 600®.

	Inopor 600®	Inopor 450®
K (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	30.712	21.848
Rm (m ⁻¹) x 10 ⁻¹³	1.32	1.85

2. ENSAYOS DE NF CON LA MEMBRANA INOPOR 450®

2.1. Influencia de la composición del alimento sobre Jp

En la Figura V.2 se muestra la evolución con el tiempo del flux relativo obtenido durante los ensayos de NF con distintos efluentes mediante la membrana Inopor 450®. Se ha utilizado el flux relativo para realizar una comparación más correcta con los resultados de la membrana Inopor 600® (presentados en apartados posteriores) puesto que poseen distinto MWCO. Por otra parte en la Tabla V.2 se recogen los parámetros calculados a partir de los datos, incluyendo el flux promedio de permeado, el coeficiente de descenso de flux, la reducción total de flux y la reducción de la permeabilidad.

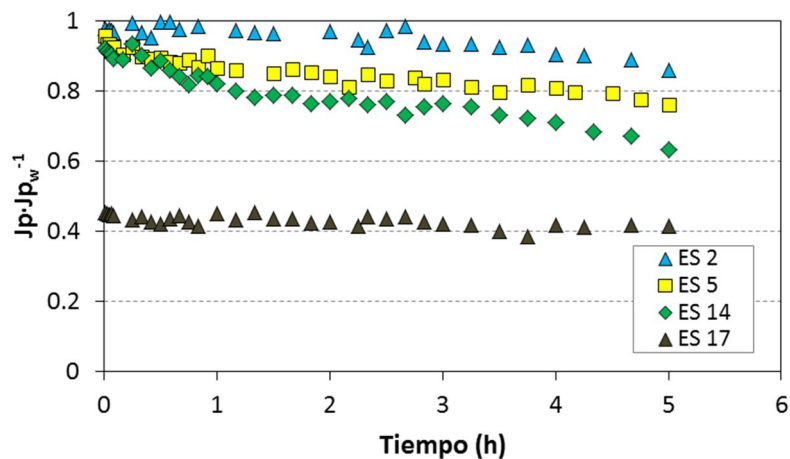


Figura V.2. Evolución del flux relativo durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Los resultados muestran que la densidad de flujo de permeado con cualquiera de los efluentes empleados es menor que la correspondiente al agua desionizada ($J_p \cdot J_{p_w}^{-1} < 1$), descendiendo además J_p de manera gradual con el tiempo, obteniéndose una reducción total del flux entre 14.09% y 58.42% dependiendo de la composición del alimento. Este fenómeno se atribuye no sólo al fenómeno de polarización por concentración, sino también al propio ensuciamiento de la membrana, pues en todos los casos una vez finalizado el ensayo la permeabilidad se ha visto reducida, como se observa en la Tabla V.2 (ΔK varía entre 14.01% y 55.24%). Cuando se inicia el proceso el flux está limitado únicamente por la resistencia intrínseca de la membrana. Sin embargo, conforme avanza el experimento, el flux de permeado disminuye progresivamente como consecuencia de la acumulación de contaminantes sobre la membrana, que produce un incremento de la resistencia [1].

Tabla V.2. Parámetros obtenidos durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 2	132.90	10.81	14.09	14.01
ES 5	120.26	34.87	23.84	23.59
ES 14	117.18	51.12	36.53	36.40
ES 17	75.21	17.51	58.42	55.24

En el caso del efluente compuesto únicamente por colorante (ES 2), el flux relativo se mantiene al inicio bastante estable y próximo al flux de agua, lo que implica que se produce un ensuciamiento poco significativo, descendiendo ligeramente a partir de las dos horas desde el inicio del experimento probablemente a causa de la acumulación de moléculas de RB5 en las cercanías de la superficie, retenidas por la membrana, que aumentan ligeramente la resistencia a la filtración.

La adición de sal al alimento (ES 5) conduce a un mayor descenso de la densidad de flujo, tal y como ocurría con la membrana de UF de 150 kDa en el capítulo anterior (apartado 3.1.1). Durante la nanofiltración del ES 5 se ha observado cierta coloración del permeado, lo que indica que algunas partículas de RB5 han conseguido atravesar la membrana, contribuyendo al ensuciamiento interno de la misma y por tanto proporcionando valores más bajos de J_p . En otros estudios con membranas de NF en los que la retención de sales es elevada, el descenso de flux se atribuye en parte a la diferencia de

presión osmótica que surge de la diferencia de concentración de sal a ambos lados de la membrana, provocando la disminución de la fuerza impulsora y en consecuencia el descenso del flux [2,3]. Sin embargo en este caso, como se verá más adelante, el índice de rechazo de NaCl es despreciable, por lo que la presión osmótica no puede considerarse uno de los factores influyentes en la disminución de J_p . También Zheng et al. [4] en su estudio acerca del tratamiento de un agua residual textil mediante nanofiltración desprecian el efecto de la presión osmótica basándose en el hecho de que prácticamente todos los electrolitos presentes en el efluente pueden atravesar libremente la membrana. Además, en este caso la reducción total de flux es del 23.84% (ver Tabla V.2) y tras el aclarado se ha comprobado que la reducción de la permeabilidad de la membrana (ΔK) es del 23.59%, lo que implica que la disminución de flux observada durante el ensayo es en su mayor parte debida al ensuciamiento irreversible de la membrana.

Al añadir CMC a la disolución alimento (ES 14) el descenso de flux es aún mayor, tal y como cabía esperar, debido a la acumulación sobre la superficie de la membrana de un mayor número de partículas, no sólo de RB5 sino también de CMC que por su gran tamaño son obviamente retenidas por la membrana, ofreciendo mayor resistencia al flujo de permeado. De este modo los valores de CDF, ΔJ y ΔK son aún mayores, y el flux promedio obtenido es ligeramente inferior. Al igual que ocurría con la membrana de UF de 1 kDa (Figura IV.39.b) el perfil de flux relativo obtenido con los efluentes ES 5 y ES 14 es muy parecido, lo que indica que el mecanismo de ensuciamiento es similar en ambos casos. La presencia de NaCl, como se ha comentado en el capítulo anterior (apartado 5.2) puede debilitar las interacciones electroestáticas de repulsión entre los solutos presentes, permitiendo de este modo la penetración de

algunas partículas de colorante en los poros más grandes de la membrana, provocando así su ensuciamiento interno.

Finalmente, en el ensayo realizado con el efluente ES 17, de características más similares a los efluentes textiles reales, se observa una notable pérdida de eficiencia del proceso, obteniéndose un flux relativo mucho menor que en el resto de los casos, así como un valor más bajo de $J_{p_{med}}$ ($75.21 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Además la reducción de la permeabilidad es elevada (55.24%), lo que implica un ensuciamiento más severo que para el resto de los efluentes, debido a su mayor complejidad. La marcada caída inicial de la densidad de flujo (el flux relativo es de 0.46 al inicio del experimento) muestra que el ensuciamiento de la membrana es muy significativo y que tiene lugar en los primeros instantes del ensayo. El almidón es el principal causante de dicho comportamiento y por tanto el mayor responsable del ensuciamiento de la membrana. Durante la NF de este último efluente se ha comprobado que cierta cantidad de materia orgánica atraviesa la membrana, pues el análisis de la corriente de permeado indica una DQO de aproximadamente 30 ppm. De nuevo, al igual que se ha mencionado en el capítulo anterior, el calentamiento necesario para disolver el almidón puede dar lugar a la depolimerización del mismo, formándose cadenas de menor tamaño que pueden penetrar en los poros de la membrana, provocando su ensuciamiento interno. A su vez, las cadenas más grandes son retenidas por la membrana y se acumulan en su superficie, formando una capa de solutos muy compacta que ofrece una elevada resistencia adicional al permeado, lo que conduce a valores de J_p mucho más reducidos que para el resto de efluentes.

Se puede resumir, por tanto, que en todos los casos debido al gran tamaño de los solutos presentes en la disolución con respecto al MWCO de la membrana, el principal mecanismo de ensuciamiento es probablemente la

adsorción de partículas sobre la superficie de la membrana, taponando la entrada a los poros y formando una capa adicional de solutos cada vez más gruesa y compacta, aumentando por tanto la resistencia ofrecida al paso del disolvente a medida que avanza el tiempo de ensayo.

Por último, centrando la atención en el ES 17, como ya se ha mencionado anteriormente, el ensuciamiento de la membrana es el más severo de todos los casos. Suponiendo que se realizara una etapa de UF previa a la NF, tal y como se ha visto en el capítulo anterior la reducción de la CMC y el almidón presentes en el alimento sería prácticamente total, por lo que la corriente de entrada a la etapa de NF sería muy similar al ES 5, es decir rica en NaCl y con una presencia importante de colorante. De este modo, una vez eliminados los compuestos de mayor tamaño el ensuciamiento de la membrana sería mucho menos significativo, siendo menor por tanto la reducción de flux y mayor el flux promedio de permeado obtenido. Por ejemplo, observando la Tabla V.2 es evidente que en presencia de almidón y CMC (ES 17) el valor de ΔJ es mucho más elevado que en el caso del alimento que sólo contiene colorante y NaCl (58.42% frente a 23.84%), obteniéndose un $J_{p_{med}}$ mucho menor ($75.21 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ frente a $120.26 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

En un tratamiento de aguas residuales mediante tecnologías de membrana, la alimentación directa a las membranas de NF sin tratamiento previo incrementa el ensuciamiento irreversible de las mismas, lo que a largo plazo conduce a un aumento de los costes de operación: mayor demanda energética, procesos de limpieza más frecuentes y reducción de la vida útil de las membranas. Por tanto, como afirman Gozávez-Zafrilla et al. [5] es recomendable el uso de una etapa previa de UF para eliminar macromoléculas, responsables de la mayor parte del ensuciamiento, con el fin de aumentar la efectividad del proceso de NF.

2.2. Influencia de la composición del alimento sobre el rechazo de solutos

En la Figura V.3 se muestra la evolución del índice de rechazo de colorante para los distintos efluentes tratados. Cabe señalar que puesto que la retención del RB5 es muy elevada en todos los casos, para facilitar la observación de los valores de rechazo obtenidos, la escala del eje Y de la gráfica está comprendida entre 80% y 100%.

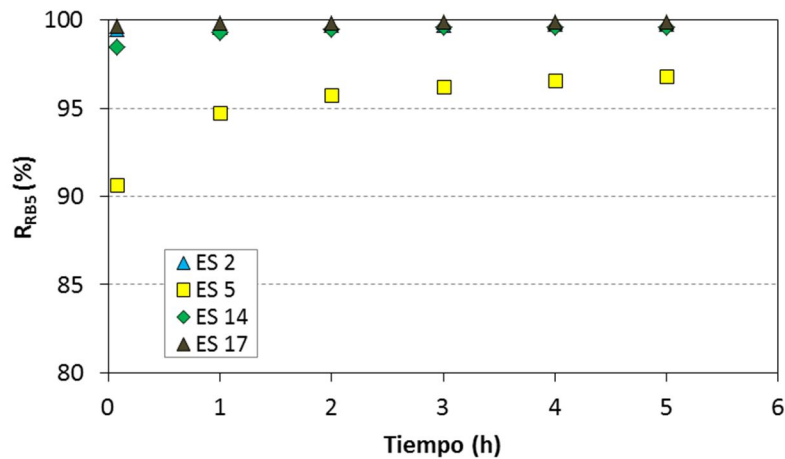


Figura V.3. Evolución de R_{RB5} durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450®
(ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC,
ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Como se puede apreciar la membrana retiene de manera efectiva el colorante, pese a que en el caso del ES 5 (disolución de RB5 y NaCl) el índice de rechazo es algo inferior. Al igual que ocurría con las membranas de UF estudiadas anteriormente (apartados 2.2 y 5.2 del capítulo IV) el tamaño de poro parece no ser el único parámetro que afecta al rechazo de colorante. En las membranas de NF los mecanismos de separación implican efectos tanto

estéricos (cribado) como eléctricos (Donnan), estos últimos debidos a las interacciones electroestáticas entre los solutos cargados y la membrana [6,7]. Por tanto, las principales propiedades que intervienen en la retención incluyen el radio de poro efectivo y la densidad de carga efectiva. Esta última propiedad responde a las características del efluente a tratar, concretamente al pH. Para comprobar la influencia de la carga de la membrana sobre el índice de rechazo de colorante se ha realizado un ensayo según la metodología descrita en el apartado 7.6.3 del capítulo III, variando el pH de la disolución de RB5 (ES 2) para alterar de este modo la carga de la membrana y observar el efecto producido. El resultado de dicho ensayo se muestra en la Figura V.4.

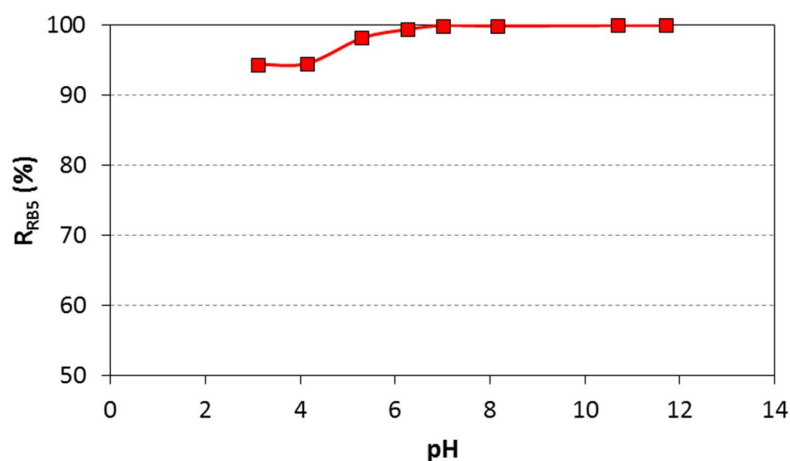


Figura V.4. Influencia del pH sobre R_{RB5} (Inopor 450®).

La membrana Inopor 450® está formada por óxidos metálicos, en concreto TiO_2 , que presentan un comportamiento anfótero, por lo que la carga superficial de la misma dependerá del pH de la disolución. Por tanto, según el valor del pH podrán ocurrir distintos fenómenos de atracción o repulsión entre las especies iónicas presentes en la disolución y la membrana. Según la bibliografía, el punto isoeléctrico de las membranas de TiO_2 es próximo a 6, por

lo que la superficie exhibirá una carga más negativa conforme aumenta el pH, mientras que a pH inferiores al punto isoeléctrico la carga será positiva [8–12].

Observando la Figura V.4 los resultados concuerdan con este comportamiento, ya que a pH superiores a 6 se obtienen valores de rechazo muy elevados (>99.4%), debido no sólo a efectos estéricos sino también a las fuerzas de repulsión entre la membrana cargada negativamente y el colorante de carácter aniónico. Sin embargo, a pH inferiores a 6 el índice de retención disminuye ligeramente debido a la desaparición de dichas fuerzas, lo que facilita el acceso de las moléculas de RB5 a la membrana. Aun así el rechazo se mantiene alto (94.5%) puesto que el MWCO es inferior al peso molecular del colorante y tan sólo algunas partículas son capaces de atravesar la membrana, a través de los poros más grandes de la misma.

Por tanto, durante el proceso de NF del ES 2 la combinación de efectos estéricos y electroestáticos conducen a valores del índice de rechazo muy elevados (99.8% en condiciones estacionarias). Sin embargo, en presencia de sal (ES 5) el rechazo disminuye hasta un valor de 96.7% en el estado estacionario. Este fenómeno, ya observado con las membranas de UF (capítulo IV apartado 3.1.2), se asocia a efectos electroestáticos entre los solutos y la membrana. La presencia de cationes Na^+ neutraliza las cargas negativas tanto de los solutos como de la membrana, disminuyendo la repulsión entre ambos y aumentando el paso de moléculas de colorante a través de ésta. Diversos estudios de NF de disoluciones de colorante y sal han obtenido resultados similares, disminuyendo la retención de colorante en presencia de NaCl [13–15]. La menor retención de colorante durante el ensayo con ES 5 indica que cierta cantidad de moléculas de RB5 pasan de la corriente de alimento a la de permeado y de este modo, al atravesar los poros de la membrana es posible que se produzca el ensuciamiento interno de la misma [1]. Este fenómeno, como se

ha comentado anteriormente, explicaría el menor flux observado en la Figura V.2 con respecto al efluente conteniendo sólo RB5 (ES 2).

Volviendo a la Figura V.3, en el caso de los efluentes ES 14 y 17, pese a la presencia de NaCl, el rechazo de colorante es muy alto (>99.5%) lo que podría atribuirse al hecho de que tanto la CMC como el almidón, prácticamente retenidos en su totalidad por la membrana debido a su tamaño, forman una capa de solutos que actúa como una barrera secundaria impidiendo el paso de las partículas de RB5.

Por otra parte, resulta evidente un aumento de la retención de colorante con el tiempo durante la NF del ES 5. Este fenómeno, como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, es atribuible a la acumulación de partículas de colorante sobre la superficie de la membrana, formando una capa que actúa como una resistencia adicional al paso de otras partículas [16]. Sin embargo, el aumento del rechazo con el tiempo no es tan significativo en el resto de los ensayos puesto que R_{RB5} es muy elevado ya desde el inicio del experimento.

En cuanto al rechazo de materia orgánica y de sal en los distintos experimentos, la Tabla V.3 muestra los resultados obtenidos. En los ensayos de NF empleando los efluentes sintéticos ES 2 y ES 5 no se ha determinado la retención de materia orgánica puesto que ni CMC ni almidón están presentes en el alimento, así como tampoco se ha determinado el rechazo de NaCl en el caso del ensayo con ES 2 debido a la ausencia de sal.

Como se puede apreciar, en todos los casos la retención de NaCl es inferior al 6.5%, lo que sugiere que la mayor parte de los iones de la sal pueden atravesar libremente la membrana. Las membranas de NF normalmente poseen una elevada permeabilidad para los iones monovalentes, como es el

caso del NaCl [6]. El resto de componentes, tanto colorante como materia orgánica, son retenidos de manera eficiente, obteniéndose valores de reducción de DQO superiores al 98%. Sin embargo, en el caso del ES 17 existe en el permeado cierta cantidad de materia orgánica (DQO=30 ppm), debido probablemente a la presencia de algunas moléculas de almidón de menor tamaño que no han sido retenidas por la membrana.

Tabla V.3. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)
ES 2	-	-
ES 5	-	4.23
ES 14	100	6.26
ES 17	98.49	6.37

Teniendo en cuenta el destino final del permeado obtenido durante la etapa de NF, para la reutilización del agua residual tratada es necesario que la calidad del efluente sea igual o mejor que la calidad del agua utilizada en el proceso industrial. Los parámetros más importantes que generalmente se consideran son los sólidos en suspensión, DQO, dureza y concentración de sulfato y cloruro [3]. Utilizando membranas de umbral de corte molecular similar al de la empleada en este caso, el electrolito normalmente atraviesa la membrana libremente mientras que se obtienen valores muy elevados de retención de colorante y otros compuestos orgánicos. De este modo, tras la etapa de NF, habiendo separado prácticamente en su totalidad el colorante y la materia orgánica de la corriente de permeado, rica en sal, esta corriente podría

ser reutilizada para un nuevo proceso de tintura reciclando de este modo la sal presente [17]. Esto supone una ventaja desde el punto de vista medioambiental y a su vez económica, debido al elevado consumo anual de sales en las industrias textiles (miles de toneladas) [18].

2.3. Análisis de resistencias

A continuación se presentan en la Tabla V.4 los resultados del análisis llevado a cabo para determinar las distintas resistencias que contribuyen al descenso de la densidad de flujo durante los ensayos de NF realizados con los efluentes sintéticos indicados. Además de la resistencia total al flujo se ha desglosado el porcentaje de la misma debido a la resistencia intrínseca de la membrana (R_m) y el debido a la resistencia del ensuciamiento y la polarización por concentración (R_f). Finalmente, a partir de este último valor se ha determinado la parte correspondiente al ensuciamiento reversible y al irreversible.

Tabla V.4. Resultados del análisis de resistencias durante la NF de distintos efluentes con Inopor 450® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	$R_t \times 10^{-13}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
ES 2	2.33	85.91	14.09	0.66	99.34
ES 5	2.59	76.16	23.84	1.38	98.62
ES 14	2.92	63.47	36.53	0.58	99.42
ES 17	3.86	41.58	58.42	12.18	87.82

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Resulta evidente que el ensuciamiento aumenta con la complejidad del alimento puesto que se aprecia un incremento de R_t , el cual se atribuye al aumento de R_f ya que la resistencia de la membrana es similar en todos los ensayos. Sin embargo el ensuciamiento se considera significativo únicamente en el experimento realizado con ES 17 puesto que en ningún otro caso la contribución de R_f supera el 50%. En cuanto a su carácter, se puede afirmar que éste es prácticamente irreversible ($R_{f,irr}/R_f > 87\%$), es decir, la permeabilidad de la membrana únicamente podrá recuperarse mediante limpieza química, lo que implica que las interacciones entre los contaminantes y la membrana son muy fuertes.

3. ENSAYOS DE NF CON LA MEMBRANA INOPOR 600®

3.1. Influencia de la composición del alimento sobre J_p

La Figura V.5 muestra la evolución del flux relativo obtenido durante los ensayos llevados a cabo mediante la membrana Inopor 600® con los distintos efluentes empleados. Asimismo la Tabla V.5 recoge los valores de los parámetros calculados a partir de dichos datos.

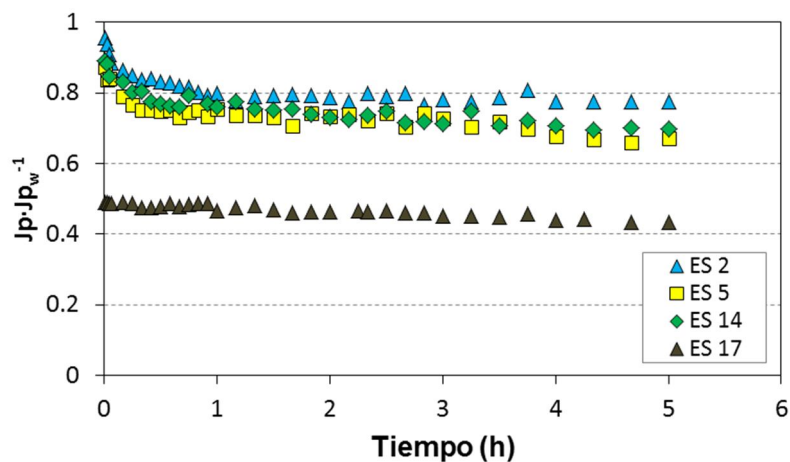


Figura V.5. Evolución del flux relativo durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Se observa en todos los casos el perfil de flux relativo en función del tiempo típico de los procesos en modo de concentración constante, es decir, J_p disminuye pero alcanza un valor estable a un cierto punto [4,19]. Como ya se ha comentado previamente este descenso se atribuye a los fenómenos de polarización por concentración y al ensuciamiento de la membrana debido a la adsorción de solutos en los poros y la superficie de la misma. Tampoco en este caso se asocia la disminución de J_p con el aumento de la presión osmótica debido a la retención de iones, puesto que como se verá más adelante, el NaCl atraviesa libremente la membrana.

