



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR

MÁSTER UNIVERSITARIO EN SEGURIDAD
INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE

TESIS DE MÁSTER:

**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ELIMINACIÓN DE
NITRATOS MEDIANTE NANOFILTRACIÓN:
APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE MODELOS
DE TRANSPORTE”**

PRESENTADO POR:

Gilver Odilon Mendel KOMBO MPINDOU

DIRIGIDA POR:

Dra. María Sancho Fernández

Dra. Silvia Álvarez Blanco

Valencia, 11 de Septiembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a Dios, por permitirme llegar hasta este momento tan importante en mi vida personal.

A mis padres KOMBO GILBERT y BIKOYI VERONIQUE, por su cariño, comprensión y apoyo incondicional. A ellos debo todo el esfuerzo y dedicación en este Máster.

A mis tutores María Sancho Fernández y Silvia Álvarez Blanco. Por su amable asesoramiento y sus valiosos comentarios que enriquecieron mucho el presente Trabajo Final de Master.

A cada uno de los profesores del Programa de Máster, por brindar sus conocimientos a través de cada asignatura enseñada, sus aportes serán de gran valor en mi desempeño laboral en el futuro.

RESUMEN DE LA TESIS

El objetivo del presente trabajo es estudiar la aplicación y la viabilidad de los procesos de membrana de nanofiltración (NF) para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), que establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el límite máximo permitido de presencia de nitratos en las aguas de consumo es de 50 mg/L. Por encima de estos niveles el agua no es apta para consumo humano. Las principales causas de la contaminación del agua por nitratos son la utilización en exceso de fertilizantes y biocidas, así como a la presencia de residuos agrícolas.

La Nanofiltración es una técnica de fácil aplicación y con un menor consumo de energía frente a otros tratamientos alternativos como la ósmosis inversa, por lo que se considera un proceso adecuado para la eliminación de nitratos.

A través de la realización de ensayos experimentales en planta piloto de eliminación de nitratos, se ha podido determinar la aplicabilidad de la nanofiltración en el tratamiento de agua con nitratos. La metodología desarrollada en la presente Tesis Final de Máster abarca la posibilidad de aplicar la nanofiltración en los países donde se encuentra el problema de contaminación de nitratos en aguas subterráneas, como por ejemplo en la República del Congo.

En síntesis, se espera que con este trabajo se apoye a los responsables del sector de tratamiento de aguas, para buscar las soluciones más adecuadas para garantizar el bienestar de la población.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the application and feasibility of nanofiltration (NF) membrane processes for the removal of nitrates from groundwater.

According to the World Health Organization (WHO), which establishes the health criteria for the quality of water for human consumption, the maximum allowed limit of nitrate concentration in drinking water is 50 mg/L. Above these levels the water is unfit for human consumption. The main causes of nitrate contamination of water are the use in excess of fertilizers and biocides, as well as the presence of agricultural waste.

Nanofiltration is an easy to apply technique, with a lower energy consumption compared to alternative treatments such as reverse osmosis, so it is considered a suitable process for nitrate removal.

Through conducting nitrate removal experimental tests on pilot plant, it has been determined the applicability of nanofiltration in treating water with nitrates. The methodology developed in this Final Master's Thesis covers the applicability of nanofiltration in countries with the problem of nitrate pollution in groundwater, such as the Republic of Congo.

It is expected that this work could be a support to those responsible of water treatment sector, to find the most appropriate solutions to ensure the wellbeing of the population.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. Objetivo General	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
1.3. JUSTIFICACIÓN	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	5
2.1. LOCALIZACIÓN DEL PROBLEMA.....	5
2.2. EL PROBLEMA DE LOS NITRATOS.....	7
2.2.1. Los Nitratos: Definición y Origen.....	7
2.3. PROCESOS DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	8
2.4. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR NITRATOS	10
2.5. EFECTOS DE LOS NITRATOS EN LA SALUD	13
2.6. LEGISLACIÓN RELATIVA A LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE CONSUMO....	15
2.6.1. Legislación en España.....	15
2.6.2. Normativa de Regulación del Contenido de Nitrato en el Agua de Consumo	16
2.6.3. Legislación en la República del Congo.....	17
2.7. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACION DE NITRATOS	19
2.7.1. Tratamientos para la Potabilización del Agua.....	19
2.7.2. Alternativas de Tratamiento para Eliminar Nitratos	21
2.8. LA NANOFILTRACIÓN (NF)	25
2.8.1. Los Pprocesos de Membrana.....	25
2.8.2. Membranas de Nanofiltración.....	30
2.8.3. Módulos de Membranas	31
2.8.4. Parámetros de Operación	33
2.8.4. Modelos de Nanofiltración.....	35
CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO	41
3.2. Descripción de la Membrana.....	42
3.3. Ensayos Realizados	43
3.3.1. Ensayo de Permeabilidad al Agua.....	43
3.3.2. ENSAYO DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS.....	44