El comportamiento observado para las cuatro disoluciones (ES 2, 5, 14 y 17) es en cierta manera similar al de la membrana Inopor 450®: la adición de sal y de CMC conduce a un menor flux de permeado y se aprecia una marcada reducción de la eficiencia del proceso en el ensayo con el efluente que contiene almidón (ES 17). Sin embargo, mientras que el descenso de J_p era más gradual

con la membrana de menor MWCO, en este caso se observa una disminución inicial más acentuada seguida de un flux más estable. Este comportamiento se asocia a la rápida adsorción inicial de colorante y materia orgánica en la superficie y/o en el interior de los poros de la membrana [20]. Además, en general los valores de flux relativo obtenidos con la membrana de 600 Da son menores que los de la membrana de 450 Da, lo que se justifica por un mayor ensuciamiento atribuido al mayor tamaño de poro [21].

Tabla V.5. *Parámetros obtenidos durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).*

	Parámetro			
	$J_{p_{med}}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	CDF	ΔJ (%)	ΔK (%)
ES 2	120.68	47.18	22.49	12.96
ES 5	114.82	48.39	33.00	24.57
ES 14	111.65	48.79	30.37	23.72
ES 17	70.82	17.18	56.58	47.80

En cuanto a los parámetros calculados (Tabla V.5), también su variación según el tipo de alimento empleado es similar a la tendencia observada con la membrana Inopor 450® (Tabla V.2). ΔJ y ΔK aumentan con la complejidad de la disolución mientras que el $J_{p_{med}}$ obtenido disminuye, a causa del mayor ensuciamiento producido. En cambio, el coeficiente de descenso de flux es muy similar en todos los casos excepto para el efluente ES 17, donde CDF es mucho menor, lo que implica que el flux se mantiene prácticamente estable desde el inicio del ensayo.

3.2. Influencia de la composición del alimento sobre el rechazo de solutos

En la Figura V.6 se puede observar la evolución del índice de rechazo del colorante obtenido mediante la membrana Inopor 600® para los distintos efluentes estudiados.

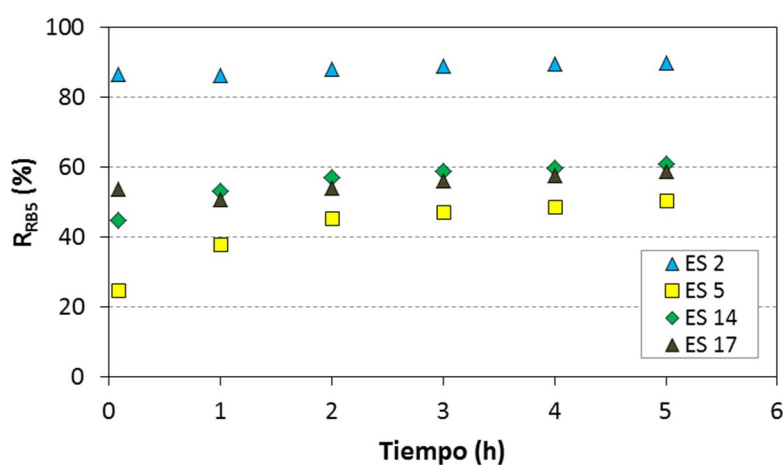


Figura V.6. Evolución de R_{RB5} durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

Sin tener en cuenta los valores de R_{RB5} sino únicamente su tendencia, se puede afirmar que en cierto modo el comportamiento frente a las distintas disoluciones es similar al comportamiento de la membrana Inopor 450®. Es decir, al añadir NaCl el rechazo de RB5 disminuye, mientras que la adición de CMC y almidón favorece la retención del mismo. Sin embargo el rechazo de colorante varía entre 49.53% y 89.71% en condiciones estacionarias dependiendo del alimento, siendo por tanto inferior a lo que cabría esperar teniendo en cuenta el peso molecular del RB5 en relación al MWCO de la

membrana. De hecho se observa que es incluso inferior al rechazo obtenido con la membrana de UF de 1 kDa estudiada en el capítulo anterior (ver Figura IV.40.b). Este fenómeno puede atribuirse al distinto comportamiento que muestran las membranas dependiendo del material que las compone, debido a las diferencias que tienen lugar en cuanto a interacciones electrostáticas membrana-solutos. Para analizar este fenómeno, en la Figura V.7 se muestra el resultado del ensayo llevado a cabo variando el pH de la disolución ES 2, evaluando el rechazo de RB5 conforme se modifica la carga superficial de la membrana en función del pH.

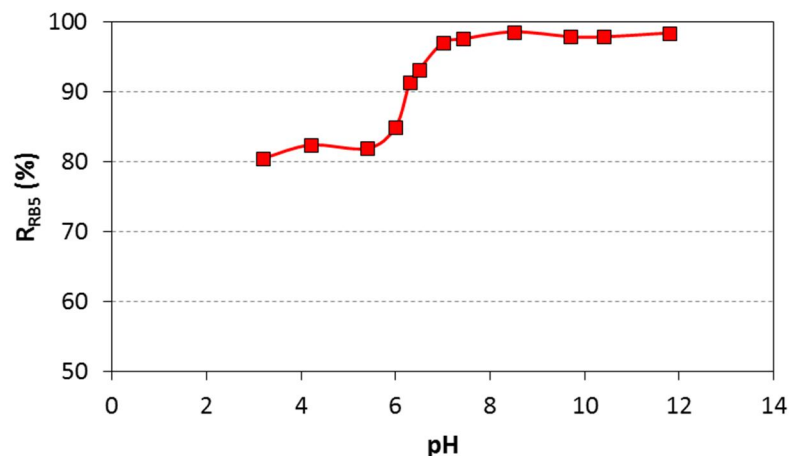


Figura V.7. Influencia del pH sobre R_{RB5} (Inopor 600®).

En este caso la membrana está compuesta por SiO_2 y por tanto, según la bibliografía, el punto isoeléctrico debería estar situado a pH entre 2 y 4 [9,10]. De este modo, la carga negativa de la membrana aumentaría con el pH, por lo que se esperan fuertes interacciones electrostáticas para valores de pH superiores a 4. Dichas interacciones son las que favorecen el aumento del rechazo de RB5. Esto no coincide exactamente con los resultados obtenidos, puesto que el aumento del índice de rechazo se observa más bien a pH superiores a 6. Aun así

se puede afirmar que, al igual que ocurría con la membrana de 450 Da (ver Figura V.4), el rechazo de colorante con la membrana Inopor 600® se ve afectado por el pH de la disolución alimento, aunque en este caso el efecto es mucho más pronunciado. Como se ha visto anteriormente, el principal mecanismo responsable del rechazo de colorante en la membrana Inopor 450®, debido su MWCO, es el mecanismo de cribado. Sin embargo, en el caso de la membrana Inopor 600® las interacciones electroestáticas juegan un papel mucho más importante, obteniéndose valores de índice de rechazo que varían entre 80.5% y 98.5% según el pH de la disolución. La repulsión electroestática entre el colorante y la superficie de la membrana promueve la retención de RB5. Este es un claro ejemplo de que no sólo el MWCO sino también otras propiedades de las membranas como su material o su carga superficial, influyen notablemente en la selectividad de las mismas.

Por lo que se refiere a la DQO y la sal, la Tabla V.6 muestra los valores de retención de materia orgánica y NaCl obtenidos en los distintos ensayos. Como se observa, la membrana no retiene la sal presente en el alimento mientras que la materia orgánica se rechaza con una elevada efectividad. La pequeña cantidad de DQO observada en la corriente de permeado en los ensayos con ES 14 y 17 (aproximadamente 30 ppm en ambos casos) puede atribuirse mayormente a la presencia de RB5, cuyo rechazo no es completo (ver Figura V.6), ya que tanto la CMC como el almidón (a excepción de algunas cadenas más pequeñas de éste último) son totalmente retenidos debido a su gran tamaño en relación al MWCO de la membrana.

Tabla V.6. Rechazo de materia orgánica y NaCl durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	R _{org} (%)	R _{NaCl} (%)
ES 2	-	-
ES 5	-	1.16
ES 14	90.39	0.48
ES 17	98.09	0.73

Como cabía esperar, el rechazo de solutos obtenido con la membrana de 600 Da en comparación con la membrana de 450 Da es menor para todas las disoluciones estudiadas, debido al tamaño de poro ligeramente superior de la membrana Inopor 600®. Una membrana con poros de pequeño tamaño rechaza mayor cantidad de contaminantes, mientras que si éstos son más grandes las moléculas atraviesan la membrana más fácilmente [22]. Sin embargo, en este caso parece ser que el tamaño de poro no es el único factor que diferencia la selectividad de ambas membranas sino también el material que las constituye, el cual afecta a la retención debida a mecanismos eléctricos y cuya influencia resulta evidente sobre todo en el rechazo de colorante.

3.3. Análisis de resistencias

Finalmente la Tabla V.7 muestra los resultados del análisis de resistencias realizado tras cada uno de los ensayos llevados a cabo mediante la membrana Inopor 600®.

Tabla V.7. Resultados del análisis de resistencias durante la NF de distintos efluentes con Inopor 600® (ES 2: RB5, ES 5: RB5+NaCl, ES 14: RB5+NaCl+CMC, ES 17: RB5+NaCl+CMC+almidón).

	$R_t \times 10^{-13}$ (m^{-1})	R_m/R_t^a (%)	R_f/R_t (%)	$R_{f_{rev}}/R_f^b$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
ES 2	1.72	77.51	22.49	48.69	51.31
ES 5	1.90	67.00	33.00	33.85	66.15
ES 14	1.92	69.63	30.37	28.69	71.31
ES 17	3.03	43.42	56.58	29.74	70.26

$$^a R_t = R_m + R_f$$

$$^b R_f = R_{f_{rev}} + R_{f_{irr}}$$

Al igual que se ha observado previamente con la membrana de 450 Da, la resistencia total aumenta con la complejidad de la disolución alimento, debido a que se produce un mayor ensuciamiento al aumentar el número de componentes de la disolución. Comparando con la Tabla V.4, R_t muestra en todos los casos valores inferiores a los de la membrana de menor MWCO, lo que se asocia a la menor resistencia intrínseca (R_m) al aumentar el tamaño de poro. Sin embargo, el ensuciamiento de la membrana Inopor 600® es mayor que el de la membrana Inopor 450® durante los ensayos con ES 2 y 5, puesto que la contribución de R_f a la resistencia total es superior (22.49% y 33% frente a 14.09% y 23.84% respectivamente). Este comportamiento se atribuye, como se ha expuesto anteriormente en el apartado 5 del capítulo IV, al mayor tamaño de poro, que facilita el acceso de los solutos a la membrana, favoreciendo así su ensuciamiento.

En cuanto al tipo de ensuciamiento producido, al contrario de lo que ocurría con la membrana Inopor 450®, la parte reversible (polarización por concentración y los depósitos débilmente ligados a la membrana) juega un

papel importante, especialmente en los ensayos con ES 2 y 5 ($R_{f_{rev}}/R_f > 33.8\%$). Esto indica que las interacciones entre los solutos y la membrana no son tan fuertes como en el caso anterior. La diferencia de comportamiento observado entre ambas membranas se asocia a los distintos materiales que las componen, los cuales afectan no sólo a la selectividad sino también al tipo de ensuciamiento producido.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Koyuncu, D. Topacik, M.R. Wiesner, Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts., *Water Res.* 38 (2004) 432–440.
- [2] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Urbe, A. Bes-Pía, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, *Desalination.* 297 (2012) 87–96.
- [3] B. Van Der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, C. Vandecasteele, Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Sep. Purif. Technol.* 23 (2001) 519–528.
- [4] Y. Zheng, S. Yu, S. Shuai, Q. Zhou, Q. Cheng, M. Liu, et al., Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane, *Desalination.* 314 (2013) 89–95.
- [5] J.M. Gozávez-Zafrilla, D. Sanz-Escribano, J. Lora-García, M.C. León Hidalgo, Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry, *Desalination.* 222 (2008) 272–279.
- [6] Y. He, G.-M. Li, H. Wang, Z.-W. Jiang, J.-F. Zhao, H.-X. Su, et al., Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40 (2009) 289–295.
- [7] K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen, Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 51–65.
- [8] X. Bernat, A. Pihlajamäki, A. Fortuny, C. Bengoa, F. Stüber, A. Fabregat, et al., Non-enhanced ultrafiltration of iron(III) with commercial ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 334 (2009) 129–137.

- [9] M. Mullet, P. Fievet, J. Reggiani, J. Pagetti, Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density, *J. Memb. Sci.* 123 (1997) 255–265.
- [10] S. Duscher, Ceramic membranes for the filtration of liquids: An actual overview, *Filtr. Sep. Int. Ed.* (2014) 13–21.
- [11] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, A. Vidonne, A New Tangential Streaming Potential Setup for the Electrokinetic Characterization of Tubular Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 2931–2949.
- [12] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, et al., Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability., *J. Colloid Interface Sci.* 262 (2003) 200–211.
- [13] L. Wang, N. Wang, G. Zhang, S. Ji, Covalent crosslinked assembly of tubular ceramic-based multilayer nanofiltration membranes for dye desalination, *AIChE J.* 59 (2013) 3834–3842.
- [14] S. Yu, Z. Chen, Q. Cheng, Z. Lü, M. Liu, C. Gao, Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 121–129.
- [15] S. Yu, M. Liu, M. Ma, M. Qi, Z. Lü, C. Gao, Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 83–91.
- [16] T.-H. Kim, C. Park, S. Kim, Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *J. Clean. Prod.* 13 (2005) 779–786.
- [17] I. Koyuncu, D. Topacik, E. Yuksel, Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 77–85.
- [18] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents, *Desalination.* 162 (2004) 13–22.
- [19] B. Van der Bruggen, G. Cornelis, C. Vandecasteele, I. Devreese, Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry, *Desalination.* 175 (2005) 111–119.
- [20] Z. Beril Gönder, S. Arayici, H. Barlas, Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling, *Sep. Purif. Technol.* 76 (2011) 292–302.

- [21] S. Barredo Damas, Reutilización de efluentes textiles mediante técnicas de membrana (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [22] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, C. Garcia, Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes., *Water Res.* 43 (2009) 267–276.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

En este capítulo se presentan los resultados de los dos estudios llevados a cabo durante el desarrollo de la presente Tesis en relación con la limpieza de las membranas, de acuerdo con los objetivos propuestos. Por una parte se muestra la evaluación del protocolo de limpieza propuesto a partir de medidas de permeabilidad y mediante diferentes técnicas de microscopía (FESEM y AFM) y por otra parte se analizan los resultados del estudio realizado sobre la limpieza física mediante la técnica de ultrasonidos.

1. EVALUACIÓN DEL PROTOCOLO DE LIMPIEZA

Como se ha comentado previamente, existen distintos métodos para evaluar la eficiencia del proceso de limpieza de las membranas, de los cuales se han empleado en este caso dos de los más comunes, en concreto medidas de flujo y técnicas de análisis de superficie mediante microscopía. La evaluación del protocolo de limpieza establecido se ha llevado a cabo con el fin de poder identificar el impacto de cada una de las distintas fases del mismo, no sólo desde el punto de vista de la permeabilidad de la membrana sino también realizando un análisis más profundo mediante microscopía, permitiendo así caracterizar la membrana a nivel morfológico tras cada una de las etapas.

La secuencia completa de limpieza, como se ha descrito previamente con detalle en el apartado 7.4 del capítulo III, consiste en un aclarado seguido de una limpieza química compuesta por dos etapas: lavado con NaOH y lavado con NaClO. Obviamente, tras cada etapa de limpieza química se lleva a cabo un aclarado para eliminar posibles restos de reactivos tanto de la planta piloto como de la membrana. La efectividad de cada una de las etapas del protocolo de limpieza se ha evaluado mediante medidas de flujo de agua desionizada, es

decir, determinando la permeabilidad de la membrana tras cada etapa, así como a través de técnicas de microscopía. El estudio se ha llevado a cabo con la membrana INSIDE CéRAM™ de 150 kDa, pues ha sido la membrana más utilizada durante todo el trabajo de investigación.

En primer lugar se ha realizado un ensayo de UF con uno de los efluentes sintéticos utilizados para ensuciar la membrana, fijando las condiciones de operación en 2 bar, $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como alimento se ha utilizado el efluente sintético ES 18 (ver Tabla III.10), por poseer características más similares a los efluentes textiles reales y producir además un ensuciamiento más severo. Tras el proceso de UF, la membrana se ha dividido en cuatro secciones con la ayuda de una cortadora mecánica y cada una de ellas ha sido sometida a un tratamiento distinto, con el fin de analizar posteriormente las diferencias mediante técnicas de microscopía. La sección 1 no ha recibido ningún tratamiento, correspondiendo por tanto a la membrana sucia, mientras que a la sección 2 se le ha aplicado únicamente la etapa de aclarado. Las secciones 3 y 4 han sido sometidas, además del aclarado, a limpieza química; en particular, a la sección 3 se le ha aplicado la primera etapa de limpieza química, correspondiente al lavado con NaOH, mientras que la sección 4 ha sido tratada con el protocolo de limpieza completo (incluyendo la limpieza con NaOH y con NaClO). En la Tabla VI.1 se resumen los tratamientos recibidos por cada una de las secciones.

En los siguientes subapartados se describen los resultados obtenidos durante el estudio, incluyendo tanto la fase de ensuciamiento como el análisis de la efectividad de las etapas de limpieza mediante medidas de flujo y mediante dos técnicas de microscopía, FESEM y AFM.

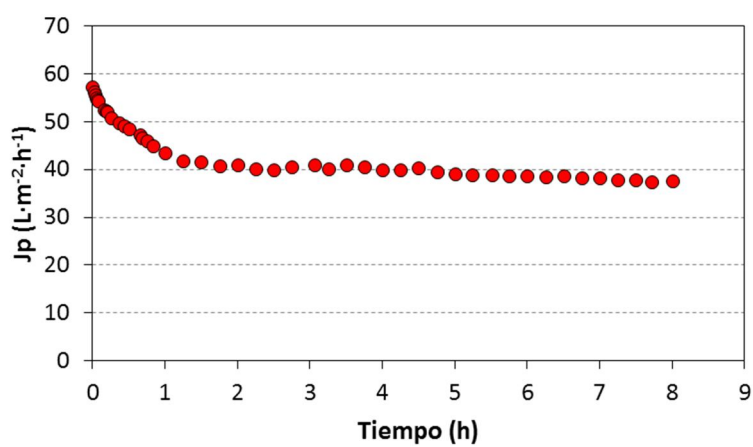
Tabla VI.1. Tratamientos aplicados a las distintas secciones de la membrana.

Etapa	Sección 1	Sección 2	Sección 3	Sección 4
Aclarado	n.a.	x	x	x
Limpieza NaOH	n.a.	n.a.	x	x
Limpieza NaClO	n.a.	n.a.	n.a.	x

n.a.: no aplicado

1.1. Fase de ensuciamiento y ensayos de permeabilidad

La evolución del flux de permeado durante la fase de ensuciamiento de la membrana se presenta en la Figura VI.1.

**Figura VI.1.** Ensayo de UF para el estudio del ensuciamiento y la limpieza de la membrana.

Teniendo en cuenta el flux de agua desionizada medido previamente al ensayo ($300 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), como se puede observar en la figura inicialmente se produce un acusado descenso de la densidad de flujo, siendo el flux de permeado inicial en torno al 20% del flux inicial de agua. Posteriormente, J_p continúa descendiendo de forma acentuada hasta alcanzar un valor prácticamente estable a las 2 horas de ensayo. Este comportamiento, como se ha comentado previamente en capítulos anteriores, puede asociarse a un rápido bloqueo de los poros de la membrana al entrar en contacto con la disolución alimento seguido de la formación de una capa de ensuciamiento en la superficie de la membrana junto con el ya mencionado fenómeno de polarización por concentración [1,2]. Las partículas más pequeñas contenidas en la disolución, como las moléculas de RB5, probablemente penetran en los poros de la membrana facilitándose su adsorción en las paredes de los mismos y provocando así una disminución del tamaño efectivo de poro. A su vez, las partículas más grandes, como las moléculas de CMC, al aproximarse a la superficie de la membrana bloquean la entrada a los poros, dificultando así el paso de disolvente. Una vez bloqueados los poros e impedido el paso de partículas a través de la membrana, las partículas que se acercan a la superficie de la misma van acumulándose formando una capa de ensuciamiento. En un determinado momento, las partículas que se aproximan a la membrana y las que son arrancadas y transportadas por el flujo tangencial llegan a un equilibrio, alcanzándose así el estado estacionario.

En este caso, la formación de la capa de ensuciamiento tiene lugar de manera muy rápida puesto que el estado estacionario se alcanza prácticamente a las 2 horas del inicio del ensayo. Esto se atribuye a la presencia de sustancias orgánicas como la CMC y el almidón que provocan un rápido y severo ensuciamiento de la membrana. En la Tabla VI.2 se recogen distintos datos del

ensayo, incluyendo la reducción total de flux de permeado, la resistencia del ensuciamiento en el estado estacionario y las contribuciones porcentuales de las resistencias reversible e irreversible a la resistencia total del ensuciamiento.

Tabla VI.2. Reducción total de flux y resistencias del ensayo de UF para el estudio del ensuciamiento y la limpieza de la membrana.

ΔJ (%)	R_f (m^{-1})	$R_{f_{rev}}/R_f$ (%)	$R_{f_{irr}}/R_f$ (%)
87.45	1.87×10^{13}	34.12	65.88

A partir de los valores de la tabla anterior se puede afirmar que la reducción total de flux durante la fase de ensuciamiento es muy elevada, signo de la presencia conjunta del fenómeno de polarización por concentración y un ensuciamiento muy severo. Además, aproximadamente un 34% de la resistencia del ensuciamiento es de carácter reversible y se debe principalmente a la polarización por concentración y a la formación de depósitos de partículas más superficiales y débilmente ligados a la membrana. Sin embargo, la mayor parte del ensuciamiento ocasionado (aproximadamente 66%) es de naturaleza irreversible, siendo imprescindible por tanto realizar la limpieza química para su eliminación.

Una vez analizada brevemente la fase de ensuciamiento, se procede al estudio de la recuperación de la permeabilidad de la membrana tras cada una de las etapas del protocolo de limpieza. En la Figura VI.2 se muestran los resultados de los ensayos de permeabilidad realizados antes del ensayo de ensuciamiento, tras el ensuciamiento y el aclarado, tras la primera etapa de limpieza química (NaOH) y tras la segunda etapa de limpieza química (NaClO). En el gráfico se incluyen además las ecuaciones correspondientes al ajuste de los resultados experimentales

obtenidos para determinar los coeficientes de permeabilidad de la membrana tras cada una de las etapas, así como los coeficientes de regresión R^2 , indicando el grado de ajuste de los datos a una recta.

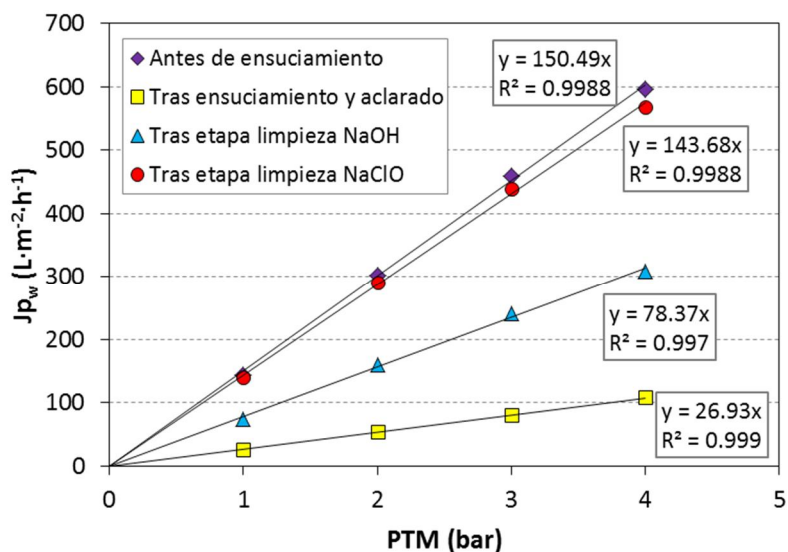


Figura VI.2. Ensayos de permeabilidad antes del ensuciamiento y tras distintas etapas de limpieza.

La reducción de la permeabilidad de la membrana, ΔK , tras la fase de ensuciamiento y aclarado alcanza un valor de 82.11%, indicando, como ya se ha comentado previamente, un ensuciamiento muy severo y de carácter hidráulicamente irreversible puesto que tras el aclarado no se ha conseguido la regeneración de la membrana. La recuperación de la permeabilidad, RP, tras la primera etapa de limpieza química (NaOH) es del 52.08%, siendo necesaria por tanto la segunda etapa (NaClO) para poder recuperar la permeabilidad inicial. La RP tras esta segunda etapa es del 95.47%, considerándose recuperadas las

características iniciales de la membrana desde el punto de vista de la permeabilidad y validado por tanto el protocolo de limpieza establecido.

La eficiencia de un agente de limpieza depende de su habilidad para romper los enlaces y superar las fuerzas de adhesión entre las distintas partículas que conforman la capa de contaminantes o entre las partículas y la membrana, a través de una reacción química. En estudios de investigación previos, el NaOH se ha mostrado como un eficiente agente de limpieza para membranas previamente ensuciadas con colorantes [3], proteínas [4] y otros contaminantes orgánicos [5]. Tal y como afirman Ang et al. [6], las disoluciones alcalinas limpian las membranas de contaminantes orgánicos mediante hidrólisis y solubilización, es decir, aumentan el pH de la disolución, incrementando la carga negativa y la solubilidad de los contaminantes orgánicos. Debido a la coloración del permeado recogido durante la etapa de limpieza con NaOH se puede deducir que este agente es eficaz en la eliminación de las partículas de colorante. Sin embargo, puesto que la permeabilidad no se recupera completamente tras esta etapa, es evidente que parte de los contaminantes adheridos a los poros o la superficie de la membrana no han sido eliminados. La reacción química entre el NaOH y algunos de los solutos presentes parece estar de alguna manera limitada, lo que conduce a una eficiencia de limpieza relativamente baja.

La presencia de polisacáridos como la CMC y el almidón en la disolución alimento es probablemente la causa de la necesidad de una segunda etapa de limpieza para la recuperación completa de la permeabilidad de la membrana. En otros estudios de tratamiento de efluentes conteniendo almidón, la regeneración de la membrana sólo se consiguió tras la combinación de distintas etapas como lavado alcalino, ácido, enzimático o con NaClO [7,8]. En uno de estos estudios, incluso, se observó un efecto negativo del lavado alcalino.

Según Roberts y Cameron [9] la adición de hidróxido de sodio a una dispersión de almidón induce el hinchamiento de los gránulos, especialmente a alta temperatura, hasta la rotura de los mismos. Por tanto, el lavado alcalino en lugar de eliminar la capa de contaminantes podría producir la hinchazón y rotura de las partículas de almidón, llegando a aumentar incluso el grado de ensuciamiento por la adsorción de los fragmentos de almidón en los poros de la membrana [7]. Sin embargo, en el presente estudio no se observa un efecto negativo del lavado alcalino, puesto que la permeabilidad de la membrana aumenta tras dicha etapa, probablemente debido a la eliminación de las partículas de colorante adheridas así como de parte de las moléculas de CMC y almidón. No obstante, como se ha comentado previamente, esta etapa de limpieza química por sí sola no es efectiva para la recuperación total de la permeabilidad inicial.

La recuperación completa de la permeabilidad tras la limpieza con NaClO confirma la efectividad de este reactivo en la eliminación de los solutos restantes tras el lavado alcalino. El NaClO, por su carácter oxidante, puede eliminar la materia orgánica depositada en la superficie de la membrana y en el interior de los poros, oxidando los compuestos orgánicos a otros grupos como aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, que poseen una mayor hidrofiliidad y por tanto presentan menor fuerza de adhesión a la membrana [10].

Liang et al. [11] observaron que la combinación de NaOH y NaClO como agentes de limpieza era más efectiva en la eliminación del ensuciamiento producido durante el tratamiento de agua residual procedente de un embalse que la actuación de cada uno de ellos por separado. Explicaron este fenómeno argumentando que el NaOH incrementa la solubilidad de los contaminantes mediante hidrólisis y solubilización, cambiando la configuración de la materia orgánica y convirtiendo la capa de solutos adherida a la membrana en una

estructura más abierta y suelta. De esta manera se facilita el acceso del NaClO a las capas más internas del ensuciamiento para su reacción con los contaminantes. En el presente caso, el lavado con NaOH eliminaría parte de los contaminantes orgánicos, debilitando las fuerzas de cohesión entre estos y la membrana, mientras que el NaClO actuaría sobre el resto de partículas más fuertemente adheridas a los poros y la superficie de la membrana, conduciendo a la recuperación completa de la permeabilidad de la membrana.

1.2. Análisis FESEM

Las micrografías FESEM de la vista superior (superficie de la membrana) de las cuatro muestras, correspondientes a cada una de las etapas estudiadas se recogen en las Figuras VI.3 – VI.6, a distintos aumentos. Las imágenes obtenidas muestran claras diferencias especialmente entre la membrana tras el ensuciamiento y tras la segunda etapa de limpieza, Figuras VI.3 y VI.6 respectivamente.

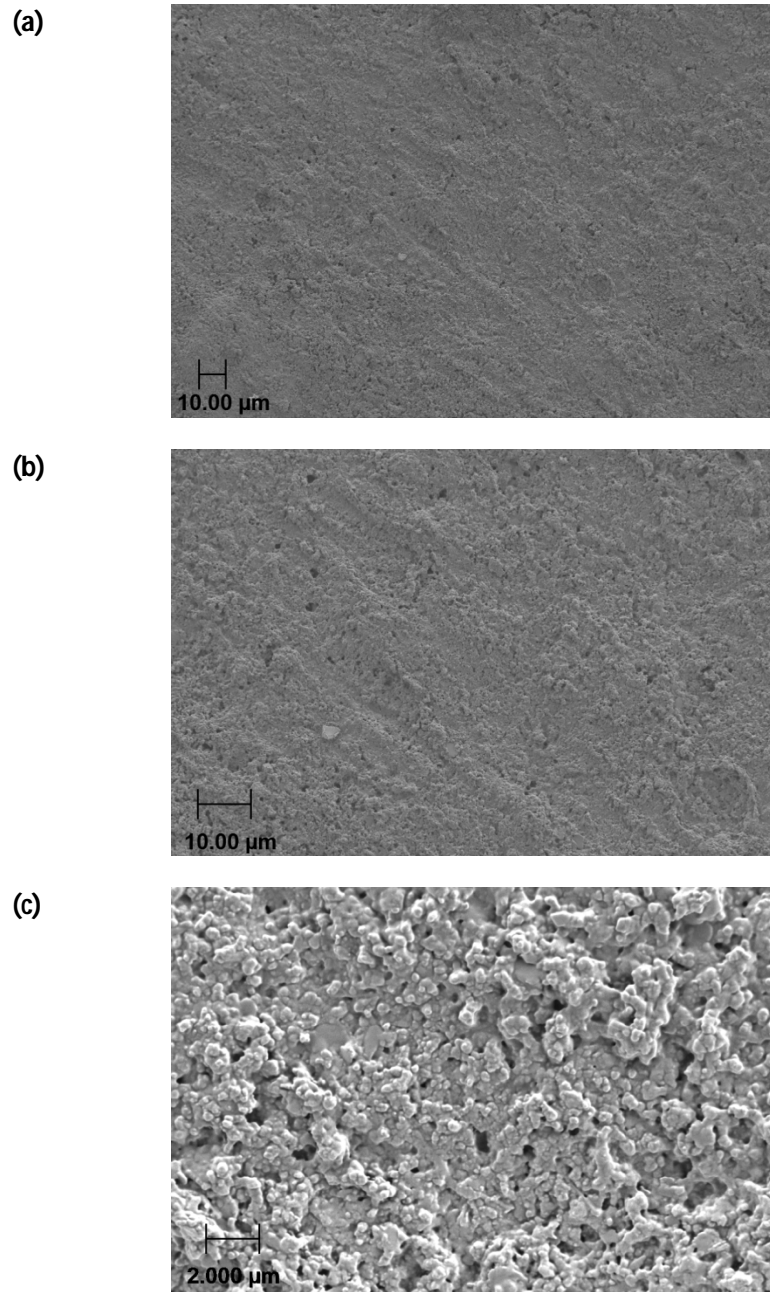


Figura VI.3. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras el ensuciamiento. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

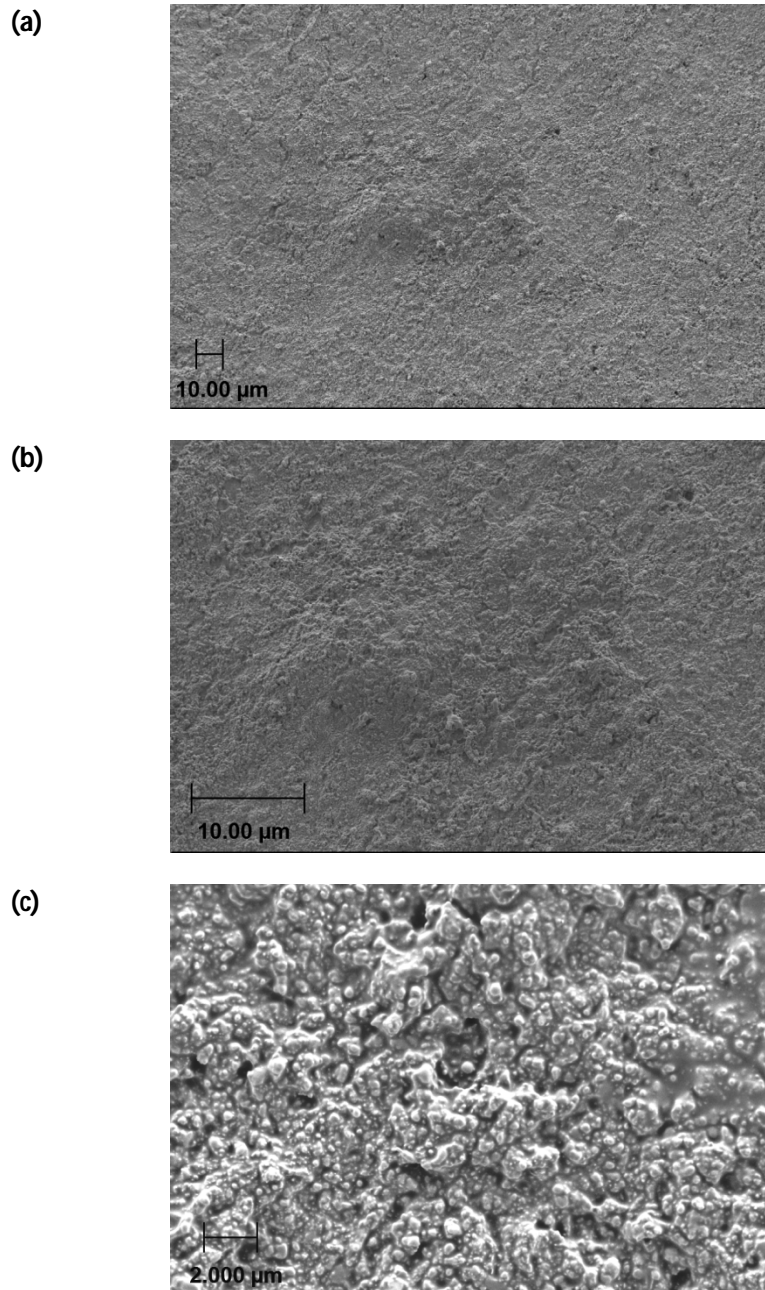


Figura VI.4. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras el aclarado. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

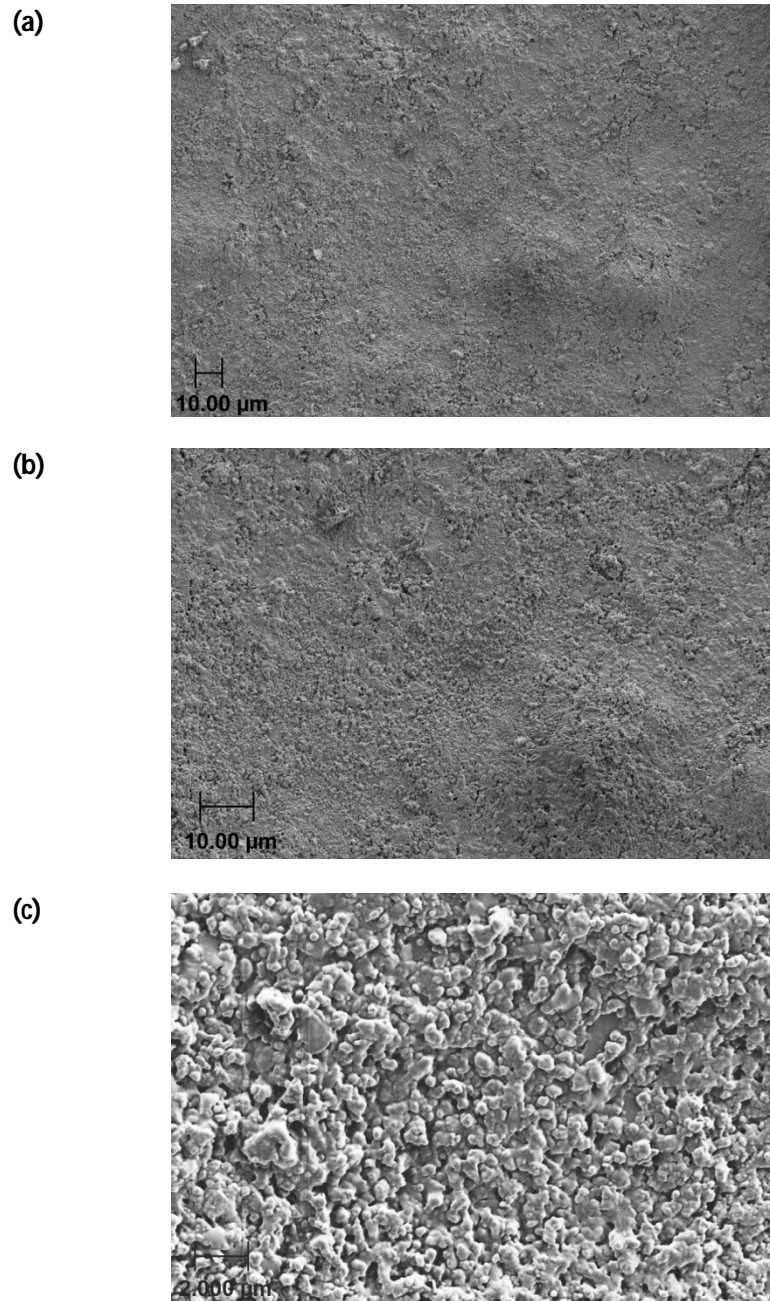


Figura VI.5. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras etapa de limpieza NaOH. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

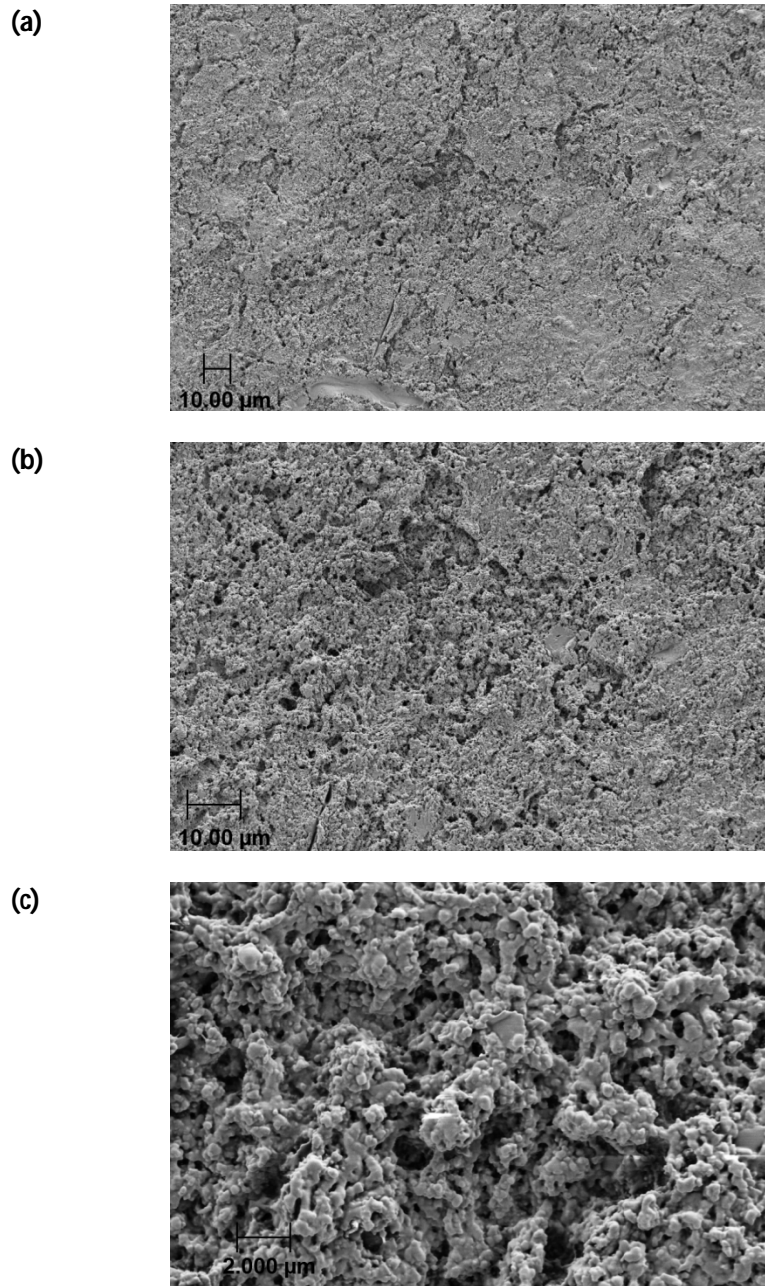


Figura VI.6. Micrografías FESEM de la superficie de la membrana tras etapa de limpieza NaClO. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 5000x.

En efecto, la sección de la membrana no sometida a ningún tratamiento tras la UF del efluente textil sintético (Figura VI.3) muestra una superficie totalmente recubierta por una capa de contaminantes, probablemente formada en su mayor parte por las partículas de CMC y almidón retenidas por la membrana durante el proceso, que impide distinguir la estructura porosa de la misma. Dicha capa de partículas acumuladas en la superficie de la membrana es la responsable de la elevada reducción total de flux observada durante la fase de ensuciamiento

Tras el aclarado no se observa prácticamente diferencia alguna en la morfología de la superficie, lo que sugiere que las partículas que conforman la capa de ensuciamiento se encuentran firmemente adheridas a la membrana de manera hidráulicamente irreversible. Este hecho concuerda con la gran diferencia observada entre la permeabilidad de la membrana antes del ensuciamiento y después del ensuciamiento y el aclarado, que indica que la etapa de aclarado por sí sola no es efectiva en la recuperación de la permeabilidad. En la Figura VI.5 se puede observar que pequeños fragmentos de dicha capa han sido eliminados tras la primera etapa de limpieza química, permaneciendo aun así la mayor parte de la superficie recubierta, lo que explicaría la recuperación únicamente parcial de la permeabilidad de la membrana tras el lavado con NaOH (Figura VI.2).