CAPÍTULO IV. RESULTADOS	45
4.1. RESULTADOS ENSAYO PERMEABILIDAD	45
4.2. RESULTADOS ENSAYO NITRATOS	47
4.3. RESULTADOS DE LOS MODELOS.....	55
4.3.1. Cálculo del Coeficiente de Transferencia de Materia	55
4.3.2. Modelo de disolución-difusión.....	59
4.3.3. Modelo de Kedem-Spiegler	61
4.3.4. Validación del modelo de disolución-difusión.....	63
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFIA	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las zonas de la República del Congo de acuerdo a la disponibilidad de recursos hídricos, el riesgo de contaminación y la contaminación.....	6
Figura 3. Clasificación de las técnicas de eliminación de nitratos (Palomares, 2010)...	22
Figura 4. Esquema de una membrana permeoselectiva (Gozálvez, 1998).....	26
Figura 5. Tipos de mecanismos de filtración.....	27
Figura 6. Selectividad de los procesos de presión (apuntes asignatura IPROM).....	29
Figura 7. Representación de un módulo de membrana en espiral (Guizard.C 1999).....	32
Figura 10. Esquema de la planta piloto de NF	41
Figura 11. Evolución de Jv con el tiempo para cada presión en el ensayo de permeabilidad	45
Figura 12. Evolución de Jv con la presión transmembranal en el ensayo de permeabilidad	47
Figura 13. Evolución de Jv con la concentración en nitratos en el alimento	48
Figura 14. Línea de calibrado para el conductímetro 1	49
Figura 15. Línea de calibrado para el conductímetro 2	49
Figura 16. Evolución de concentración de permeado de los tres primeros ensayos (35, 60 y 100 ppm).....	50
Figura 17. Evolución valores de concentración de permeado para los ensayos a 190 y 250 ppm	51
Figura 18. Evolución de la concentración de nitratos en el permeado durante cada ensayo	52
Figura 19. Evolución del índice de rechazo con la concentración de nitratos en el alimento	53
Figura 20. Evolución de la concentración de permeado con la concentración de nitratos.	54
Figura 21. Esquema de las dimensiones del módulo de membrana	55
Figura 22. Ajuste de la ecuación del flux volumétrico del modelo disolución-difusión	59
Figura 23. Ajuste de la ecuación del flux volumétrico (sin 7,5)	60
Figura 24. Ajuste de la ecuación del flux de soluto del modelo de disolución-difusión	61
Figura 25. Ajuste de la ecuación del flux de soluto del modelo de Kedem-Spiegler.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites legales para nitratos en España.....	17
Tabla 2. Procesos de membrana clasificados según la fuerza impulsora y el estado de las fases intervinientes.	28
Tabla 3. Clasificación de los modelos de transporte a través de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa	36
Tabla 4. Características principales de la membrana de NF empleada	43
Tabla 5. Resultados de Jv para cada presión en el ensayo de permeabilidad	45
Tabla 6. Valores de flux estacionario y corregido para cada presión del ensayo de permeabilidad	46
Tabla 7. Valores de flux estacionario y corregido para cada concentración de nitratos ensayada	48
Tabla 8. Valores concentraciones de nitratos de permeado para los ensayos a 35, 60 y 100 ppm	50
Tabla 9. Valores concentraciones de permeado para los ensayos a 190 y 250 ppm	51
Tabla 10. Valores estacionarios de concentraciones en las tres corrientes en el ensayo de nitratos y de índices de rechazo	52
Tabla 11. Valores de J_s y concentraciones en los ensayos con nitratos	60
Tabla 12. Valores para el ajuste de la ecuación del flux de soluto en el modelo de Kedem.....	62
Tabla 13. Resultados de la validación del modelo de disolución-difusión	63

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso de inestimable valor, imprescindible para todos los seres vivos. Constituye el 55 % del peso de una persona, y la pérdida de agua en las células produce deshidratación, que en casos graves puede llegar a ocasionar un fallo cardiovascular, e incluso la muerte. El agua también forma parte de muchas de las actividades que los humanos desarrollamos, como la agricultura, la ganadería, los procesos industriales y la obtención de energía.

Se puede pensar que el agua es un recurso abundante pues la utilizamos en innumerables ocasiones a lo largo del día, para nuestro aseo personal o para saciar nuestra sed. Si se mira un mapamundi, se puede observar que las dos terceras partes del planeta están cubiertas por agua. Sin embargo, no toda esa agua es apta para el consumo humano, y no toda la población del mundo, como sucede con otros muchos recursos, tiene las mismas posibilidades de acceso a este preciado elemento, lo que impide el desarrollo de muchas zonas del planeta. Si el agua se extendiera en la superficie de la Tierra, formaría una capa de unos 3.000 metros de profundidad. Pero esta distribución es diferente si el agua es de origen salado o dulce. De esta forma, el 97,5 % del agua se encuentra en mares y océanos en forma salada, lo que la hace inútil para la alimentación, la agricultura y la mayor parte de los usos industriales. El 2,5% del agua restante es dulce, pero casi toda ella está en los hielos de polos o glaciares, en depósitos subterráneos o en otros lugares de difícil utilización. Por todo esto, sólo un 0,26% de la masa total de agua del planeta es fácilmente aprovechable para los usos humanos.