Sin embargo, en las micrografías de la membrana sometida al protocolo de limpieza completo (Figura VI.6) se puede apreciar que gran parte de la superficie de la membrana ha quedado al descubierto. Al ampliar dicha imagen, concretamente a 5000 aumentos, se puede observar claramente la estructura heterogénea de la superficie, con gránulos de material cerámico situados próximos unos a otros y creando cavidades que conforman los poros, libres de partículas. La observada eliminación de la capa de contaminantes que recubría

la membrana, así como de las partículas del interior de los poros se corresponde con la recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana tras el protocolo de limpieza completo (ver Figura VI.2).

Además de la vista superior, se han adquirido imágenes de la sección transversal de cada una de las muestras para obtener una mejor percepción de la estructura de la membrana. Las micrografías se muestran en las Figuras VI.7 – VI.10, a tres aumentos distintos para cada muestra.

En cuanto a la estructura de la membrana, en las micrografías a 500 aumentos (Figuras VI.7.a – VI.10.a), se puede distinguir claramente por una parte una capa porosa formada por grandes gránulos (algunas decenas de micras) que constituiría el soporte de la membrana (de TiO_2 de acuerdo con el fabricante) y por otra parte un área más compacta que correspondería a la capa activa (mezcla de TiO_2 y ZrO_2). Sin embargo, en las Figuras VI.9.a y VI.10.a se puede apreciar además en esta última área una capa aún más compacta. En las micrografías a mayor aumento se observa claramente que la capa activa está compuesta por dos partes diferentes (marcadas con flechas en la Figura VI.10.b): la parte superior es una capa delgada formada por partículas muy pequeñas y próximas, lo que dificulta la observación de los poros que conforman la capa activa real, mientras que la parte inferior está compuesta por partículas de mayor tamaño y con mayor separación entre ellas. Con la ayuda de un software de análisis de imágenes, Smart Tiff, se ha determinado el espesor medio de toda la capa compacta y de la capa activa real, siendo $42.2 \mu\text{m}$ y $6.3 \mu\text{m}$ respectivamente. La estructura observada es la típica configuración asimétrica multicapa de las membranas inorgánicas, compuesta por un soporte macroporoso, una fina capa intermedia y una capa superior que constituye la capa activa real y por tanto gobierna las propiedades selectivas de la membrana, con tamaño de poro decreciente de una capa a otra.

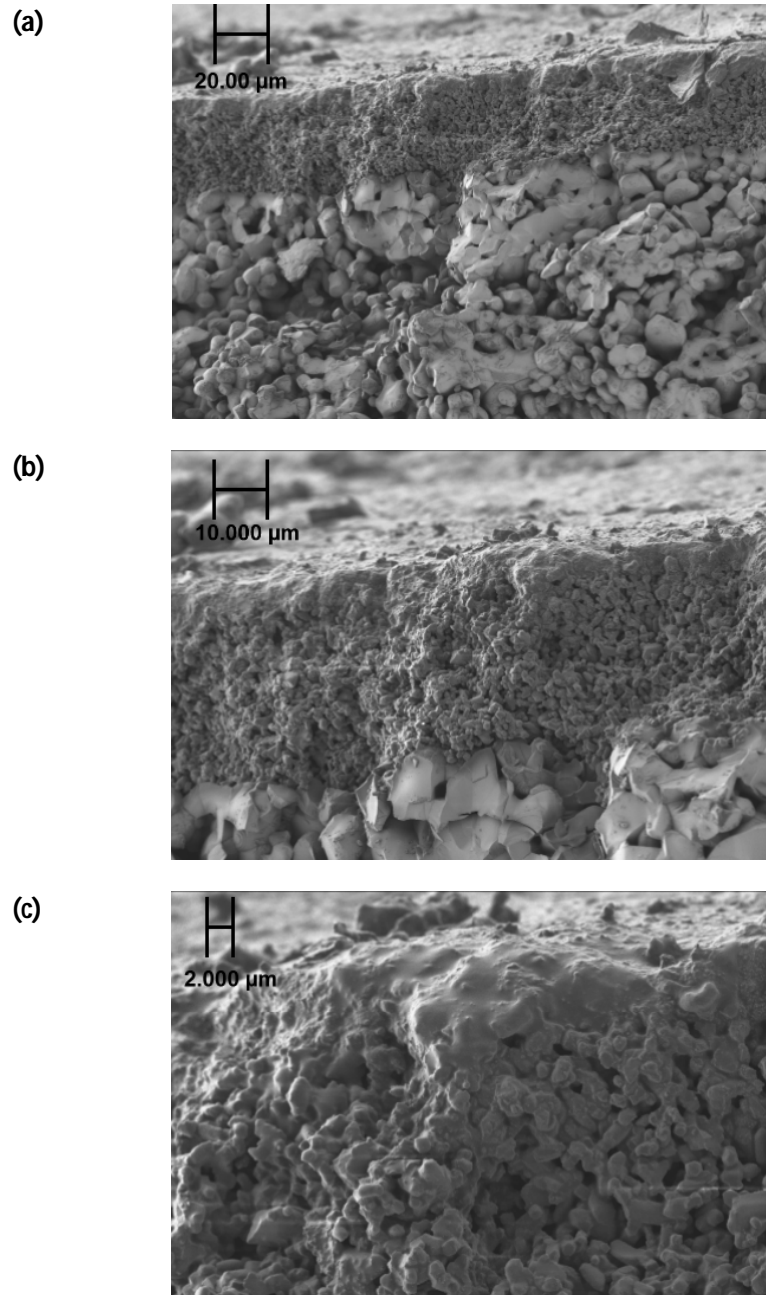


Figura VI.7. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras el ensuciamiento. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.

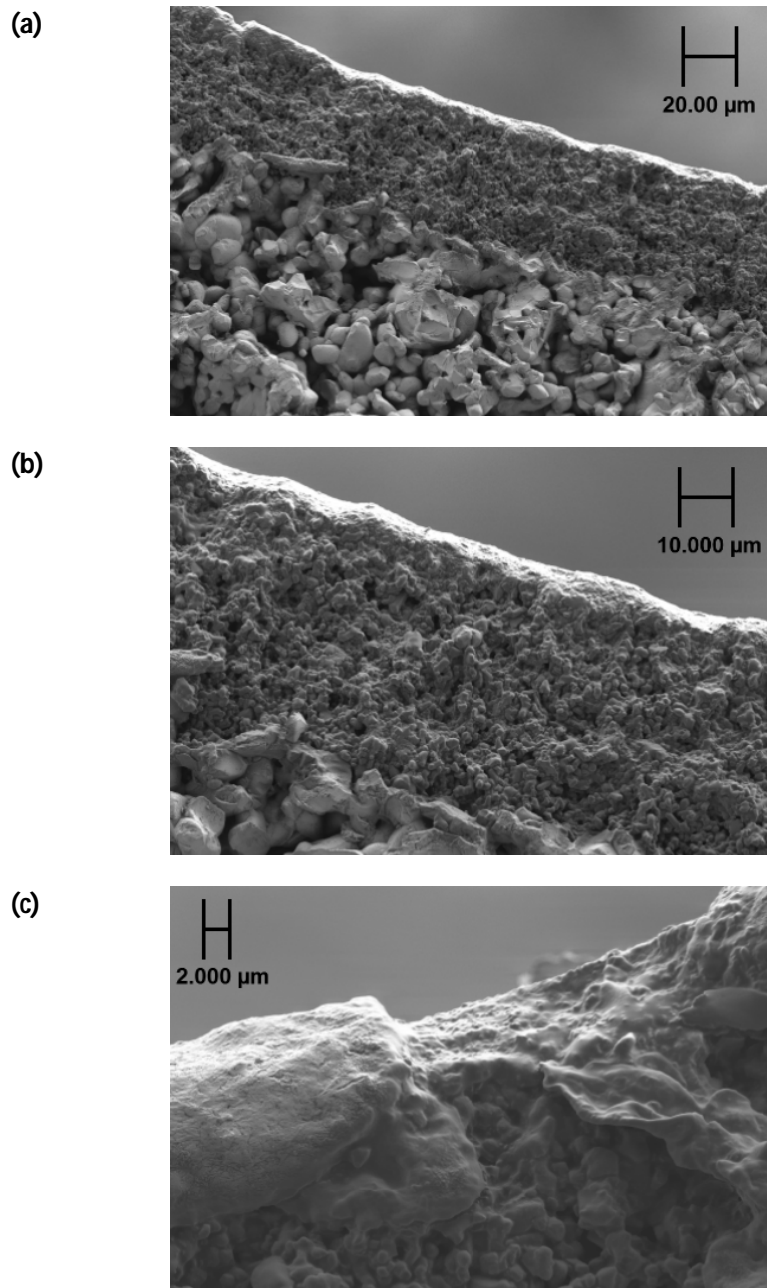


Figura VI.8. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras el aclarado. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.

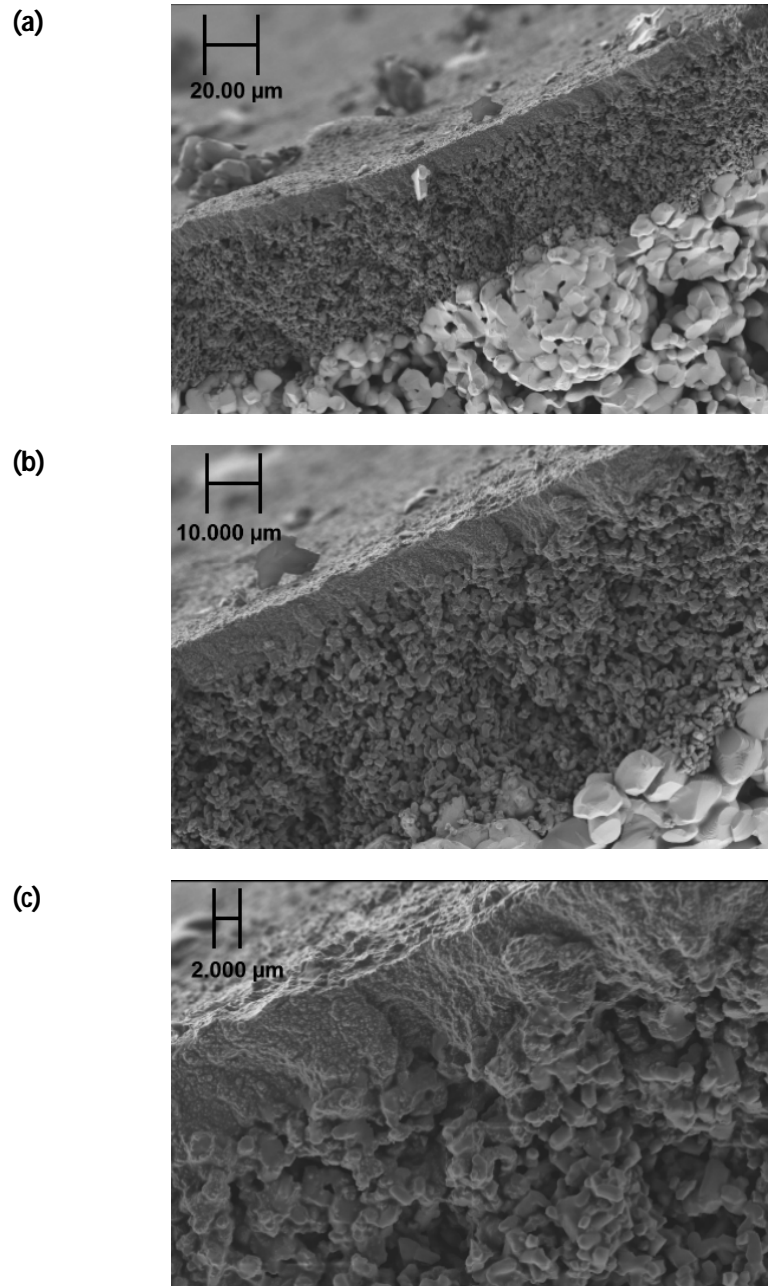


Figura VI.9. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras la etapa de limpieza NaOH. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.

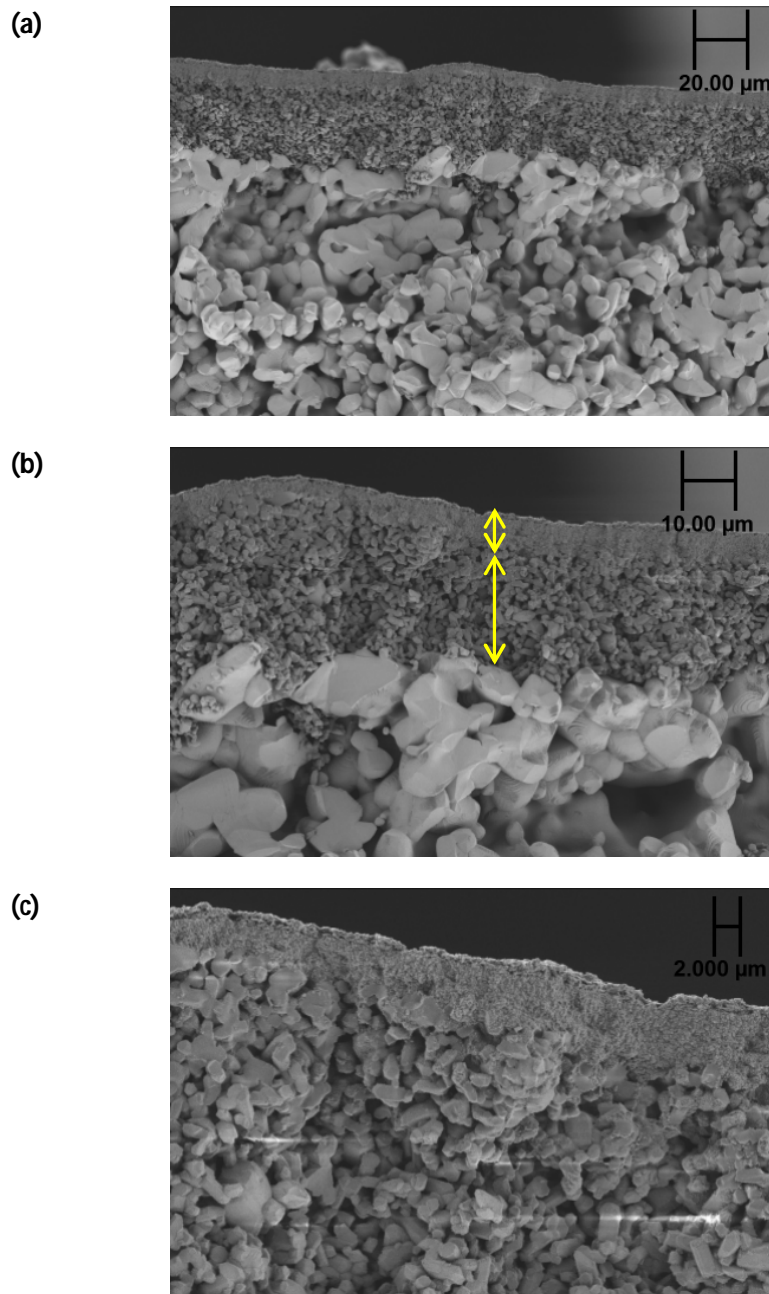


Figura VI.10. Micrografías FESEM de la sección transversal de la membrana tras la etapa de limpieza NaClO. Aumentos: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2500x.

En cuanto a las diferencias entre las distintas muestras se puede apreciar en las micrografías correspondientes a la membrana sucia y tras el aclarado (Figuras VI.7 y VI.8), depósitos de soluto que cubren la estructura porosa de la membrana, al igual que en las micrografías de la vista superior. Como ya se ha comentado anteriormente, dichos depósitos sólo se han eliminado de manera más efectiva tras la última etapa de limpieza, correspondiente al lavado con NaClO.

1.3. Análisis AFM

Así como los cambios en la superficie de la membrana inducidos por los distintos tratamientos se han identificado a nivel cualitativo mediante microscopía FESEM, para poder cuantificar las variaciones en la rugosidad y topografía de la superficie se ha recurrido a técnicas más sensibles para este fin, como la microscopía de fuerza atómica. Las muestras se han escaneado en áreas de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, obteniéndose mediante el software NanoScope Analysis las imágenes en 3 dimensiones recogidas en las Figuras VI.11 – VI.14. El color de las imágenes se corresponde con el perfil vertical de la superficie, siendo las zonas oscuras los valles y/o poros y las zonas claras los puntos más altos y/o nódulos.

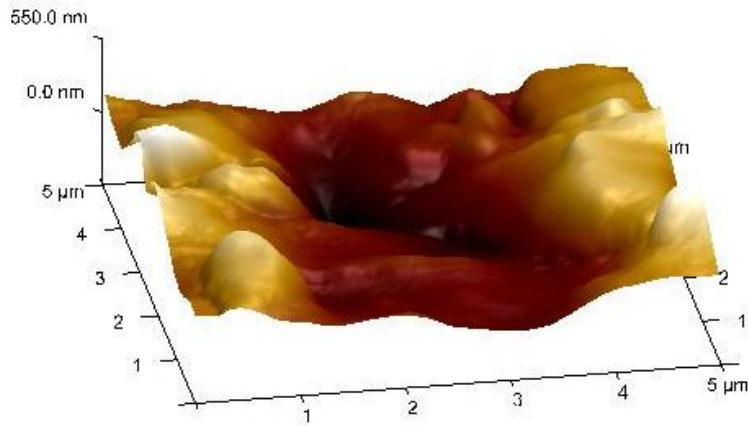


Figura VI.11. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras el ensuciamiento.

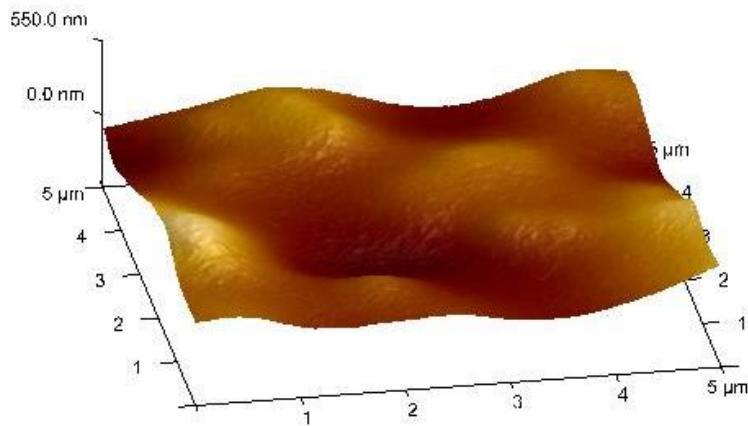


Figura VI.12. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras el aclarado.

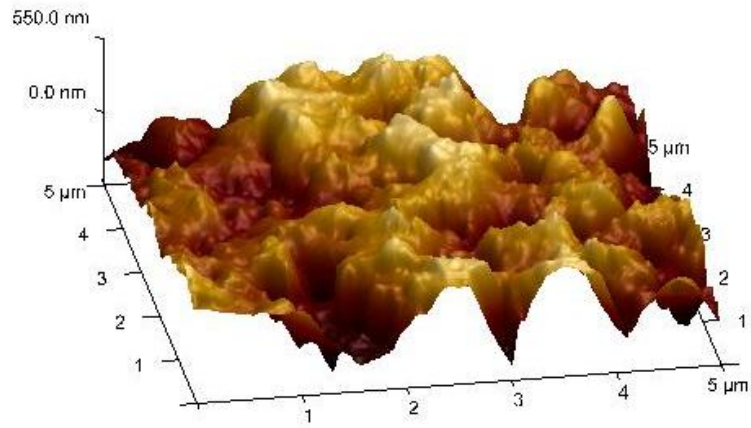


Figura VI.13. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras la etapa de limpieza NaOH.

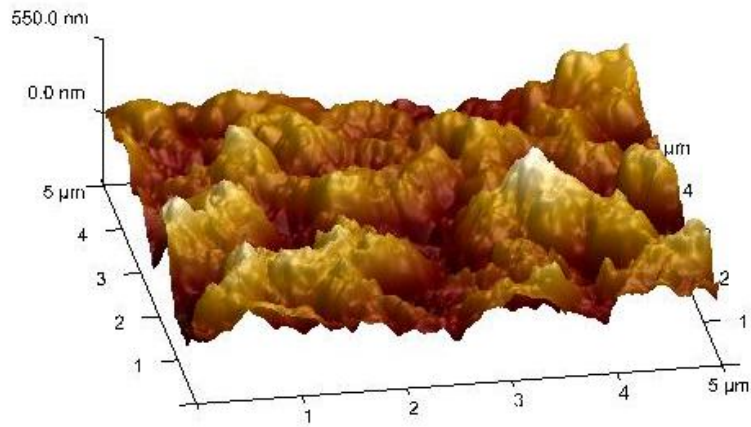


Figura VI.14. Imagen 3D AFM de la superficie de la membrana tras la etapa de limpieza NaClO.

Como se puede observar, la superficie es mucho más lisa y regular en las dos primeras imágenes, correspondientes a la membrana tras el ensuciamiento y tras el aclarado, en comparación con las imágenes correspondientes a la membrana tras las etapas de limpieza química, en las que se observan claramente gran cantidad de picos y valles, que se relacionan con la estructura porosa de la membrana dejada al descubierto tras la eliminación de la capa de contaminantes que la recubría. Estas observaciones coinciden con las realizadas previamente acerca de las micrografías FESEM de la vista superficial.

Como se ha comentado anteriormente, durante la UF de la disolución alimento sintética ES 18, los distintos solutos se van acumulando en el interior o a la entrada de los poros (valles) bloqueándolos, a la vez que las partículas más grandes, retenidas por la membrana, se van depositando en la superficie de la misma, formando una capa que la recubre. Durante el aclarado, algunas de las partículas más superficiales y ligadas con menor fuerza a la superficie de la membrana se van desprendiendo y van siendo arrastradas por el propio flujo tangencial. De este modo, algunos de los picos observados en la Figura VI.11, que podrían corresponder a partículas acumuladas, desaparecen o se alisan, quedando al descubierto una capa muy homogénea de solutos firmemente adheridos a la membrana (ver Figura VI.12). Tras la primera etapa de limpieza química, parte de dicha capa se elimina, quedando aun así algunos restos de suciedad (zonas más lisas y claras observadas en la Figura VI.13), que desaparecen casi por completo al llevar a cabo la segunda etapa de limpieza química, con NaClO (Figura VI.14).

Un parámetro de suma utilidad para caracterizar la topografía de una superficie es la rugosidad. Entre los distintos parámetros para evaluar la rugosidad se ha escogido la rugosidad promedio o aritmética, R_a , por ser uno de los más utilizados en la literatura. Ésta se define como el valor medio de los

valores absolutos de las distancias del perfil superficial en relación al plano central, en el que los volúmenes incluidos en la imagen por encima y por debajo del plano son los mismos, y se calcula según la ecuación VI.1 [2]:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} |Z_i - Z_{cp}|}{N_p} \quad (VI.1)$$

donde Z_i es el valor en el eje z del punto i, Z_{cp} el valor en z del plano central y N_p el número de puntos en un área específica. Cada uno de los valores de rugosidad se ha obtenido a partir de las áreas procesadas, de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, considerando el valor medio de cinco áreas de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. En la Tabla VI.3 se muestran dichos valores.

Tabla VI.3. Rugosidad promedio de la membrana tras cada etapa del estudio.

R_a tras ensuciamiento (nm)	R_a tras aclarado (nm)	R_a tras limpieza NaOH (nm)	R_a tras limpieza NaClO (nm)
50.78	14.82	73.62	81.00

Los valores de rugosidad obtenidos concuerdan con las afirmaciones realizadas con anterioridad; R_a disminuye tras el aclarado al eliminar las partículas más superficiales y aumenta (por encima del valor de R_a de la membrana tras el ensuciamiento) tras cada una de las etapas de limpieza química, al dejar al descubierto la morfología de la membrana. En otros estudios [2,12] también se ha observado un mayor valor de rugosidad de la membrana libre de contaminantes con respecto a la membrana sucia,

atribuyendo este hecho a la acumulación de partículas en los valles durante el ensuciamiento, lo que conduce a un allanamiento de la topología de la membrana y un importante descenso de la rugosidad.

2. LIMPIEZA CON ULTRASONIDOS

En los siguientes subapartados se muestran los resultados del estudio realizado con la membrana INSIDE CéRAM™ de 150 kDa para evaluar la influencia de diversos parámetros de operación (PTM, VT, frecuencia de US y potencia de US) sobre la eficiencia de la limpieza con ultrasonidos tras la ultrafiltración de una disolución $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de colorante RB5.

2.1. Evaluación de la potencia de los ultrasonidos

Previamente a la realización de los ensayos, la potencia real de los ultrasonidos que entra al sistema se ha determinado por calorimetría, siguiendo el método descrito en el apartado 7.6.1 del capítulo III. De este modo, de los 220 W nominales del equipo, la potencia acústica estimada penetrando en el sistema es de 60 W, 110 W y 158 W cuando el equipo trabaja al 40%, 70% y 100% de su potencia nominal, respectivamente. Como afirma Kyllönen et al. [13] un baño de ultrasonidos es útil únicamente en estudios a nivel de laboratorio debido a la elevada pérdida de energía que tiene lugar durante el proceso de limpieza. Por otra parte la potencia que alcanza a la membrana podría ser menor aún que la estimada previamente debido a que es posible, además, una pérdida por propagación a través de la carcasa de la membrana. Kobayashi et al. [14] estudiaron la reducción de la transmisión de energía cuando las ondas de ultrasonidos pasaban a través de una unidad

Minitan S (Millipore Inc.). En dicho estudio observaron un descenso de la potencia de 1/10 por propagación. Muthukumaran et al. [15], usando la misma unidad Minitan que el anterior trabajo citado, sustituyeron la placa inferior de acero inoxidable de 1.1 cm de ancho por una placa de aluminio perforado (impedancia acústica del acero y del aluminio: $45 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y $17 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente). De este modo, asumieron que la transmisión de las ondas de ultrasonidos se vería incrementada. Además utilizaron otra unidad en la que suponían que la penetración de los ultrasonidos sería aún mayor puesto que su grosor era mucho menor (2 mm) y estaba fabricada en plástico (impedancia acústica del plástico: $3 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). En el caso de la presente Tesis Doctoral, la carcasa de la membrana es de acero inoxidable, el mismo material que la unidad Minitan S anteriormente citada, pero su grosor es mucho menor (2.2 mm). Por tanto, la reducción en la transmisión de la energía a la membrana es probablemente menor que la observada por Kobayashi et al. [14].

2.2. Efecto de los ultrasonidos en las propiedades de la membrana

La exposición a la radiación ultrasónica podría provocar daños en la estructura de la membrana [16]. En otros estudios la integridad de la membrana se ha evaluado mediante medidas de flujo de agua [17] y/o microscopía electrónica de barrido (SEM) [18]. En el presente caso no se han podido realizar observaciones SEM debido a que implican la rotura de la membrana y ésta iba a ser utilizada en ensayos posteriores. Sin embargo se ha verificado que las condiciones iniciales de la membrana, en cuanto a permeabilidad y selectividad han permanecido inalteradas durante todo el periodo experimental del estudio con ultrasonidos. Si el tamaño de poro se

viera afectado por la radiación ultrasónica, cabría esperar un cambio en la permeabilidad de la membrana, reflejado en un mayor flujo de permeado y una menor selectividad. En este caso se han obtenido valores consistentes de flux de agua inicial en la primera etapa de cada experimento, lo que confirma que no han ocurrido cambios en la permeabilidad intrínseca de la membrana durante el estudio. Es decir, no existen diferencias significativas entre las resistencias iniciales (R_{m_0}) calculadas en cada experimento. Por ejemplo, R_{m_0} ha sido $2.82 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $2.81 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ en el primer y último experimento llevado a cabo, respectivamente.

Por otra parte, se han obtenido índices de rechazo del colorante durante la etapa de ensuciamiento similares en todas las experiencias, indicando que la selectividad de la membrana no se ha visto afectada por el uso repetitivo de la limpieza con ultrasonidos. Con el fin de ilustrar esto último, en la Figura VI.15 se muestran los índices de rechazo de colorante obtenidos durante la etapa de ensuciamiento del primer y último ensayo realizado durante el estudio de la limpieza con US. Como se puede observar, los resultados son muy similares, lo que implica que a pesar de que la membrana ha sido irradiada con US durante la etapa de limpieza de todos los experimentos, sus propiedades selectivas permanecen inalteradas. Estos resultados sugieren que ni la permeabilidad ni la selectividad de la membrana se ven afectadas por la radiación ultrasónica.

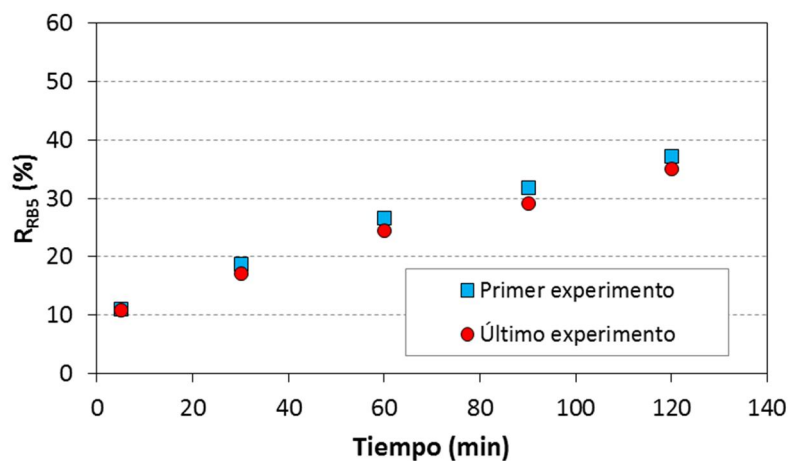


Figura VI.15. Índice de rechazo de colorante durante la etapa de ensuciamiento del primer y último experimento realizado.

2.3. Ensuciamiento de la membrana

Como se ha indicado en el apartado 7.6.1 del capítulo III, en cada experimento la membrana se ha ensuciado ultrafiltrando una disolución de colorante durante dos horas, manteniendo las mismas condiciones de operación en esta etapa en todos los experimentos (PTM, VT, temperatura y concentración del alimento) con el fin de obtener el mismo tipo de ensuciamiento, ya que la eficiencia de la limpieza no se ve afectada únicamente por las condiciones de operación durante la etapa de limpieza, sino también por las condiciones empleadas durante el ensuciamiento. De este modo, manteniendo los mismos parámetros de operación en todos los ensayos es posible asegurar que se genera un ensuciamiento reproducible. La progresión del proceso de ensuciamiento se ha controlado monitorizando el flux de permeado durante todo el proceso.

La Figura VI.16 muestra la evolución del flux durante las cuatro primeras etapas descritas en la Tabla III.21 (flux de agua inicial, ensuciamiento, aclarado y flux de agua tras el ensuciamiento) de cuatro ensayos seleccionados aleatoriamente. Como se puede observar todos ellos presentan resultados muy similares a lo largo del tiempo, lo que significa que el ensuciamiento producido es de la misma intensidad. Todas las etapas de ensuciamiento de este estudio han sido reproducibles, obteniéndose perfiles de descenso de flux similares en todos los casos. Esto implica que cada etapa de limpieza se ha aplicado a la membrana ensuciada de la misma manera, lo que hace posible una correcta comparación entre los distintos procedimientos de limpieza.

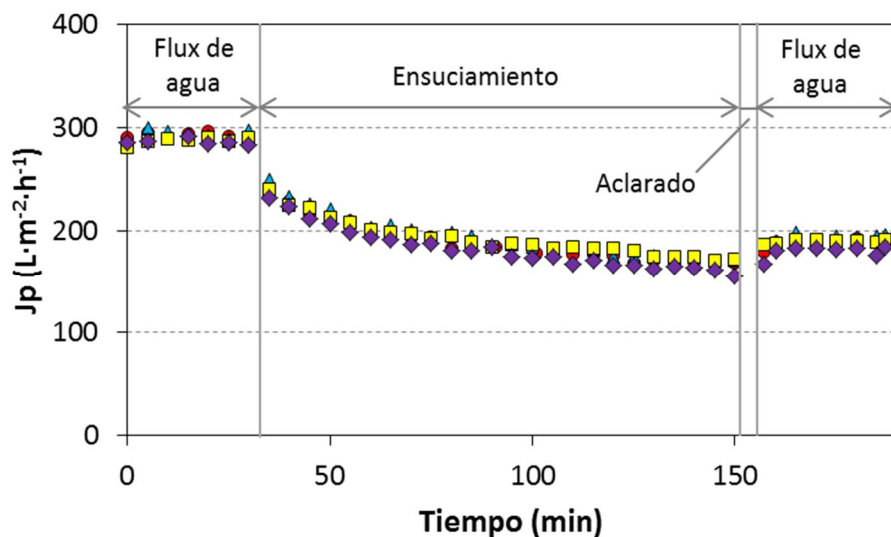


Figura VI.16. Evolución del flux de permeado durante las etapas de flux de agua inicial, ensuciamiento, aclarado y flux de agua tras el ensuciamiento (cuatro repeticiones).

El promedio de las medidas de flux de agua inicial al comienzo de los experimentos es $290.75 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, correspondiente a un valor promedio de

resistencia inicial (R_{m_0}) de $2.78 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Como cabe esperar, el flux de permeado de la disolución de colorante es menor que el flux de agua debido al ensuciamiento de la membrana, provocado por varios mecanismos posibles, como bloqueo de poros, polarización por concentración, adsorción y formación de capa de ensuciamiento [19,20]. El ensuciamiento puede ser interno, originado por la acumulación de partículas en el interior de los poros durante la penetración de pequeñas partículas a través de la membrana, o externo, debido a la acumulación de materia y formación de una capa en la superficie de la membrana.

En las etapas de ensuciamiento de los distintos experimentos, el flux de permeado al final de las dos horas de ensayo es aproximadamente el 58% del flux inicial de agua. El valor medio de flux de agua medido tras la etapa de ensuciamiento de todos los experimentos es $190.58 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, correspondiente a una resistencia hidrodinámica de $4.25 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Esto implica un aumento medio de la resistencia de la membrana de un 53%, debido al bloqueo de los poros y de la superficie de la membrana por parte de las partículas de colorante. La eliminación del ensuciamiento de la membrana durante la posterior etapa determina la eficiencia del proceso de limpieza utilizando US.

2.4. Evaluación de la frecuencia de US

La primera serie de experimentos se ha llevado a cabo para evaluar la influencia del modo de frecuencia de US en la eficiencia de la limpieza a dos presiones de operación diferentes. La Tabla VI.4 muestra las resistencias hidrodinámicas determinadas según el procedimiento explicado en el apartado 7.6.1 del capítulo III para los ensayos realizados en diferentes modos de frecuencia y a distintas PTM. Además, la Figura VI.17 muestra la eficiencia de

limpieza (EFL) de cada ensayo, determinada a partir de las correspondientes resistencias según la ecuación III.17.

Tabla VI.4. Resistencia de la membrana al inicio del experimento (R_{m_0}), tras el ensuciamiento (R_{m_s}) y tras el tratamiento con US (R_{m_t}) utilizando diferente PTM y modo de frecuencia de US durante la etapa de limpieza.

Ensayo	PTM (bar)	Frecuencia US	R_{m_0} (m^{-1}) x 10^{-12}	R_{m_s} (m^{-1}) x 10^{-12}	R_{m_t} (m^{-1}) x 10^{-12}
1	0.5	37 kHz	2.94	4.51	4.14
2	1.5	37 kHz	2.88	4.37	3.97
3	0.5	80 kHz	2.92	4.48	4.18
4	1.5	80 kHz	2.83	4.33	4.00
5	0.5	Frecuencia mixta	2.90	4.49	4.04
6	1.5	Frecuencia mixta	2.80	4.28	3.82

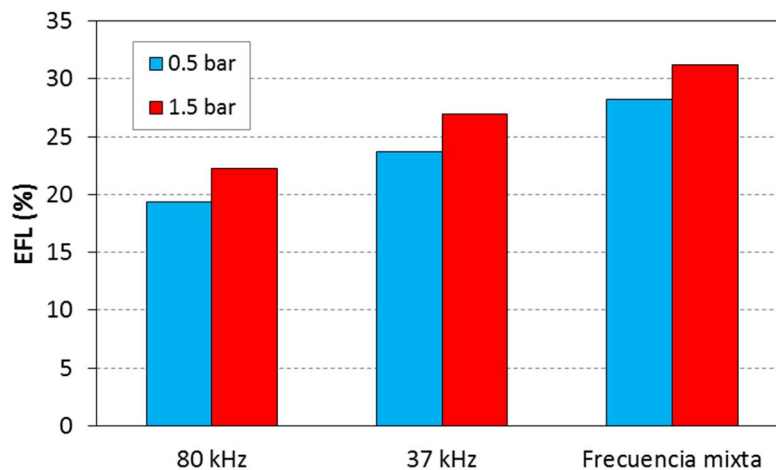


Figura VI.17. Eficiencia de limpieza utilizando diferente PTM y modo de frecuencia de US durante la etapa de limpieza.

Como se puede observar, las eficiencias de limpieza obtenidas son, en general, relativamente bajas. Diversos autores [15,21,22] han afirmado que ciertos tipos de ensuciamiento, como el bloqueo de poros, no son eliminados de manera efectiva mediante ultrasonidos mientras que esta técnica sí es efectiva en la eliminación del ensuciamiento producido en la superficie de la membrana. En el presente caso, se asume que el ensuciamiento es tanto interno como externo, aunque el interno es probablemente predominante debido al elevado umbral de corte molecular de la membrana. De este modo, los ultrasonidos actuarían principalmente sobre el ensuciamiento externo, más que sobre el que tiene lugar en el interior de los poros; por tanto, los valores de EFL relativamente bajos podrían atribuirse a la baja capacidad de los ultrasonidos para eliminar el ensuciamiento interno, predominante en este caso.

Tal y como se ha comentado previamente en el capítulo I, existen diversos mecanismos implicados en la limpieza cuando se aplican ultrasonidos, como la

cavitación acústica y la corriente acústica. Dichos mecanismos generan turbulencias y fuerzas de cizalla que pueden superar las fuerzas adhesivas entre la membrana y las partículas adheridas a ella, además de favorecer el transporte de las partículas desprendidas lejos de la membrana. Kim et al. [23] probaron en su trabajo que las llamadas burbujas resonantes eran las responsables de la separación de las partículas de la superficie de la membrana. Cuando las burbujas pasan cerca de una partícula se ejerce una fuerza sobre la misma debido a la acción del barrido interfacial. En algunos casos dicha fuerza puede ser suficiente como para despegar la partícula y transportarla lejos de la superficie de la membrana.

En cuanto a la influencia de la frecuencia de los US en la eficiencia de la etapa de limpieza, se puede observar en la Figura VI.17 que EFL aumenta cuando la frecuencia de los US se reduce de 80 kHz a 37 kHz, por lo que una menor frecuencia parece conducir a una ligera mejoría en términos de eficiencia de limpieza. En concreto EFL aumenta de un 19.4% a un 23.73% y de un 22.24% a un 26.93% cuando se reduce la frecuencia de 80 kHz a 37 kHz a 0.5 y 1.5 bar respectivamente. Estos resultados concuerdan con otros trabajos de investigación en los que se observó un aumento de la eficiencia de limpieza y del flux de permeado al disminuir la frecuencia de los US [14,18,24]. El cambio de frecuencia afecta tanto a las interacciones que ocurren entre la onda y el fluido como a las características de las burbujas de cavitación formadas. Cuando se utilizan bajas frecuencias de ultrasonidos, las burbujas que se producen a través de la cavitación acústica son relativamente grandes y su violenta explosión puede generar vibraciones más fuertes y conducir a turbulencias localizadas y fenómenos de *microjetting* [15,25]. Por otra parte, cuando se emplean altas frecuencias se producen burbujas de menor tamaño, que estallan a mayor velocidad; sin embargo, puesto que dichas burbujas son

más pequeñas su explosión es menos energética [13]. En consecuencia las temperaturas y presiones generadas son menores, por lo que probablemente no sean capaces de separar las partículas de la superficie de la membrana de forma tan eficiente como las bajas frecuencias. Lamminen et al. [18] afirmaron además que la violencia de las explosiones que tiene lugar a bajas frecuencias y la consecuente turbulencia generada resulta más importante que el mayor número de explosiones más débiles observado a altas frecuencias.

Por otra parte, observando de nuevo la Figura VI.17 se puede afirmar que la EFL es aún mayor en los ensayos en los que se aplica el modo de frecuencia mixta, independientemente de la presión utilizada. Este modo se espera que genere un mayor número de pequeñas burbujas en la superficie de la membrana durante el periodo de alta frecuencia (80 kHz), que posteriormente servirán como núcleos para el crecimiento de burbujas de cavitación, cuya explosión será inducida por la sucesiva aplicación de la baja frecuencia (37 kHz) [26]. Generando un mayor número de burbujas y provocando su posterior explosión de manera violenta se produce un aumento de la turbulencia cerca de la superficie de la membrana y consecuentemente un aumento de las fuerzas de cizalla, lo que favorece la separación de las partículas de la superficie. Asimismo, aunque las burbujas de mayor tamaño generadas a baja frecuencia oscilan de manera más débil, pueden incrementar su actividad al aumentar de nuevo la frecuencia, haciéndolas oscilar en un área mayor. Este hecho junto con el movimiento más rápido de las pequeñas burbujas generadas a alta frecuencia ejerce un efecto de arrastre y favorece la eliminación de las partículas, aumentando por tanto la eficiencia de limpieza. Maskooki et al. [27] obtuvieron resultados similares utilizando una secuencia alternada de diferentes frecuencias (28 kHz, 45 kHz y 100 kHz) de 1 minuto cada una. En dicho estudio se sugiere que la radiación de frecuencia mixta

actúa como radiación pulsada, generando una mayor turbulencia en las cercanías de la superficie de la membrana. Gonzalez-Avila et al. [26] también concluyeron a partir de sus resultados que el uso de dos frecuencias combinadas resultaba en un aumento de la eficiencia de limpieza, debido a una mayor eliminación de partículas adheridas a la superficie de la membrana.

En cuanto a la interacción entre los US y las moléculas de colorante, estudios previos han demostrado la capacidad de los ultrasonidos para degradar contaminantes orgánicos como colorantes azo altamente solubles mediante efectos sonoquímicos [28]. Sin embargo estos efectos resultan más favorables a frecuencias más altas que las empleadas en el presente estudio [29]. Aun así, pese a que el efecto de limpieza de los ultrasonidos puede atribuirse principalmente a la agitación mecánica, la corriente acústica y las fuerzas de cizalla generadas por el fenómeno de cavitación, la influencia de la degradación de las moléculas de colorante por medio de los radicales generados durante la cavitación no debería descartarse completamente.

Por otra parte, por lo que respecta al efecto de la PTM, como es evidente en la Figura VI.17, se observa una ligera mejoría de la EFL en todos los casos cuando la PTM aumenta de 0.5 a 1.5 bar. Muthukumaran et al. [30] afirmaron en su estudio que un aumento de la presión transmembranal conduce a una menor eficiencia de limpieza; sin embargo en el presente trabajo se observa el efecto opuesto. Este fenómeno podría justificarse con el hecho de que al aumentar la presión ocurre lo mismo con la intensidad de las explosiones de las burbujas, lo que resultaría en efectos mecánicos más fuertes, favoreciendo la eliminación de contaminantes de la membrana [31]. Al mismo tiempo también aumenta el umbral de cavitación y en consecuencia se forma una menor cantidad de burbujas [30]. Este hecho reduciría el número de explosiones y por tanto cabría esperar una disminución en la eficiencia de limpieza. Sin embargo,

al reducir el número de burbujas se facilitaría la propagación de las ondas de sonido a través del medio, aumentando la intensidad de onda que alcanza la superficie de la membrana, lo que resultaría en una corriente acústica más fuerte además de una mayor turbulencia. Como consecuencia se incrementan las fuerzas de cizalla en las cercanías de la membrana [31]. En resumen, la mayor eficiencia observada en el proceso de limpieza al utilizar una presión de 1.5 bar puede atribuirse a una combinación de distintos mecanismos, incluyendo mecanismos de cavitación, que pueden desprender las partículas adsorbidas sobre superficie de la membrana, además de un aumento del flujo acústico y de vibraciones mecánicas que transportarían dichas partículas una vez desprendidas [18,32].

2.5. Influencia de las condiciones de operación de limpieza

En la sección anterior el estudio de diferentes modos de frecuencia de US ha mostrado que los mejores resultados se obtienen cuando la etapa de limpieza se efectúa empleando el modo de frecuencia mixta. Por tanto, en los experimentos realizados posteriormente, dirigidos a evaluar el efecto de distintos factores de operación, la radiación con US se ha llevado a cabo utilizando siempre dicho modo de frecuencia.