Cerca de 2.000 millones de personas, aproximadamente una tercera parte de la población mundial, dependen del aprovisionamiento de aguas subterráneas y extraen cerca del 20 por ciento del agua total del planeta (entre 600 y 700 km³) por año, del cual gran parte proviene de acuíferos superficiales (Trejo Isidoro, E. 2013).

Muchos habitantes de zonas rurales dependen completamente de las aguas subterráneas. En general, los recursos hídricos subterráneos son vulnerables a diversas amenazas, como el abuso y la contaminación. Toda esta falta de recursos se incrementará con el paso del tiempo. Actualmente 1.200 millones de personas viven en países que padecen escasez de agua. En el año 2025, cuando la población haya crecido en unos 3.000 millones de habitantes, se estima que esta cifra puede llegar a 3.400 millones, más de la mitad de la población mundial actual (Trejo Isidoro, E. 2013).

La población de Oriente Medio, África del sur y el oeste de Asia será especialmente vulnerable, ya que deberá hacer frente a sequías mortales y lluvias torrenciales cada vez con mayor asiduidad debido al cambio climático, que conllevará unos cambios a los que, sin embargo, los países desarrollados podrán hacer frente.

En la mayoría de las regiones, el problema no es la falta de agua, sino la mala gestión y distribución de los recursos hídricos, y los métodos y sistemas que la malgastan, pero también hay un problema importante en la protección insuficiente de los acuíferos contra los vertidos realizados por seres humanos, y contra la contaminación proveniente de la intensificación de los cultivos agrícolas como consecuencia de la utilización intensiva de fertilizantes. Este último caso, es la fuente principal de la contaminación por nitratos, que es el objeto de estudio de la presente Tesis Final de Máster.

1.2. OBJETIVOS

1. 2. 1. Objetivo General

Estudiar los fundamentos, aplicación y la viabilidad del proceso de membrana de Nanofiltración (NF) para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas.

1.2.2. Objetivos Específicos

El objetivo general puede subdividirse en los siguientes objetivos más específicos:

- Considerar los diferentes métodos para el tratamiento de agua y sus características.
- Analizar las ventajas de la aplicación de la Nanofiltración (NF), en el tratamiento de agua con nitratos.
- Desarrollo del procedimiento experimental para realizar ensayos en laboratorio de eliminación de nitratos en agua.
- Determinar la viabilidad técnica de la membrana de nanofiltración ensayada para eliminar nitratos.
- Ajustar los resultados experimentales a los modelos de disolución-difusión y de Kedem-Spiegler.
- Análisis de la capacidad de predicción de los modelos ajustados.
- Estudio de las posibilidades de aplicación en la República del Congo

1.3. JUSTIFICACIÓN

El propósito de esta Tesis Final de Máster es la eliminación de nitratos en el agua subterránea de la ciudad de Brazzaville (República del Congo) y las zonas rurales colindantes mediante un proceso de nanofiltración. El estudio se justifica por la importancia de la implementación de una metodología adecuada y viable, tanto técnica como económicamente, considerando todos los aspectos a implementar en el tratamiento del agua, centrándose en la mejora de la calidad de la misma.

Por otra parte, el trabajo supone el afianzamiento y la aplicación de las asignaturas de membranas cursadas en el Master en Seguridad Industrial y Medio Ambiente para entender las alternativas de tratamiento de agua y seleccionar el método más adecuado para la eliminación de nitratos de aguas subterráneas.

El conocimiento y experimentación de este proceso de tratamiento, en caso de poder aplicarse en el Congo, ayudará al bienestar de la población ya que el agua es el fundamento de la vida: un recurso crucial para la humanidad y para el resto de los seres vivos.

La posible aplicación de este proceso de tratamiento ayudará también al gobierno a solucionar los problemas de nitratos en la ciudad Brazzaville y las zonas rurales. Por todo ello, se considera justificada la ejecución de este Trabajo Final de Máster.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. LOCALIZACIÓN DEL PROBLEMA

En este apartado se describe la ubicación geográfica de las zonas contaminadas por nitratos.

La República del Congo, también conocida como Congo - Brazzaville, es un país de África central situado a ambos lados de la línea del Ecuador, con una superficie de 342.000 km² y una población de cerca de 4 millones de personas. Más del 65 % vive en zonas urbanas (Brazzaville y Pointe - Noire , en particular). Los países limítrofes son la República Centroafricana y la República de Camerún al norte, la República Democrática del Congo al sur y al este, la República de Angola (enclave de Cabinda) al sur, y la República de Gabón al oeste. La República del Congo tiene una costa de 170 km en el océano Atlántico.

Brazzaville es la capital política y administrativa de la República del Congo. Se encuentra en las orillas del río Congo, frente a Kinshasa, capital de la República Democrática del Congo y tiene 1.373.382 habitantes (datos de 2013).

Como muestra la Figura 1, la República del Congo cuenta con abundantes recursos hídricos. Con un potencial de 88.196 m³ por año y per cápita, el país se encuentra entre los países cuyos recursos hídricos son “ abundantes”. Los recursos hídricos consisten en aguas superficiales y subterráneas. Las aguas superficiales se drenan principalmente por la cuenca del Congo y la cuenca Kouilou - Niari . La cuenca del Congo tiene una superficie de 230.000 km² del país y su principal colector es el río Congo, el segundo río más grande en el mundo por su velocidad después del río Amazonas. A pesar de sus abundantes recursos de agua, el potencial del país se aprovecha solamente hasta un 13% . Mientras que el 60 % de África subsahariana se abastecía de agua potable en 2008, la República del Congo está por debajo de este promedio, sólo el 47 % de la población tenía acceso al agua potable en el año 2005 en las áreas urbanas y el 16% en las zonas rurales, en el año 2010. El país se enfrenta a una escasa capacidad de producción, una obsolescencia y un bajo mantenimiento de las instalaciones de producción y distribución de agua.

Durante el proceso de perforación de pozos en Congo, en acuíferos freáticos con fines de suministro a población se ha detectado contaminación de las aguas subterráneas por nitratos y nitritos en los análisis químicos realizados a las muestras de agua de los acuíferos.

En ocasiones la contaminación se explica por presencia de fuentes contaminantes en las cercanías de los pozos, sin embargo, en muchos casos no existen fuentes contaminantes de origen antrópico, por lo que éstas deben ser naturales y son desconocidas. (Ofouémé, 2010).