El efecto de las condiciones de operación de la etapa de limpieza (PTM, VT y nivel de potencia de US) se ha evaluado, como se ha explicado en el apartado 7.6.1 del capítulo III, mediante el diseño de experimentos Box-Behnken que se muestra en la Tabla VI.5, la cual contiene, además de las condiciones de operación de cada ensayo definidas por el diseño, los resultados de eficiencia de limpieza obtenidos. La EFL oscila entre un 18.4% y un 32.74% según las condiciones de operación durante el proceso de limpieza.

Tabla VI.5. Diseño Box-Behnken y resultados experimentales de la variable respuesta EFL para el análisis estadístico de los tres factores estudiados.

Ensayo	Factores			Variable respuesta
	PTM (bar)	VT (m·s ⁻¹)	Nivel de Potencia (%)	EFL (%)
1	2.5	1	70	18.73
2	2.5	2	40	19.38
3	1.5	2	70	27.73
4	0.5	2	40	25.72
5	1.5	2	70	26.89
6	2.5	2	100	22.75
7	0.5	3	70	28.21
8	0.5	2	100	25.84
9	1.5	3	100	32.74
10	2.5	3	70	21.88
11	0.5	1	70	25.11
12	1.5	2	70	27.91
13	1.5	1	100	23.07
14	1.5	3	40	31.00
15	1.5	1	40	18.40

El resultado del análisis estadístico de los datos se presenta en forma de diagrama de Pareto (Figura VI.18).

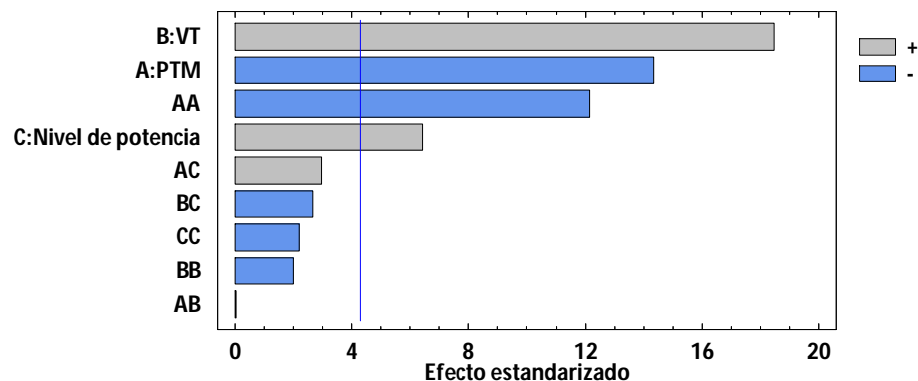


Figura VI.18. Diagrama de Pareto estandarizado del análisis de la EFL.

Como se puede apreciar, la velocidad tangencial es el factor con mayor influencia sobre la eficiencia de limpieza, seguido de los efectos principal y cuadrático de la presión transmembranal y del efecto individual del nivel de potencia. Estos cuatro términos se identifican como estadísticamente significativos puesto que las barras correspondientes cruzan la línea vertical del gráfico, mientras que el resto de términos cuadráticos y de interacciones no muestran un efecto significativo sobre la variable respuesta, lo que sugiere la ausencia de interacciones entre los distintos parámetros en el rango estudiado.

Así pues, las interacciones no significativas han sido excluidas, desestimando su efecto, y el análisis estadístico se ha repetido tomando como únicas variables los efectos principales de PTM, VT y nivel de potencia así como el efecto cuadrático de PTM. La Tabla VI.6 proporciona el resultado de dicho análisis, incluyendo los coeficientes del modelo de regresión descrito en el apartado 7.6.1 del capítulo III. El p-valor de cada parámetro se presenta también en la tabla, siendo en todos los casos <0.05 , lo que confirma que estos cuatro términos son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%, como se ha comentado previamente.

Tabla VI.6. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para EFL.

Parámetro	P-valor	Coeficiente	
		Constante	13.3790
A: PTM	0.0048		7.3355
B: VT	0.0029		3.5639
C: Nivel de potencia	0.0235		0.0413
AA	0.0070		-3.3680
Falta de ajuste	0.0551		
R ²	0.8370		
Error estándar	0.5461		
Estadístico Durbin-Watson	2.4161	0.7779	

Según los coeficientes mostrados en la tabla anterior, la ecuación que describe la variable respuesta eficiencia de limpieza (EFL) es la siguiente:

$$EFL = 13.3790 + 7.3355PTM + 3.5639VT + 0.0413Nivel\ de\ potencia - 3.3680PTM^2 \quad (VI.2)$$

donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales. Esta es la ecuación que se utiliza para predecir la respuesta para valores determinados de los factores experimentales. Como se puede ver en la Tabla VI.6, el coeficiente de determinación del ajuste (R^2) es 0.8370, lo que muestra la variabilidad de la variable respuesta que el modelo tiene en cuenta, midiendo cuánto se ajusta éste a los datos observados. En otras palabras, el

modelo así ajustado explica el 83.7% de la variabilidad de EFL. El parámetro estadístico Durbin-Watson, también mostrado en la Tabla VI.6, determina si existe alguna correlación significativa dependiendo del orden en que se presentan los datos al realizar el análisis. Puesto que su p-valor en este caso es >0.05 , no hay indicios de autocorrelación serial en los residuos, con un nivel de confianza del 95% [33]. Por último, el p-valor de la prueba de falta de ajuste es superior a 0.05, por lo que el modelo seleccionado parece ser adecuado para representar los datos experimentales.

En la Figura VI.19 se presenta el gráfico de efectos principales del análisis de la eficiencia de limpieza, que muestra cómo evoluciona la respuesta predicha por el modelo cuando cada uno de los factores varía desde su nivel bajo hasta su nivel alto, manteniéndose los otros factores en su nivel central.

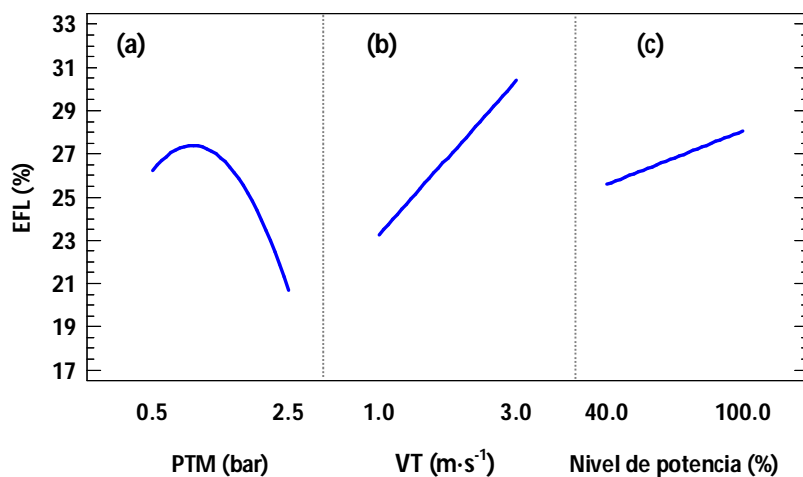


Figura VI.19. Gráfico de efectos principales del análisis de la eficiencia de limpieza.

(a) VT $2 m \cdot s^{-1}$, nivel de potencia 70% (b) PTM 1.5 bar, nivel de potencia 70%

(c) VT $2 m \cdot s^{-1}$, PTM 1.5 bar.

A través de esta figura se puede observar, por tanto, el efecto sobre la variable respuesta (EFL) que tiene cada factor de forma individual. Comenzando por la evolución con la PTM de la respuesta predicha se puede afirmar que inicialmente la eficiencia aumenta ligeramente pero posteriormente disminuye conforme va aumentando la presión. Este hecho concuerda con el signo negativo del efecto principal y cuadrático de la PTM en el diagrama de Pareto. Tal y como afirman Chen et al. [34] el efecto de la presión durante la aplicación de ultrasonidos puede considerarse desde dos puntos de vista, es decir, afecta tanto al fenómeno de cavitación como a la acumulación de partículas. Por una parte el umbral de cavitación aumenta con la presión, provocando una disminución del número de burbujas de cavitación. Sin embargo, a presiones más elevadas los efectos de la explosión son más vigorosos, lo que favorece el desprendimiento de las partículas de soluto adheridas a la superficie de la membrana debido a la mayor turbulencia generada. Este fenómeno podría justificar el ligero ascenso inicial de la eficiencia de la limpieza con la PTM. Dicha mejora de EFL con el aumento de PTM a bajas presiones observada en la Figura VI.19 concuerda con los resultados de la gráfica mostrada en la Figura VI.17, donde EFL ascendía al variar la presión de 0.5 a 1.5 bar.

Por otra parte, también es sabido que un aumento de la presión del sistema durante la etapa de limpieza puede reducir la eficiencia del proceso en términos de recuperación de flujo puesto que los contaminantes son forzados a penetrar aún más en los poros de la membrana [4]. En otras palabras, un mayor aumento de la PTM podría provocar que las partículas que se han desprendido de la membrana y están aún presentes en el seno de la disolución que está en contacto con la membrana, tiendan a aproximarse de nuevo a la superficie de la misma. Posteriormente, la elevada presión podría forzar a las

partículas contra la membrana y hacia el interior de su estructura porosa, donde con el tiempo podrían compactarse, ocasionando una menor recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana. En este caso, a la vista del descenso de la eficiencia de limpieza con la presión a partir de un cierto valor que se puede apreciar en la Figura VI.19, el efecto de la PTM desde el punto de vista de la acumulación de partículas parece dominar sobre el efecto de la PTM desde el punto de vista de la cavitación, lo que explicaría también el signo negativo del efecto cuadrático de PTM en el diagrama de Pareto.

Por lo que respecta a la influencia del resto de parámetros de operación, tal y como indican los signos del diagrama de Pareto (Figura VI.18), es evidente también en la Figura VI.19 que tanto la velocidad tangencial como el nivel de potencia tienen un efecto positivo sobre la eficiencia de limpieza. Esto implica que la efectividad del proceso se ve incrementada de manera lineal al aumentar la VT y el nivel de potencia de los US. La mayor pendiente del efecto de la velocidad indica que este parámetro tiene mayor influencia sobre la variable respuesta que el nivel de potencia, como ya se había observado previamente en el diagrama de Pareto.

Algunos autores no observaron en sus estudios efecto alguno de la velocidad tangencial sobre la eficacia del proceso de limpieza [30,35]. Sin embargo, se ha observado un efecto significativo de este parámetro en el presente estudio, tal y como indica el análisis estadístico. El ensuciamiento implica la acumulación y compactación del material retenido en la membrana mientras el disolvente pasa a través de los poros. Se espera que los contaminantes acumulados vuelvan a quedar en suspensión y sean barridos por el flujo tangencial durante la etapa de limpieza, con distinta eficiencia del proceso según la velocidad tangencial utilizada. Las velocidades estudiadas (1, 2

y $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) suponen números de Reynolds de 3040, 6080 y 9120 respectivamente, según la ecuación VI.3:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot VT \cdot D_h}{\mu} \quad (\text{VI.3})$$

donde D_h es el diámetro hidráulico del canal, ρ la densidad y μ la viscosidad del alimento. Por tanto, el flujo en el interior de los canales de la membrana puede considerarse de tipo turbulento ($\text{Re} > 4000$), excepto en las experiencias realizadas a la menor VT , en las cuales el flujo podría considerarse en régimen de transición laminar-turbulento. De este modo, la influencia positiva de la VT sobre la eficiencia de limpieza podría atribuirse a la mayor turbulencia que se genera en la superficie de la membrana al aumentar la velocidad tangencial, que facilita el desprendimiento de los contaminantes. La mayor fuerza de cizalla que tiene lugar a mayor VT , transporta las partículas lejos de la superficie de la membrana, favoreciendo la recuperación de la permeabilidad [36]. Por otra parte, la mayor turbulencia generada favorece el movimiento de las partículas que han sido desprendidas por la acción de los US, transportándolas y evitando que vuelvan a adherirse a la membrana, lo que también explicaría el incremento de EFL observado. Esta mejora de la eficiencia de limpieza obtenida al aumentar la velocidad tangencial podría además confirmar la suposición de la acumulación de contaminantes en la superficie de la membrana, puesto que dicho efecto se observa cuando las partículas se acumulan en la superficie formando una capa y por tanto la mayor fuerza de cizalla inducida por el aumento de la VT , favorece su erosión.

Finalmente, en cuanto a la influencia del último parámetro, una mayor potencia de ultrasonidos produce efectos más fuertes de cavitación, flujo

acústico, vibración y calentamiento. Un aumento de la potencia podría conducir a un incremento mayor de la temperatura del baño ultrasónico. Sin embargo, la temperatura de la disolución que circula a través de toda la unidad se mantiene constante mediante el sistema de regulación de temperatura. Por tanto en este caso un aumento de la temperatura no podría considerarse una explicación para la mejora de la eficiencia de limpieza bajo un nivel más alto de potencia de US. Por otra parte, al aumentar la potencia del sistema de sonicación se genera un mayor número de burbujas de cavitación y su explosión es más violenta, lo que conduce a una mayor turbulencia en el medio fluido, de modo que el desprendimiento y el movimiento de las partículas contaminantes de la membrana se ve favorecido [37]. Por tanto, al aumentar el nivel de potencia del baño de US, el mayor número de burbujas de cavitación generadas y la creciente turbulencia son capaces de limpiar la membrana de un modo más efectivo. Estos resultados son similares a los aportados por Muthukumaran et al. [30], que observaron que la eficiencia de limpieza aumentaba de manera lineal con la potencia en membranas de UF utilizadas en la industria láctea.

La Figura VI.20 muestra los gráficos en 3D de la superficie respuesta predicha por la ecuación VI.2 para la eficiencia de limpieza en función de PTM, VT y nivel de potencia. Dichos gráficos ayudan a predecir la respuesta para cualquier combinación de las variables operativas. El gráfico de superficie respuesta es una representación de la variable respuesta predicha en función de dos de los factores experimentales mientras el tercero se mantiene en su nivel central (70%, 1.5 bar y $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en la Figura VI.20 a, b y c respectivamente). La altura de la superficie representa el valor predicho para la eficiencia de limpieza, que se representa en todo el rango de los factores experimentales.

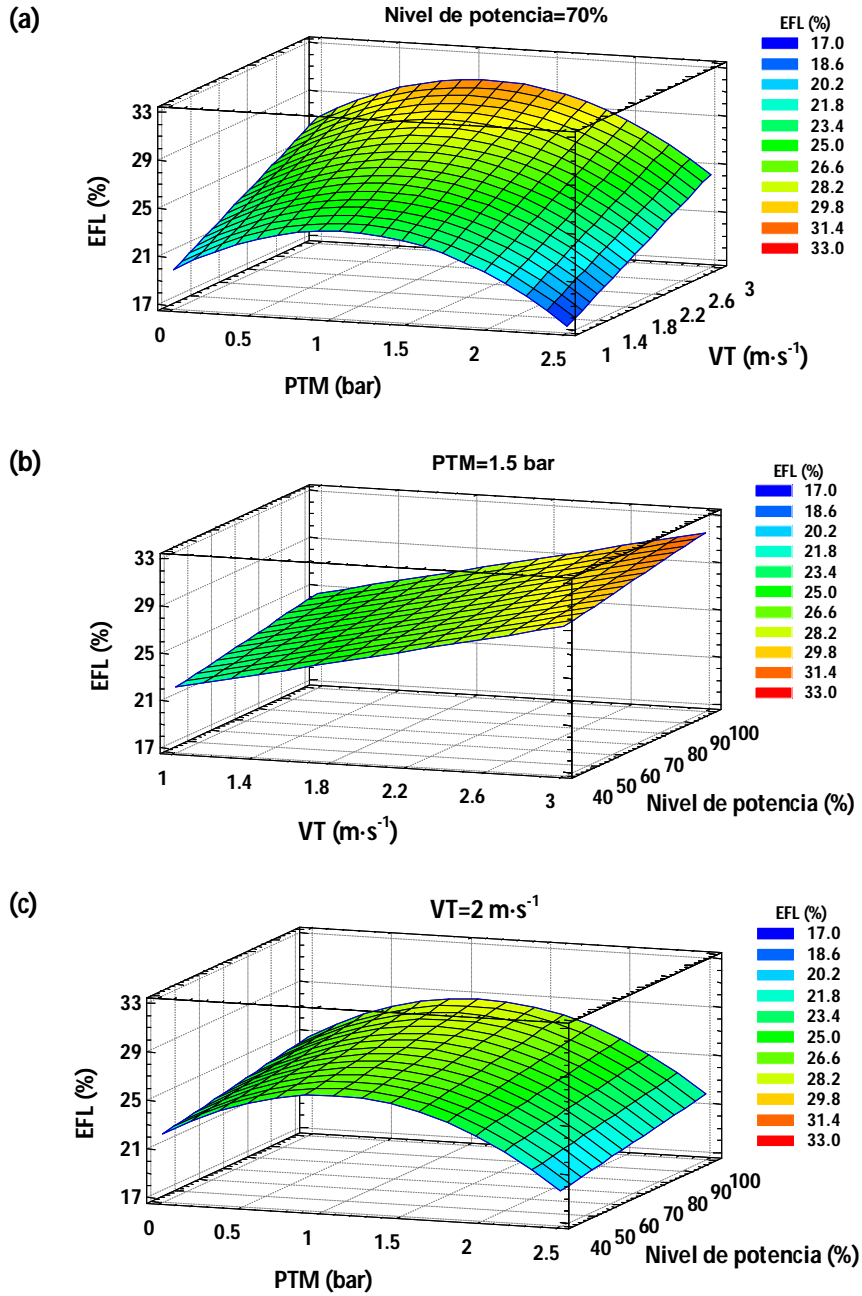


Figura VI.20. Superficie respuesta del efecto de (a) PTM y VT (b) VT y nivel de potencia y (c) PTM y nivel de potencia sobre la eficiencia de limpieza.

La curvatura de la superficie en los gráficos se debe a la dependencia cuadrática de la variable respuesta de la PTM. Además, la misma tendencia de la EFL con la PTM, la VT y el nivel de potencia observada en la anterior Figura VI.19 puede observarse también en los gráficos en 3D de la Figura VI.20. Concretamente, EFL aumenta de forma lineal con la velocidad tangencial y la potencia a cualquier PTM y por otra parte, aumentar la PTM conduce inicialmente a un aumento de la EFL hasta una cierta presión a partir de la cual la eficiencia empieza a disminuir. Como se puede observar a partir de la figura, los valores más bajos de EFL predichos por el modelo (en torno al 17%) se obtienen cuando la PTM tiende a su valor más alto y la VT hacia el más bajo (2.5 bar y $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente). Por el contrario, los valores más altos (en torno a 32%) se alcanzan cuando la VT y la potencia tienden a sus valores más elevados ($3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 100% respectivamente) y la PTM se aproxima a su nivel central (1.5 bar).

Una vez ajustado el modelo matemático, el software estadístico utiliza dicho modelo para determinar qué combinación de factores conduce a la mejor respuesta, siendo el objetivo de la optimización maximizar la eficiencia de limpieza. La Tabla VI.7 muestra el ajuste óptimo de los factores experimentales y la variable respuesta predicha en tales condiciones de operación.

Tabla VI.7. Resultados de la optimización de la variable respuesta.

Condiciones de operación	PTM (bar)	1.1
	VT ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	3
	Nivel de potencia (%)	100
Variable respuesta	EFL (%)	32.19

Como puede verse en la tabla, los valores óptimos de VT y potencia corresponden con los valores más altos ensayados, mientras que la presión óptima se encuentra a medio camino entre el nivel bajo y el central. Posteriormente se ha efectuado un experimento utilizando dichas condiciones óptimas en la etapa de limpieza con el fin de comprobar la capacidad del modelo para predecir la variable respuesta. Los datos obtenidos en dicho experimento se muestran en la Figura VI.21.

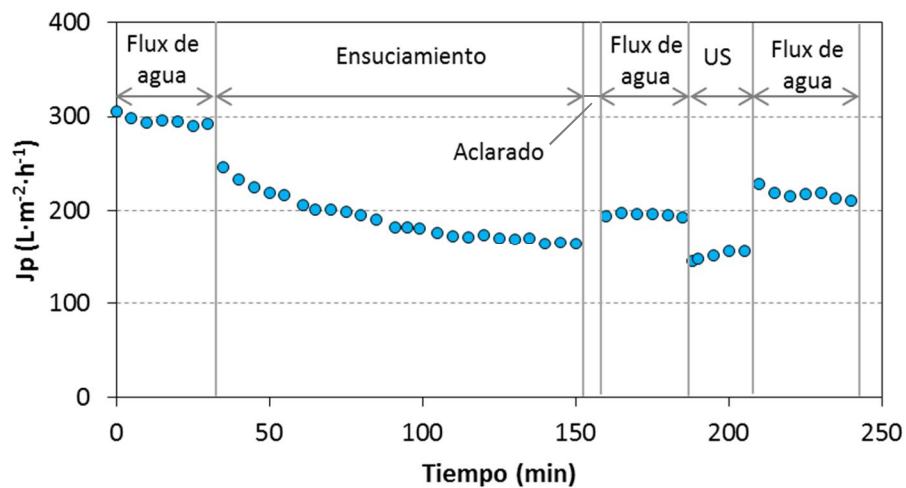


Figura VI.21. Densidad de flujo de permeado durante las distintas etapas del ensayo realizado utilizando las condiciones de operación óptimas en la etapa de limpieza.

Bajo estas condiciones, la eficiencia de limpieza obtenida es 31.92%, muy próxima al valor predicho por el modelo (32.19%), lo cual es un indicio de la buena correlación entre los datos observados y los predichos y de la capacidad del modelo para predecir la eficiencia de limpieza. Asimismo se confirma que la metodología de superficie respuesta es adecuada para optimizar las condiciones de operación del proceso. En este punto es posible, pues, utilizar el modelo estadístico para realizar predicciones de la EFL a combinaciones de

PTM, VT y potencia que no han sido incluidas en el diseño experimental. Sin embargo, los valores de los factores deberían estar dentro de los rangos estudiados, puesto que el modelo es fundamentalmente válido para la región experimental ($0.5 < PTM < 1.5$ bar, $1 < VT < 3$ m·s⁻¹ y $40 < \text{nivel potencia} < 70\%$). Por ejemplo, si las condiciones de operación durante la etapa de limpieza con US a frecuencia mixta fueran 1 bar, 1.5 m·s⁻¹ y 90% de nivel de potencia, la eficiencia de limpieza predicha por el modelo sería 26.41%.