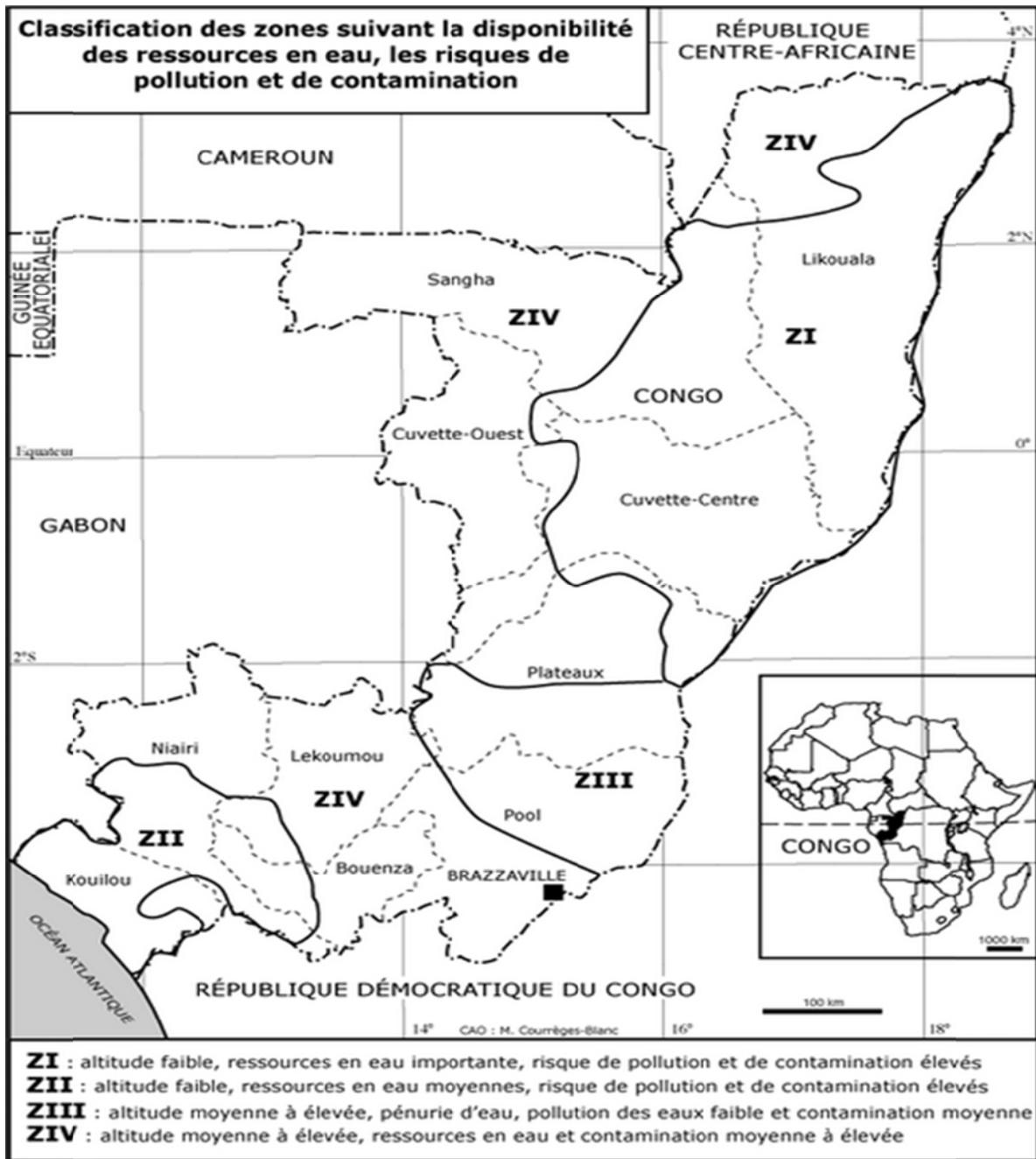


Figura 1. Clasificación de las zonas de la República del Congo de acuerdo a la disponibilidad de recursos hídricos, el riesgo de contaminación y la contaminación.

2.2. EL PROBLEMA DE LOS NITRATOS

2.2.1. Los Nitratos: Definición y Origen

Nitratos y nitritos son compuestos iónicos que se encuentran en la naturaleza, formando parte del ciclo del nitrógeno. El nitrato (NO_3^-) es la forma estable de las estructuras oxidadas del nitrógeno, y a pesar de su baja reactividad química puede ser reducido por acción microbiológica. Por lo tanto, los nitratos (NO_3^-) son aniones que contienen nitrógeno (N) y oxígeno (O), que se pueden unir a compuestos orgánicos e inorgánicos formando sales u otros compuestos. El nitrito (NO_2^-), es oxidado con facilidad por procesos químicos o biológicos a nitrato, o bien reducido originando diversos compuestos. (Vázquez-Taset, 2006).

a). Fuentes principales de nitratos

Se pueden encontrar dos fuentes principales de nitratos:

- Fuente naturales

En la atmósfera, la formación de compuestos nitrogenados tiene lugar como consecuencia de la combinación de nitrógeno y oxígeno molecular a altas temperaturas, producida por fenómenos naturales como las descargas eléctricas durante las tormentas o la actividad volcánica, o bien producida por combustiones de vehículos y procesos industriales. Los óxidos de nitrógeno así formados se oxidan dando lugar a nitratos.

Por otra parte, los vegetales son la fuente natural de nitratos más importante, se pueden generar a partir de la descomposición natural de proteínas de plantas o animales por medio de microorganismos que dan lugar al catión amonio (NH_4^+) el cual se oxida a nitritos y éstos a nitratos. Algunos vegetales, fundamentalmente los de hoja, tienen gran capacidad de acumulación de nitratos. En función del tipo de vegetal, la cantidad de nitratos suele oscilar entre 200 y 20.500 mg de nitratos/kg de vegetal. Los principales vegetales que pueden contener nitratos son: acelgas, espinacas, puerros, zanahorias, calabacín, berza, judía verdes, brócoli, coliflor, patatas, lechuga y otros.

- Fuentes artificiales

Las fuentes artificiales de nitratos son los compuestos químicos presentes en:

- los fertilizantes utilizados en la agricultura (abonos nitrogenados tipo nitrato potásico o nitrato amónico).

- estiércol y purines derivados de las actividades ganaderas,- los desechos orgánicos de origen urbano o industrial. En el caso de la industria, cabe señalar que los nitratos son usados como conservantes desde hace muchos años en la elaboración de embutidos y otros productos cárnicos, conservación de algunos pescados y productos de queso. (Vázquez-Taset, 2006).

2.3. PROCESOS DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua a lo largo de su ciclo natural va adquiriendo una serie de sustancias, ya sea en su contacto con el aire o con el suelo. Así por ejemplo, en el agua de lluvia se encuentran muchas sales disueltas: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , además de gases disueltos: CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 etc.

Según la Ley de Aguas la contaminación del agua se define como “la acción y efecto de introducir materias o formas de energía o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con sus usos posteriores o con su función ecológica”.

Existen dos tipos de contaminación: la contaminación natural y la contaminación artificial:

La contaminación natural es el resultado del equilibrio dinámico de la tierra, de la actividad geofísica y de las fases del ciclo natural del agua.

La contaminación artificial (antropogénica) es el resultado de la actividad humana, que genera sustancias ajenas a la composición natural del agua o modifica las concentraciones de las ya existentes.

No sólo son procesos contaminantes o degradantes del recurso agua los que afectan a su calidad haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, sino también aquellos que producen una alteración del receptor hídrico, afectando a su cantidad o caudal disponible en un determinado lugar y tiempo. En general, y dado que la palabra contaminación suele ir asociada a la artificial, si dejaremos a un lado la natural, más aceptada, y entenderemos por procesos contaminantes los provocados o derivados por la acción del hombre. (Ceballos & Ávila, 2004).

Desde el punto de vista de los orígenes de la contaminación artificial, se pueden distinguir los siguientes tipos:

1) Contaminación de origen urbano

La contaminación de las aguas debida a actividades urbanas, es consecuencia de la inadecuada eliminación y ubicación de los residuos, junto a las aguas residuales urbanas procedentes de usos domésticos (limpieza y cocina) y sanitarios, así como de la limpieza de calles. Las aguas residuales urbanas contienen fundamentalmente contaminantes orgánicos procedentes de vertidos de residuos sólidos, efluentes líquidos domésticos, lavado viario, fugas de colectores y alcantarillas, fosas sépticas, así como papeles, detergentes, aceites, restos de plásticos, etc. También bacterias, virus y otros microorganismos acompañando a algunos de los anteriores (Vázquez-Taset, 2006).

2) Contaminación de origen industrial

La contaminación del agua por actividades industriales es la más diversa, compleja y en muchos casos la más difícil de eliminar. El agua es un elemento fundamental en las actividades industriales, como vehículo energético, de transporte, disolvente, en operaciones de lavado, base para reacciones, intercambiadores de calor, etc. y, fundamentalmente, como materia prima; al mismo tiempo es, quizás, la actividad más contaminante de las aguas. Los vertidos industriales se caracterizan por contener:

- Materia en suspensión.
- Materia orgánica disuelta o en suspensión.
- pH generalmente ácido.
- Elementos tóxicos disueltos.
- Temperaturas superiores a las del medio receptor.
- Aceites y grasas.

3) Contaminación de origen agrícola

La contaminación de las aguas por prácticas agrícolas es debida fundamentalmente a la utilización de fertilizantes y biocidas en exceso, así como a la presencia de alpechín y otros residuos agrícolas. Los fertilizantes son ricos en compuestos nitrogenados y fosforados, siendo lavados y arrastrados de la superficie por lluvias y escorrentías, que los conducen a cauces de ríos y de ahí a lagos o embalses favoreciendo su eutrofización. Por otra parte, muchos de los biocidas utilizados en la agricultura presentan una alta toxicidad y persistencia, con alta capacidad de acumulación en los organismos vivos.

En general la contaminación se produce en aguas continentales. La degradación de la calidad del agua de los ríos y lagos ha sido evidente desde hace tiempo, y su resolución se ha fundamentado principalmente en la implementación de una legislación que controle o evite la emisión de contaminantes. Por lo general, la contaminación de las aguas subterráneas carece de un diagnóstico previo, debido a que las heterogeneidades inherentes al sistema superficial son difíciles de detectar y por lo común sólo se conoce la contaminación cuando afecta a los sistemas de abastecimiento de agua.

Los procesos contaminantes, independientemente de su origen, se encuentran afectados, en cantidad e importancia, por las características del medio receptor, los usos del agua y calidades exigidas a la misma, aportes hídricos indirectos en relación a las características de la zona y otros factores que afecten a la dispersión de los contaminantes. Sin embargo, los productos de cada una de estas fuentes de contaminación guardan cierta semejanza entre sí. Así por ejemplo, la contaminación urbana se manifiesta por el aumento de la salinidad en el agua, adición de materia orgánica (que se puede manifestar como NH_4^+ , NO_3^- , y NO_2^-) y posible contaminación biológica, mientras que la contaminación de origen agrícola, se manifiesta por fuertes incrementos de compuestos nitrogenados, la presencia de organoclorados y otros compuestos orgánicos en las aguas.

2.4. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR NITRATOS

La contaminación de las aguas por nitratos constituye uno de los principales problemas de la contaminación de las aguas, siendo el origen de la existencia de acuíferos actualmente afectados la persistente y creciente acción, entre otros factores, de diversas fuentes, tanto puntuales (actividades industriales y urbanas: vertidos líquidos y lixiviados de residuos sólidos), como difusas (sector agrícola). De estas fuentes pueden destacarse:

- El nitrógeno de origen atmosférico, especialmente importante en áreas industriales. Los vertidos inadecuados de las actividades industriales o el almacenamiento de materias primas sin el debido control.
- Los vertidos a cauces superficiales o directamente al suelo, de efluentes urbanos con o sin tratamiento previo.
- La inadecuada gestión de lixiviados procedentes de vertederos de residuos sólidos urbanos.
- El excedente de nitrógeno procedente de fertilizantes no asimilados por los cultivos y lixiviados al acuífero a través de la zona no saturada. Los efluentes originados en las explotaciones ganaderas intensivas, por acumulación e incorrecta eliminación de los mismos (Arce Martínez, A. 1994).

De entre todas las actividades o instalaciones potencialmente contaminantes por compuestos de nitrógeno, son las prácticas agrarias (abonado, riego y residuos

ganaderos), por su amplitud y volúmenes de aplicación, el factor principal de alteración de la calidad de las aguas subterráneas, aunque sin olvidar que las fuentes puntuales de contaminación pueden repercutir, de forma intensa y localizada, sobre áreas concretas.