2.6. Comparación con limpieza química

Pese a que la efectividad de la limpieza mecánica mediante irradiación de ultrasonidos obtenida en los ensayos realizados es de hasta un 32%, este valor no puede considerarse suficientemente satisfactorio. Puesto que, como se ha comentado anteriormente, los ultrasonidos no resultan completamente efectivos en la eliminación del material contaminante que se encuentra en el interior de los poros de la membrana, una limpieza química se hace necesaria para alcanzar la recuperación del flujo adecuada. Por tanto se han llevado a cabo algunos ensayos en las condiciones óptimas anteriormente determinadas mediante la MSR (1.1 bar, 3 m·s⁻¹ y 100% de nivel de potencia durante la etapa de limpieza con modo de US en frecuencia mixta) para evaluar la eficiencia de una disolución 15 g·L⁻¹ de NaOH con y sin irradiación de US. Los resultados de tales ensayos se han comparado con la eficiencia de limpieza obtenida utilizando agua desionizada con y sin el uso de US bajo las mismas condiciones de operación. En la Tabla VI.8 se recogen los resultados de dichas experiencias, donde el incremento se ha calculado tal y como se indica en la ecuación VI.4 [30]:

$$\text{Incremento (\%)} = \frac{EFL_{\text{con US}} - EFL_{\text{sin US}}}{EFL_{\text{sin US}}} \quad (\text{VI.4})$$

Tabla VI.8. Comparación de la EFL con y sin sonicación y distintos agentes de limpieza.

Agente de limpieza	EFL (%)		Incremento (%)
	Sin US	Con US	
Agua desionizada	25.50	31.92	25.18
NaOH	77.51	81.32	4.92

Como es evidente, la eficiencia aumenta considerablemente al utilizar NaOH como agente de limpieza en ambos casos, sin y con la utilización de US. Esto indica que la eliminación de las partículas de colorante de la membrana únicamente mediante limpieza mecánica no es posible y que la limpieza química puede contribuir a superar las fuerzas de adhesión que unen las partículas a la membrana, no sólo en la superficie sino también en los poros. En este caso, como se muestra en la Tabla VI.8, la eficiencia del proceso se triplica al utilizar NaOH en vez de agua desionizada como agente de limpieza, sin el uso de US. Además, añadiendo la sonicación, la EFL se incrementa en aproximadamente un 5% y un 25% respectivamente. Del mismo modo, Lim y Bai [22] observaron en su estudio que la combinación de un agente químico con la sonicación mostraba mejores resultados que los métodos individuales. La limpieza química de las membranas se lleva a cabo mediante la reacción entre los agentes de limpieza y los contaminantes, seguida del transporte de las partículas lejos de la superficie de la membrana. Por tanto en este caso

puede decirse que, por una parte, el NaOH debilita la unión entre el contaminante y la membrana y, por otra parte, los US no sólo contribuyen a desprender las partículas de la membrana sino que también la turbulencia creada en el fluido debido a la sonicación favorece el transporte de dichas partículas.

3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Capar, U. Yetis, L. Yilmaz, Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters., *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 423–430.
- [2] N. Lee, G. Amy, J.-P. Croué, H. Buisson, Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF), *J. Memb. Sci.* 261 (2005) 7–16.
- [3] A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Uribe, A. Bes-Piá, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Study of membrane fouling using synthetic model solutions in UF and NF processes, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 192–200.
- [4] M. Bartlett, M.R. Bird, J.A. Howell, An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model, *J. Memb. Sci.* 105 (1995) 147–157.
- [5] E. Zondervan, B. Roffel, Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water, *J. Memb. Sci.* 304 (2007) 40–49.
- [6] W.S. Ang, S. Lee, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 272 (2006) 198–210.
- [7] P.G. Middlewood, J.K. Carson, Extraction of amaranth starch from an aqueous medium using microfiltration : Membrane fouling and cleaning, *J. Memb. Sci.* 411-412 (2012) 22–29.
- [8] R. Shukla, R. Tandon, M. Nguyen, M. Cheryan, Microfiltration of starch suspensions using a tubular stainless steel membrane, *Membr. Technol.* (2000) 5–8.

- [9] S.A. Roberts, R.E. Cameron, The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation, *Carbohydr. Polym.* 50 (2002) 133–143.
- [10] R. Pérez-Gálvez, E.M. Guadix, J.-P. Bergé, A. Guadix, Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor, *J. Memb. Sci.* 384 (2011) 142–148.
- [11] H. Liang, W. Gong, J. Chen, G. Li, Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment, *Desalination*. 220 (2008) 267–272.
- [12] L. De Angelis, M.M.F. de Cortalezzi, Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 762–775.
- [13] H.M. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, *Desalination*. 181 (2005) 319–335.
- [14] T. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Hosaka, N. Fujii, Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments, *Ultrasonics*. 41 (2003) 185–190.
- [15] S. Muthukumar, S.E. Kentish, G.W. Stevens, M. Ashokkumar, R. Mawson, The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions, *J. Food Eng.* 81 (2007) 364–373.
- [16] I. Masselin, X. Chasseray, L. Durand-Bourlier, J.-M. Lainé, P.-Y. Syzaret, D. Lemordant, Effect of sonication on polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 181 (2001) 213–220.
- [17] S. Muthukumar, K. Yang, A. Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G. Stevens, et al., The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.
- [18] M. Lamminen, H.W. Walker, L.K. Weavers, Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 213–223.
- [19] F.J. Benítez, J.L. Acero, A.I. Leal, M. González, The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater., *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1438–1445.
- [20] J. Xu, C.-Y. Chang, C. Gao, Performance of a ceramic ultrafiltration membrane system in pretreatment to seawater desalination, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 165–173.

- [21] T. Kokugan, Kaseno, S. Fujiwara, M. Shimizu, Ultrasonic Effect on Ultrafiltration Properties of Ceramic Membrane., *Membrane*. 20 (1995) 213–223.
- [22] A.L. Lim, R. Bai, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 279–290.
- [23] W. Kim, T.-H. Kim, J. Choi, H.-Y. Kim, Mechanism of particle removal by megasonic waves, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 081908.
- [24] M. Cai, S. Zhao, H. Liang, Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies, *Desalination*. 263 (2010) 133–138.
- [25] M. Cai, S. Wang, Y. Zheng, H. Liang, Effects of ultrasound on ultrafiltration of *Radix astragalus* extract and cleaning of fouled membrane, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 351–356.
- [26] S.R. Gonzalez-Avila, F. Prabowo, A. Kumar, C.-D. Ohl, Improved ultrasonic cleaning of membranes with tandem frequency excitation, *J. Memb. Sci.* 415-416 (2012) 776–783.
- [27] A. Maskooki, T. Kobayashi, S.A. Mortazavi, A. Maskooki, Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and cleaning of microfiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 67–73.
- [28] Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review., *J. Environ. Manage.* 104 (2012) 127–41.
- [29] Z. Eren, N.H. Ince, Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound., *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1019–1024.
- [30] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, et al., The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes., *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.
- [31] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics., *Water Res.* 40 (2006) 840–850.
- [32] S. Muthukumar, S.E. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 258 (2005) 106–114.

- [33] R.A. Ruby Figueroa, A. Cassano, E. Drioli, Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization for permeate flux and fouling index by response surface methodology, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 1–10.
- [34] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: effect of ultrasonic factors., *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 379–387.
- [35] M. Cabero, F. Riera, R. Alvarez, Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures, *J. Memb. Sci.* 154 (1999) 239–250.
- [36] Y.-B. Kim, K. Lee, J.-H. Chung, Optimum cleaning-in-place conditions for stainless steel microfiltration membrane fouled by terephthalic acid solids, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 233–240.
- [37] A. Mirzaie, T. Mohammadi, Effect of ultrasonic waves on flux enhancement in microfiltration of milk, *J. Food Eng.* 108 (2012) 77–86.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas a partir del presente trabajo de investigación se resumen a continuación, divididas en tres secciones, correspondientes a los respectivos capítulos de resultados.

ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN

Efecto de las condiciones de operación y de la composición del efluente sobre el comportamiento de la membrana INSIDE CéRAM™ de 150 kDa:

- El ensuciamiento de la membrana durante la UF de disoluciones simples de colorante es más severo al aumentar la PTM y la concentración de colorante, así como al disminuir la VT, lo que implica un menor flux de permeado y un perfil de descenso de flux más acentuado. Además, en términos generales, la retención de RB5 disminuye bajo tales condiciones.
- La elevada retención de colorante observada, pese al elevado MWCO de la membrana, es una consecuencia de los mecanismos de adsorción y las interacciones electrostáticas membrana-colorante, asociadas a la carga respectiva de ambos.
- La metodología de superficie respuesta (MSR) demuestra ser una herramienta útil para optimizar el proceso de UF de disoluciones de RB5, estableciendo las condiciones de operación que conducen simultáneamente al mayor flux de permeado estacionario, mínima reducción total de flux y mayor retención de colorante. Para las tres concentraciones de RB5 ensayadas, dichas condiciones son una VT de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y una PTM cercana a 2 bar.

- La presencia de NaCl en el alimento empeora la eficiencia del proceso de UF, ocasionando un mayor grado de ensuciamiento y descenso de flux y una disminución del rechazo de colorante. Dicho comportamiento se acentúa al incrementar la concentración de sal, debido a la intensificación de las interacciones electroestáticas soluto-soluto y soluto-membrana.
- La presencia de materia orgánica en el efluente (como almidón y CMC) acentúa el ensuciamiento de la membrana, de carácter principalmente irreversible, y disminuye la productividad del proceso de UF. Dichos solutos actúan mediante mecanismos de bloqueo de poros y formación de capa gel, que reducen de forma drástica el flux, especialmente en el caso de efluentes con presencia de almidón.
- La retención de colorante aumenta con la presencia de materia orgánica, debido principalmente a la formación de la capa gel, que controla el proceso en términos de rechazo de solutos. En caso de mezclas RB5/CMC/NaCl y RB5/CMC/NaCl/almidón, la capa gel contrarresta el efecto negativo del NaCl sobre la retención de colorante.
- Se comprueba que la PTM afecta significativamente al proceso de UF, independientemente del alimento utilizado. Un aumento de PTM conduce a un mayor flux de permeado hasta un cierto valor a partir del cual J_p prácticamente se independiza de la presión. En los ensayos realizados con el efluente sintético más complejo, dicho valor se encuentra en torno a 2 bar. Además, el incremento de PTM acentúa el descenso de flux, debido al aumento del ensuciamiento y la polarización por concentración.
- El efecto de PTM sobre la selectividad de la membrana depende del alimento utilizado. En el caso de disoluciones RB5 y RB5/NaCl el rechazo

de solutos disminuye con la presión, mientras que este efecto se invierte en el caso de disoluciones de CMC, RB5/CMC/NaCl, almidón y RB5/CMC/NaCl/almidón.

- La carga de la membrana y las interacciones electroestáticas entre ésta y los solutos juegan un papel importante en el fenómeno del ensuciamiento y la eficiencia del proceso de UF. Además las interacciones soluto-soluto, como interacciones RB5-NaCl, RB5-CMC o CMC-NaCl, también influyen notablemente en el rendimiento del proceso.
- El ensuciamiento de la membrana puede considerarse significativo prácticamente en todos los ensayos, excepto los realizados con la disolución simple de RB5 más diluida (50 ppm) y algunos ensayos a 1 bar. El ensuciamiento resulta ser mayoritariamente irreversible, especialmente en presencia de CMC y almidón.
- La temperatura ejerce una notable influencia positiva sobre la densidad de flujo de permeado. Por tanto, trabajar a una temperatura superior supone un aumento de la producción, sin afectar significativamente al ensuciamiento o la selectividad de la membrana.
- La carga superficial de la membrana muestra una clara dependencia del valor de pH del alimento. Un aumento del pH proporciona un mayor flux y un ensuciamiento menos severo, mientras que la calidad del permeado empeora ligeramente, por lo que el ajuste de dicho parámetro permite optimizar el proceso de UF.

Efecto del MWCO:

- El umbral de corte molecular influye notablemente en el comportamiento de las membranas en cuanto a la evolución del flux, el mecanismo y el tipo de ensuciamiento producido y la retención de solutos.
- El rendimiento del proceso disminuye al aumentar el MWCO de la membrana puesto que aumenta la severidad del ensuciamiento y empeora la calidad del permeado obtenido.
- Mediante la UF del efluente sintético seleccionado como el más representativo de los efluentes reales (ES 18), se consigue una importante reducción de la DQO (>87%), una moderada retención del colorante (entre 31% y 81%, dependiendo del MWCO) y una retención de NaCl despreciable (<4%). Por tanto, el proceso de UF como pretratamiento resulta viable en términos de calidad del permeado generado, reduciendo notablemente la carga orgánica y parte del color que de otra manera provocaría la drástica disminución de la eficiencia del proceso de NF u OI posterior.
- El comportamiento de las membranas frente al efluente sintético ES 18 y al efluente textil real es bastante similar en cuanto al flux de permeado relativo y eliminación de materia orgánica, conductividad y color, lo que indica que se ha conseguido reproducir de manera adecuada las características de los efluentes reales, pudiendo predecir el comportamiento del proceso.

Modelización del flux:

- De acuerdo con el ajuste de los datos de flux a los modelos de Hermia adaptados al flujo tangencial, el mecanismo de ensuciamiento

predominante en la UF de los efluentes sintético y real con todas las membranas empleadas es la formación de torta de solutos, seguido del modelo de bloqueo intermedio de poros en el caso del efluente sintético y las membranas con mayor MWCO (50 y 150 kDa).

- Las desviaciones entre los valores de J_p experimentales y los predichos por los modelos de Hermia pueden atribuirse a la combinación de distintos mecanismos de ensuciamiento durante el proceso.
- Los datos experimentales se ajustan mejor a los modelos empíricos. En todos los casos el modelo más adecuado para predecir la evolución del flux es el modelo empírico propuesto por Cho, basado en ecuaciones exponenciales ($R^2 > 96.7\%$ con efluente sintético y $> 90.9\%$ con efluente real).

ENSAYOS DE NANOFILTRACIÓN

- El principal mecanismo de ensuciamiento de ambas membranas se atribuye a la adsorción de partículas sobre la superficie, obstruyendo los poros y conduciendo a la formación de una torta que aumenta la resistencia ofrecida al paso del disolvente.
- Al igual que en los ensayos de UF, el almidón es el mayor responsable del ensuciamiento. Disminuyendo la DQO al eliminar la materia orgánica con una etapa previa de UF, el ensuciamiento de la membrana de NF puede reducirse considerablemente, aumentando de este modo el rendimiento del proceso.
- En ambas membranas el ensuciamiento se considera significativo únicamente en presencia de CMC y almidón, siendo prácticamente irreversible en su totalidad en el caso de la membrana Inopor 450®.

mientras que en la membrana Inopor 600® el componente reversible también juega un papel importante.

- El flux relativo obtenido con la membrana Inopor 600® es inferior al de la membrana Inopor 450® debido al mayor ensuciamiento producido atribuido al mayor tamaño de poro, siendo menor también el rechazo de solutos.
- Para ambas membranas el rechazo de colorante disminuye al añadir NaCl debido a interacciones electroestáticas soluto-membrana, mientras que la adición de CMC y almidón favorece la retención a causa de la formación de una barrera secundaria que impide el paso de los solutos.
- Con la membrana Inopor 450® se obtiene una corriente de permeado libre de colorante y materia orgánica (índices de rechazo >96.7% y >98% respectivamente) y rica en NaCl (índice de rechazo <6.5%) que podría ser reutilizada por tanto en un nuevo proceso de tintura con las consiguientes ventajas medioambientales y económicas.
- El tipo de material afecta a la selectividad de las membranas (especialmente al rechazo de colorante) debido a las interacciones electroestáticas soluto-membrana.

LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Limpieza química:

- La combinación de las dos etapas de limpieza química (NaOH y NaClO) conduce a la recuperación de la permeabilidad inicial en un porcentaje superior al 95%.

- El análisis microscópico FESEM y AFM revela que tras la etapa de aclarado no se observan prácticamente cambios en la morfología con respecto a la membrana sucia. Sin embargo, el protocolo de limpieza completo elimina la mayor parte de los depósitos de contaminantes.

Limpieza física mediante uso de ultrasonidos:

- La frecuencia de los US ejerce una influencia significativa en el proceso aumentando los valores de eficiencia de limpieza (EFL) al disminuir la frecuencia de 80 kHz a 37 kHz. Asimismo se obtienen resultados aún mejores al emplear el modo de frecuencia mixta.
- La VT es el factor más influyente en el proceso, seguido de la PTM y del nivel de potencia de US. Además, mientras que el aumento de VT y del nivel de potencia mejora la eficiencia de limpieza, el incremento de PTM influye negativamente en dicho proceso.
- El modelo matemático obtenido puede utilizarse para predecir la EFL bajo determinadas condiciones de operación, con un razonable grado de precisión ($R^2=0.8370$).
- La máxima EFL predicha (32.19%) se obtiene bajo las condiciones de operación optimizadas, siendo éstas PTM de 1.1 bar, VT de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 100% de nivel de potencia de US.
- La eficiencia del proceso aumenta hasta triplicar el valor de EFL (77.51%) al emplear NaOH como agente de limpieza mientras que al utilizar ultrasonidos se observa un incremento de EFL de hasta un 25%.

The main conclusions of the present research study are presented below. They are divided into three sections which correspond to the respective chapters of results.

ULTRAFILTRATION EXPERIMENTS

Effect of operating conditions and feed composition on the performance of membrane INSIDE CēRAM™ 150 kDa:

- Membrane fouling during the UF of simple dye solutions is more severe when transmembrane pressure (PTM) and dye concentration increase and cross-flow velocity (VT) decreases. This fact leads to lower permeate flux and more pronounced flux decline. Furthermore, in general terms, RB5 retention decreases under such operating conditions.
- Despite the high MWCO of the membrane, significant dye retention is observed, as a consequence of adsorption mechanisms and electrostatic interactions membrane-dye, related to their respective net charge.
- The response surface methodology (MSR) has proven to be a useful tool to optimize the UF of RB5 solutions, establishing the best operating conditions leading to the maximum steady-state permeate flux, the minimum total flux reduction and the highest dye rejection coefficient simultaneously. For all the RB5 concentrations tested, the optimal operating conditions are VT of $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and PTM around 2 bar.
- The presence of NaCl in the feed worsens the efficiency of the process since fouling and flux decline increase and dye rejection decreases. This phenomenon is accentuated by increasing salt concentration and is attributed to electrostatic interactions solute-solute and solute-membrane.

- The presence of organic matter (such as starch and CMC) in the feed, increases membrane fouling, mainly irreversible, and decreases the productivity of the UF process. These compounds act through pore blocking and gel layer formation mechanisms, leading to very low flux values especially when starch is present.
- Dye retention increases in presence of organic matter, mainly due to the gel layer, which controls the process in terms of solutes rejection. During the UF of RB5/CMC/NaCl and RB5/CMC/NaCl/starch solutions, the gel layer counteracts the negative effect of NaCl on dye rejection.
- It is verified that PTM significantly affects the UF process, regardless of the feed solution. An increase in PTM leads to higher permeate flux up to a specific pressure beyond which J_p becomes nearly pressure-independent. When the most complex synthetic effluent is used, this pressure is around 2 bar. Besides, flux decline is more noticeable when PTM increases due to the enhancement of fouling and concentration polarization.
- The effect of PTM on membrane selectivity depends on the feed solution. Solute rejection decreases with increasing pressure in the case of RB5 and RB5/NaCl solutions. The opposite effect is observed when CMC, RB5/CMC/NaCl, starch and RB5/CMC/NaCl/starch solutions are used.
- Membrane charge and the electrostatic interactions between solutes and the membrane surface play an important role in the fouling phenomenon and the efficiency of the UF process. Moreover, solute-solute interactions such as RB5-NaCl, RB5-CMC or CMC-NaCl present considerable influence on the process performance.
- Membrane fouling might be considered as significant in most of the experiments, except for the runs undertaken with the most diluted RB5

solution (50 ppm) and some experiments carried out at 1 bar. Fouling is mainly irreversible, especially in the presence of CMC and starch.

- Temperature exerts significant positive influence on permeate flux. Thus, when operating at high temperatures, productivity is increased without having significant impact on membrane fouling or selectivity.
- The membrane surface charge strongly depends on the pH value of the feed solution. An increase in pH induces higher permeate flux and less severe fouling; however, the quality of the permeate worsens. Therefore, the UF process might be optimized by varying the feed pH.

Effect of MWCO:

- MWCO exerts notable influence on membrane performance regarding flux evolution, mechanism and type of fouling produced and solutes retention.
- The efficiency of the process decreases as MWCO increases, since fouling is more severe and the quality of the permeate declines.
- During the UF of the synthetic effluent which best represents real textile effluents (ES 18), COD is notably reduced (>87%), dye is fairly rejected (between 31% and 81%, depending on MWCO) and NaCl retention is negligible (<4%). Therefore, UF as a pretreatment is feasible in terms of quality of the generated permeate, since it reduces considerably the organic matter and part of the color, which otherwise would dramatically decrease the efficiency of the subsequent NF or RO process.
- Membrane performance with both real textile effluent and the synthetic effluent ES 18 is quite similar regarding relative permeate flux and the

reduction of organic matter, conductivity and color. This fact suggests that the characteristics of the real effluents have been properly reproduced and the process performance might be approximately predicted.

Flux modelling:

- According to the fitting of permeate flux data to Hermia's models adapted to tangential flow, the major fouling mechanism during the UF of both synthetic and real effluents with all the membranes tested is the cake layer formation, followed by intermediate pore blocking when synthetic effluent and higher MWCO membranes (50 and 150 kDa) are used.
- The deviations between experimental J_p data and the values predicted by Hermia's models may be attributed to the combination of several fouling mechanisms during the process.
- Experimental data fit better to empirical models. In all cases the model which best predicts the evolution of permeate flux is the empirical model suggested by Cho, based on exponential equations ($R^2 > 96.7\%$ with synthetic effluent and $> 90.9\%$ with real effluent).