El ciclo de nitrógeno en los suelos agrícolas, comprende un conjunto de transformaciones y procesos de transporte en el suelo que, unido al conjunto de variables que introducen, las actividades desarrolladas en la superficie del terreno, la naturaleza de la zona no saturada, espesor, tipo de riego, etc., van a condicionar la incorporación de compuestos de nitrógeno en mayor o menor volumen al flujo subterráneo. (Arce Martínez, A. 1994)

Como muestra la Figura 2 en los suelos, los fertilizantes y vertidos residuales conteniendo nitrógeno orgánico son descompuestos para dar en un primer paso amonio (NH_4^+), que a continuación es oxidado a nitrito y a nitrato. Parte de este nitrato es absorbido por las plantas, que lo emplean en la síntesis de proteínas vegetales, pudiendo el resto pasar a las aguas subterráneas.

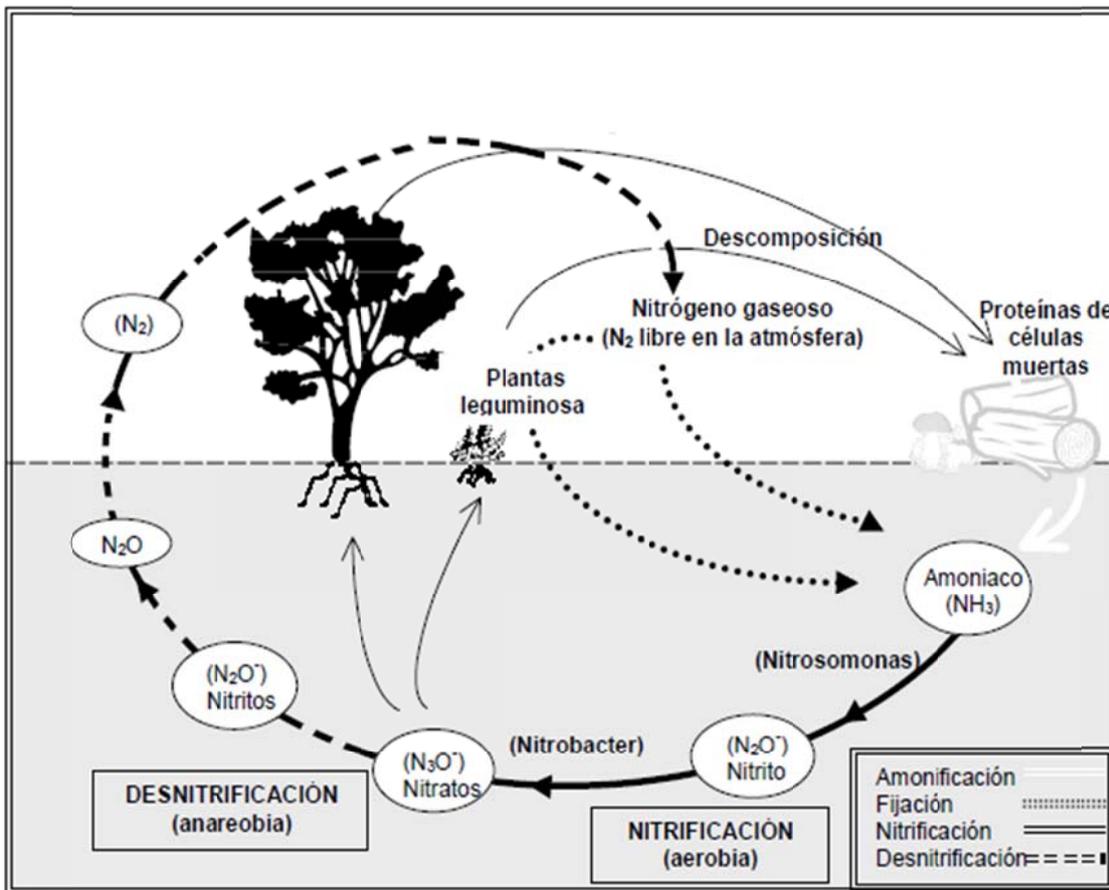


Figura 2. Ciclo del nitrógeno en la naturaleza (Antón, A., & Lizaso, J. 2003).

En el esquema de la Figura 2, se muestran algunos de los principales procesos que tienen lugar en el ciclo del nitrógeno y que se describen a continuación : (Antón, A., & Lizaso, J. 2003).

- Mineralización, transformación del nitrógeno orgánico del suelo en amonio debido a la acción de los microorganismos. La inmovilización es el proceso contrario. El balance entre ambos se denomina mineralización neta.
- Volatilización, emisión de amoníaco gaseoso desde el suelo a la atmósfera. Si los estiércoles no se incorporan al suelo, pierden una parte importante de nitrógeno que contienen en forma amónica.
- Nitrificación, transformación del amonio en nitrito y posteriormente en nitrato debido a la acción de las bacterias aeróbicas del suelo.
- Desnitrificación, conversión del nitrato en nitrógeno gaseoso, o en óxidos de nitrógeno.
- Deposición atmosférica, nitrógeno que en distintas formas contienen las precipitaciones procedentes de la lluvia.
- Lixiviación, arrastre del nitrato no aprovechado por debajo de la zona radicular a través de la lluvia o riego, produciendo la contaminación de las aguas subterráneas.