NANOFILTRATION EXPERIMENTS

- The major fouling mechanism in both cases is attributed to the adsorption of particles on the membrane surface, blocking the pores. This phenomenon induces the formation of a cake layer that increases the resistance to the solvent flow.
- As during UF experiments, starch is the main contributor to membrane fouling. NF membranes could be considerably less fouled by reducing COD

with a previous UF process which may remove CMC and starch. In this way, the efficiency of the process might be improved.

- For both membranes, fouling is considered as significant only when CMC and starch are present. It is almost completely irreversible in the case of Inopor 450® membrane. Nevertheless, reversible fouling plays an important role as well when Inopor 600® is used.
- The relative flux of Inopor 600® is lower than the obtained with Inopor 450®, due to the greater pore size which induces more severe fouling. Solutes rejection is lower as well in this case.
- In both cases, dye rejection decreases when NaCl is added to the feed solution, owing to electrostatic interactions solute-membrane. On the contrary, the addition of CMC and starch enhances the retention coefficient, due to the formation of a secondary barrier which hinders the passage of solutes.
- When using membrane Inopor 450®, the obtained permeate is colorless (rejection >96.7%), free of organic matter (rejection >98%) and rich in NaCl (rejection <6.5%). This stream might be reused in a new dyeing process, with inherent economic and environmental advantages.
- Membrane material affects the selectivity (especially dye rejection) by means of electrostatic interactions membrane-solute.

MEMBRANE CLEANING

Chemical cleaning:

- The combination of two chemical cleaning stages (NaOH and NaClO) leads to initial permeability recoveries higher than 95%.

- FESEM and AFM microscopy analyses reveal that no significant changes in membrane morphology are observed after the rinsing stage, in comparison with the fouled membrane. However, the whole cleaning protocol removes most of the foulant deposits.

Mechanical cleaning involving the use of ultrasound:

- Significant influence of US frequency is observed since the cleaning efficiency (EFL) improves by decreasing the frequency from 80 to 37 kHz. Moreover, even better results are obtained when mixed wave mode is applied.
- VT is the most influencing factor, followed by PTM and US power level. Furthermore, while the effect of increasing VT and power level shows an improvement in cleaning efficiency, an increase in PTM has a negative influence on the process.
- The mathematical model obtained may be used to predict the EFL observed under certain operating conditions, with a fair degree of accuracy ($R^2=0.837$).
- The maximum EFL predicted (32.19%) is obtained with optimized PTM, VT and US power level being 1.1 bar, $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 100%, respectively.
- Cleaning efficiency improves up to triple EFL (77.51%) by using NaOH as cleaning agent, while EFL increases up to 25% by adding US.

CAPÍTULO VIII

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

El trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral es el punto de partida de una gran variedad de posibles trabajos de investigación que pueden contribuir a la mejora del proceso estudiado así como a la ampliación de los conocimientos científicos dentro del campo de las tecnologías de membranas, en concreto relacionados con el ensuciamiento y limpieza de las mismas. Algunas de las líneas futuras de investigación que podrían desarrollarse se incluyen a continuación.

- Profundizar en el estudio con efluentes textiles sintéticos y reales en plantas piloto de mayores dimensiones y en ensayos de larga duración, comprobando la validez de las ecuaciones de distintos modelos matemáticos que describan el comportamiento del proceso.
- Análisis de la viabilidad de la reutilización de los efluentes generados en distintos procesos de la industria textil a partir del tratamiento mediante membranas de UF de diferente umbral de corte molecular, evaluando la posibilidad de su reutilización en las etapas de aclarado o en la formulación de nuevos baños de tintura en función de sus características, realizando un estudio económico del proceso global.
- Estudio y optimización de las etapas de NF u OI con vías a la reutilización del efluente en distintos procesos textiles, como etapa complementaria al proceso previo de ultrafiltración, profundizando en el comportamiento y el ensuciamiento de las membranas según las características del efluente de entrada.
- Evaluación de diferentes protocolos de limpieza mediante distintos métodos físicos o combinación de métodos físicos y químicos, ahondando en el estudio de los mecanismos de limpieza y la optimización de los

parámetros de operación durante el proceso. Validación de los protocolos estudiados a partir de medidas de potencial zeta, analizando la variación de dicho parámetro antes y después del ensuciamiento y tras los distintos protocolos de limpieza aplicados.

- Modificación de las membranas comerciales existentes introduciendo alguna funcionalidad que mejore sus propiedades en cuanto a vida útil y tendencia al ensuciamiento.

ANEXO I

CONTRIBUCIONES

CONTRIBUCIONES

Publicaciones en revistas de investigación internacionales

- **Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY* 129 (2014) 96-105.

Índice de impacto JCR 3.065, Q1 (Journal Citation Reports).

- **Performance of ceramic ultrafiltration membranes and fouling behavior of a dye-polysaccharide binary system.** E. Zuriaga-Agustí, E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca. *WATER RESEARCH* 54 (2014) 199-210.

Índice de impacto JCR 5.323, Q1 (Journal Citation Reports).

- **Study and optimization of the ultrasound-enhanced cleaning of an ultrafiltration ceramic membrane through a combined experimental-statistical approach.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *ULTRASONICS SONOCHEMISTRY* 21 (2014) 1222-1234.

Índice de impacto JCR 3.816, Q1 (Journal Citation Reports).

- **Evolution of membrane performance during the ultrafiltration of Reactive Black 5 solutions: effect of feed characteristics and operating pressure.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* Vol. 29, Part 2 (2012) 1285-1290.

Índice de impacto SJR 0.39, Q2 (SCImago Journal & Country Rank).

Participaciones en congresos nacionales e internacionales

- **Fouling behavior of textile wastewater model solutions treated by a ceramic UF membrane.** M. I. Alcaina-Miranda, E. Alventosa-deLara, M. I. Iborra-Clar, S. Barredo-Damas. *IX IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY (CITEM)*. Santander (España) 2014. Participación como poster.
- **Study of fouling in ultrafiltration ceramic membrane performance in textile wastewater treatment.** E. Alventosa-deLara, E. Zuriaga-Agustí, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar. *WORKSHOP: MEMBRANE PROCESSES FOR INDUSTRIAL POLLUTION CONTROL WITH WATER AND PRODUCTS RECOVERY*. Lisboa (Portugal) 2013. Participación como poster.
- **Combined influence of colloidal material and reactive dye on ceramic ultrafiltration membrane fouling.** E. Zuriaga-Agustí, E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca. *1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON DESALINATION USING MEMBRANE TECHNOLOGY*. Sitges (España) 2013. Participación como poster.

- **Ultrafiltration of dye-salt mixtures by means of a ceramic membrane.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON DESALINATION USING MEMBRANE TECHNOLOGY*. Sitges (España) 2013. Participación como poster.
- **Factors influencing the ultrasound-enhanced cleaning process of an ultrafiltration ceramic membrane fouled by reactive dye particles.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *EUROMEMBRANE 2012*. Londres (UK) 2012. Participación como poster.
- **Evolution of membrane performance during the ultrafiltration of Reactive Black 5 solutions: effect of feed characteristics and operating pressure.** E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar. *20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA). 15th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES)*. Praga (República Checa) 2012. Participación como poster.
- **Treatment of coloured solutions by ultrafiltration ceramic membranes. Study of operating conditions.** E. Alventosa-deLara, M. I. Alcaina-Miranda. *13 Network of Young Membrains (NYM)*. Enschede (Países Bajos) 2011. Participación oral.



Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt



E. Alventosa-deLara^{*}, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2014

Received in revised form 1 April 2014

Accepted 3 April 2014

Available online 13 April 2014

Keywords:

Ultrafiltration

Dye–salt mixtures

Flux decline

Fouling

Electrostatic interactions

ABSTRACT

The present study reports the results of the ultrafiltration with a ceramic membrane of model solutions containing NaCl and a reactive dye, which simulate textile wastewaters. The effect of salt concentration (1, 2.5 and 4 g/L NaCl) and transmembrane pressure (1, 2, and 3 bar) on the evolution over time of both permeate flux and solutes rejection was tested. Membrane fouling was also investigated in terms of analysis of resistances-in-series, determining the contribution of both reversible and irreversible fouling under any condition tested. More severe flux decline and a slight reduction in color rejection were observed under higher pressure. Furthermore, it was demonstrated that the membrane performance was significantly worsened in the presence of salt, according to permeate flux, dye rejection and the values of the different resistances. Higher flux decline and total resistance together with lower color removal were observed when adding NaCl to the solution. These results were attributed to membrane charge and repulsion-attraction phenomena. It was then suggested that electrostatic interactions between the solutes and the membrane materials have an important role in the ultrafiltration performance, as well as influencing the kind of fouling affecting the membrane.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Textile industry is characterized by the consumption of high quantities of water for processes such as dyeing, washing, rinsing and others [1]. Moreover, the disposal of its effluents creates both an aesthetic and environmental wastewater problem. This is due to the high dye content, often toxic and clearly visible if discharged into public waterways, and to the presence of a great quantity of salts, organic matter and other auxiliaries coming from the different textile processes, which contribute to aquatic toxicity [2,3].

Among the different types of industrial dyes available, mainly reactive azo dyes are applied in textile dyeing processes because of their advantageous characteristics. They are soluble anionic dyes containing azo bonds ($-N=N-$) and several reactive groups which are able to form a covalent bond with the hydroxyl groups in the fiber [4,5]. However, some disadvantages related to the use of this kind of dyes are their low fiber fixation and the significant amount of electrolyte (mainly NaCl) required during the dyeing process [6]. As a consequence, considerable concentrations of dyes, which have

a complex and poorly degradable aromatic structure, are present in the wastewater as well as high amounts of salts, hindering its treatment by conventional systems [7]. Furthermore, textile effluents are subjected to significant variations in their composition due to the changing properties of the textile products and the different processes involved, making its final treatment even more difficult [8].

Due to all these aspects, textile industry is considered one of the most environmentally unfriendly manufacturing industries worldwide. In this way, wastewater reuse would probably offer solutions to the problem of textile effluents disposal. Nowadays, membrane technologies are recognized as the most promising methods for textile wastewater reuse [3,9]. These processes have demonstrated to enable the recovery of valuable products (dyestuffs and chemical auxiliaries), the reduction of both total wastewater volume and contaminant load, together with the minimization of water usage by recycling water in production processes such as rinsing or dyeing [1,10,11].

Ceramic membranes present several advantages over polymeric ones, including high thermal, chemical and mechanical resistance, among others [12]. These characteristics make them particularly appropriate for the treatment of textile effluents, which usually present high temperatures and alkaline conditions [13].

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 963879633; fax: +34 963877639.

E-mail address: elalde1@txp.upv.es (E. Alventosa-deLara).

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Performance of ceramic ultrafiltration membranes and fouling behavior of a dye-polysaccharide binary system

E. Zuriaga-Agusti*, E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas,
M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 October 2013

Received in revised form

27 January 2014

Accepted 29 January 2014

Available online 7 February 2014

Keywords:

Ultrafiltration

Azo dye

Membrane fouling

Ceramic membrane

ABSTRACT

Ultrafiltration membrane processes have become an established technology in the treatment and reuse of secondary effluents. Nevertheless, membrane fouling arises as a major obstacle in the efficient operation of these systems. In the current study, the performance of tubular ultrafiltration ceramic membranes was evaluated according to the roles exerted by membrane pore size, transmembrane pressure and feed concentration on a binary foulant system simulating textile wastewater. For that purpose, carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC) and an azo dye were used as colloidal and organic foulants, respectively. Results showed that a larger pore size enabled more solutes to get adsorbed into the pores, producing a sharp permeate flux decline attributed to the rapid pore blockage. Besides, an increase in CMC concentration enhanced severe fouling in the case of the tighter membrane. Concerning separation efficiency, organic matter was almost completely removed with removal efficiency above 98.5%. Regarding the dye, 93% of rejection was achieved. Comparable removal efficiencies were attributed to the dynamic membrane formed by the cake layer, which governed process performance in terms of rejection and selectivity. As a result, none of the evaluated parameters showed significant influence on separation efficiency, supporting the significant role of cake layer on filtration process.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Through the last decade, ultrafiltration (UF) has become an established technology in drinking and wastewater treatment. At the same time, an increasing water demand combined with the lack of natural water resources have made possible the extensive use of that technology for the treatment and reuse of brackish water and secondary effluents

from wastewater plants (Kim et al., 2009; Tian et al., 2013). In particular, one of the applications where UF, together with other membrane technologies, is being developed as a promising separation tool involves textile effluents treatment. Textile wastewaters have complex characteristics due to their high dye content, great quantity of salts, organic matter and other auxiliaries coming from the different textile processes. Furthermore, they exhibit high pH and temperatures (Vergili et al., 2012).

* Corresponding author. Tel.: +34 963876386; fax: +34 963877639.
E-mail address: elzuag@etsii.upv.es (E. Zuriaga-Agusti).



Study and optimization of the ultrasound-enhanced cleaning of an ultrafiltration ceramic membrane through a combined experimental–statistical approach



E. Alventosa-deLara*, S. Barredo-Damas, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2013

Received in revised form 3 October 2013

Accepted 25 October 2013

Available online 4 November 2013

Keywords:

Ultrafiltration membrane

Fouling

Membrane cleaning

Ultrasound

Optimization

Response surface methodology

ABSTRACT

Membrane fouling is one of the main drawbacks of ultrafiltration technology during the treatment of dye-containing effluents. Therefore, the optimization of the membrane cleaning procedure is essential to improve the overall efficiency. In this work, a study of the factors affecting the ultrasound-assisted cleaning of an ultrafiltration ceramic membrane fouled by dye particles was carried out. The effect of transmembrane pressure (0.5, 1.5, 2.5 bar), cross-flow velocity (1, 2, 3 m s⁻¹), ultrasound power level (40%, 70%, 100%) and ultrasound frequency mode (37, 80 kHz and mixed wave) on the cleaning efficiency was evaluated. The lowest frequency showed better results, although the best cleaning performance was obtained using the mixed wave mode.

A Box–Behnken Design was used to find the optimal conditions for the cleaning procedure through a response surface study. The optimal operating conditions leading to the maximum cleaning efficiency predicted (32.19%) were found to be 1.1 bar, 3 m s⁻¹ and 100% of power level.

Finally, the optimized response was compared to the efficiency of a chemical cleaning with NaOH solution, with and without the use of ultrasound. By using NaOH, cleaning efficiency nearly triples, and it improves up to 25% by adding ultrasound.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Membrane filtration is currently applied within a wide variety of fields: dairy and food technology [1,2], pharmaceutical industry [3], and waste effluents treatment from pulp and paper industry [4] or from textile applications [5] among others. Moreover, membrane filtration is attempting to be introduced into a wide diversity of new other applications [6]. The relatively rapid expansion and increasing popularity of this technology may be attributed to its considerable separation efficiency, lower production costs in comparison with other treatment systems and versatility, among others. Additionally, membrane technologies show unique separation properties among which their simple operation, no phase change and no need for any chemical addition in order to achieve the expected separation, may be emphasized. These properties made them a suitable replacement for other separation and treatment technologies while meeting their separation objectives [7,8]. In particular, ultrafiltration (UF) is a promising separation tool in a wide diversity of industrial processes covering fractionation, concentration and elimination of macromolecular species as well as for the elimination of macrolutes from diverse

industrial effluents [9,10]. One of the applications where UF has been reported as a feasible and economically more favorable technology involves dye effluent treatment [11].

Nevertheless, a significant drawback avoiding an even major expansion of membrane technologies use is related to membrane fouling. This membrane fouling entails a decline in system performance which may be mainly observed either in the permeate flux or membrane selectivity. Fouling extent is dependent on a great number of parameters related to membrane properties, feed solution and hydrodynamics of the process [12,13]. In ultrafiltration, the reduction in permeate flux is a consequence of the increased flow resistance which may be mainly attributed to the build-up of a concentration polarization layer and to membrane fouling [12]. The concentration polarization layer is produced as a consequence of the accumulation of rejected solutes within a thin boundary layer near the membrane surface [14]. This concentration polarization phenomenon has also been observed in the particular case of the filtration of dye-containing effluents [15,16]. Regarding the fouling mechanisms of the ultrafiltration membranes three factors are considered as main responsible i.e. membrane pore blocking, formation of a cake layer on the membrane surface and the adsorption of the fouling materials on the membrane surface or in the pore walls [6,17]. Initially, a rapid and sharp flux decline occurs which may be attributed to the initial internal

* Corresponding author. Tel.: +34 963879633; fax: +34 963877639.

E-mail address: elalde1@txp.upv.es (E. Alventosa-deLara).



Evolution of Membrane Performance During the Ultrafiltration of Reactive Black 5 Solutions: Effect of Feed Characteristics and Operating Pressure

Elena Alventosa-deLara*, Sergio Barredo-Damas, María I. Alcaina-Miranda, María I. Iborra-Clar

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain
elalde1@txp.upv.es

In the present work, the feasibility of the ultrafiltration (UF) technology for the removal of a hazardous azo reactive dye, Reactive Black 5 (RB5), was studied. A tubular UF ceramic membrane was used to filter RB5 aqueous solutions. Solutions at different feed concentrations (50, 100, 500 mg/L) and temperatures (25, 30, 35, 40 °C) were tested in order to observe the influence of these two parameters on the evolution of permeate flux and dye rejection with operating time. Moreover, the effect of transmembrane pressure (TMP) was also studied by performing essays at different operating pressures (1, 2, 3, 4 bar). Additionally, membrane performance was also evaluated by means of the average permeate flux and the cumulative flux decline.

The results showed that both the productivity and the permeate quality improved by increasing feed temperature and decreasing feed concentration. On the other hand, an increase in TMP led to an increase in permeate flux. However, in this case the flux decline was more pronounced and the retention of dye decreased. Finally, the relatively high dye rejections obtained are an indicator of the suitability of UF technology for the removal of RB5 from aqueous solutions as a pretreatment of other membrane processes to textile water reuse.

1. Introduction

Water demand and wastewaters generated by textile industry have been increasing proportionally, making this sector one of the main sources of severe environmental problems worldwide (Khouni et al., 2011). Textile wastewaters have complex characteristics due to the usage of several kinds of dyes and auxiliary chemicals, which are often toxic (Capar et al., 2006). Furthermore, textile effluents are subjected to significant variations due to the changing properties of the textile products; they are heavily colored and exhibit high temperatures.

Although conventional physical-chemical and biological treatments are able to achieve legislative requirements for discharge to the environment, they might not be considered efficient enough to allow water reuse in the production process. However, membrane technologies such as Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis (RO) have proven to be very effective in the treatment of textile effluents (Chakraborty et al., 2003) and, additionally, they have proven to save operation costs and water consumption by water recycling. Nevertheless, membrane separation processes have the drawback of flux decline, mainly due to membrane fouling, which leads to a decrease in the overall process productivity (Mattaraj et al., 2011). Flux decline can be almost entirely attributed to the

ANEXO II

LÍMITES DE VERTIDO

**Parámetros a considerar en el vertido a dominio público hidráulico según
Real Decreto 849/86**

PARÁMETRO	TABLA 1	TABLA 2	TABLA 3
pH	5.5-9.5	5.5-9.5	5.5-9.5
Sólidos en suspensión (mg/L)	300	150	80
Materias sedimentables (mL/L)	2	1	0.5
Sólidos gruesos	Ausentes	Ausentes	Ausentes
DBO ₅ (mg/L)	300	60	40
DQO (mg/L)	500	200	160
Color	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable
Al (mg/L)	2	1	1
As (mg/L)	1.0	0.5	0.5
Ba (mg/L)	20	20	20
B (mg/L)	10	5	2
Cd (mg/L)	0.5	0.2	0.1
Cr III (mg/L)	4	3	2
Cr VI (mg/L)	0.5	0.2	0.2
Fe (mg/L)	10	3	2
Mn (mg/L)	10	3	2
Ni (mg/L)	10	3	2
Hg (mg/L)	0.1	0.05	0.05
Pb (mg/L)	0.5	0.2	0.2
Se (mg/L)	0.5	0.03	0.03
Sn (mg/L)	10	10	10
Cu (mg/L)	10	0.5	0.2
Zn (mg/L)	20	10	3
Cianuros (mg/L)	1	0.5	0.5
Cloruros (mg/L)	2000	2000	2000
Sulfuros (mg/L)	2	1	1
Sulfitos (mg/L)	2	1	1
Sulfatos (mg/L)	2000	2000	2000
Fluoruros (mg/L)	12	8	6
Fósforo total (mg/L)	20	20	10
Amoniaco (mg/L)	50	50	15
Nitrógeno nítrico (mg/L)	20	12	10
Aceites y grasas (mg/L)	40	25	20
Fenoles (mg/L)	1	0.5	0.5
Aldehídos (mg/L)	2	1	1
Detergentes (mg/L)	6	3	2
Pesticidas (mg/L)	0.05	0.05	0.05

Ordenanza municipal de vertidos de Valencia

PARÁMETRO	VALOR LÍMITE
pH	5.5-9
Sólidos en suspensión (mg/L)	500
Materias sedimentables (ml/l)	15
Sólidos gruesos	Ausentes
DBO ₅ (mg/L)	500
DQO (mg/L)	1.000
Temperatura (°C)	40
Conductividad eléctrica a 25 °C	-
Color	Inapreciable en dilución 1/40
Aluminio (mg/L)	10
(*) Arsénico (mg/L)	1
Bario (mg/L)	20
Boro (mg/L)	3
(*) Cadmio (mg/L)	0.5
(*) Cromo III (mg/L)	3
(*) Cromo VI (mg/L)	0.5
Cromo total (mg/L)	-
Hierro (mg/L)	5
Manganeso (mg/L)	5
(*) Níquel (mg/L)	5
(*) Mercurio (mg/L)	0.1
(*) Plomo (mg/L)	1
(*) Selenio (mg/L)	0.5
Estaño (mg/L)	10
(*) Cobre (mg/L)	1
(*) Zinc (mg/L)	5
Cianuros (mg/L)	0.5
Cloruros (mg/L)	2.000
Sulfuros (mg/L)	2
Sulfitos (mg/L)	-
Sulfatos (mg/L)	1.000
Fluoruros (mg/L)	12
Fósforo total (mg/L)	15
Amoniaco (mg/L)	25
Nitrógeno nítrico (mg/L)	20
Aceites y grasas (mg/L)	100
Fenoles (mg/L)	2
Aldehidos (mg/L)	2
Detergentes (mg/L)	6
Pesticidas (mg/L)	0.05
Toxicidad (equitox/m ³)	30

(*) La suma de (concentración real / concentración límite) ha de ser menor a 3.