Enunciados los principales procesos constituyentes del ciclo del nitrógeno en los suelos agrícolas (Ramos y Ocio, 1992) se pasa a analizar la problemática que las elevadas concentraciones de nitratos suponen para las aguas subterráneas. La consideración, muy generalizada en la literatura científica, de que las prácticas agrarias son las principales responsables de la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas, se sustenta, entre otros argumentos, en la relación existente entre el incremento del contenido en nitratos, con el uso del suelo para el desarrollo agrícola, la evolución en los últimos años del consumo de fertilizantes y los cambios en el sistema de producción ganadera.

La lixiviación de suelos agrícolas fertilizados con abonos inorgánicos, la eliminación o aplicación de los residuos ganaderos y el sostenido aumento en el uso de los plaguicidas es en el contexto general de la contaminación de las aguas subterráneas, uno de los capítulos de mayor interés en razón del importante número de abastecimientos afectados, que es preciso controlar, a fin de evitar el progresivo deterioro de tan valioso recurso. Aquellos fertilizantes que se presentan en forma de nitratos, de elevada movilidad, son fácilmente arrastrados por el agua de infiltración procedente de la lluvia, riego o de ambos, frente a los amoniacales que presentan una baja movilidad (Ramos, 1996).

El paso de la urea y de los compuestos amoniacales a la forma más estable de nitrógeno, los nitratos, se realiza con rapidez, siempre que se den las condiciones de temperatura y humedad adecuadas, lo que aumentará el riesgo de contaminación. Los abonos orgánicos, en los que el nitrógeno se presenta en forma orgánica (no asimilable por las plantas pero que se transforma en mineral por la acción de los microorganismos del suelo) y mineral, se han aplicado habitualmente como abono en las áreas de cultivo, disminuyendo claramente su aplicación con la aparición de los fertilizantes sintéticos y por la especialización de la actividad agraria.

La aplicación de fertilización nitrogenada puede ocasionar problemas, cuando la cantidad de nitrógeno aplicado excede de la dosis crítica adecuada para cada tipo de cultivo, al aumentar rápidamente la lixiviación de nitratos y, por tanto, el riesgo de incorporación a las aguas subterráneas, mientras que la producción apenas se incrementa.

2.5. EFECTOS DE LOS NITRATOS EN LA SALUD

El nitrato debe ser controlado en el agua potable principalmente porque niveles excesivos pueden provocar metahemoglobinemia, o “la enfermedad de los bebés azules”. Diversos estudios han puesto de manifiesto que la ingestión de altas dosis de NO_3^- puede producir dicha enfermedad, causada por el exceso de nitratos especialmente en los niños menores de seis meses. La metahemoglobinemia es una enfermedad clínica que surge de la excesiva conversión de hemoglobina a metahemoglobina que es incapaz de enlazar y transportar oxígeno. La metahemoglobina se forma cuando la molécula de hemoglobina se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} . La metahemoglobina aparece cuando la hemoglobina es oxidada a una tasa superior a la capacidad enzimática normal para reducir la hemoglobina. (Larios Ortiz, 2009).

El nitrato reduce la capacidad de los glóbulos rojos para llevar oxígeno. En la mayoría de los adultos y niños, estos glóbulos rojos se normalizan rápidamente. Sin embargo, en los lactantes, los glóbulos rojos pueden demorar más tiempo para normalizarse. Los lactantes que beben agua con altos niveles de nitrato (o comen alimentos hechos con agua contaminada con nitrato) pueden desarrollar la metahemoglobinemia.

Los bebés, especialmente menores de seis meses, corren un mayor riesgo de desarrollar metahemoglobinemia debido a que tienen relativamente poca acidez en sus estómagos comparados con los estómagos de los adultos. Esto permite que crezcan las bacterias que pueden transformar rápidamente los nitratos en nitritos, que son los que causan la metahemoglobinemia.

Esta enfermedad se conoce como Síndrome del Niño Azul, porque la deficiencia de oxígeno causa que la piel del bebé se vuelva de un color azulado, particularmente alrededor de los ojos y la boca. Si no se atiende al bebé a tiempo, esta enfermedad puede causarle la muerte (Larios Ortiz, 2009).

Otro tipo de población especialmente sensible a la cantidad de nitratos en el agua de consumo, son las mujeres embarazadas. Durante el embarazo, es común que los niveles de metahemoglobina suban del nivel normal (de 0,5% a 2,5%) hasta un 10% en la semana número 30 del embarazo. Los niveles de metahemoglobina vuelven a bajar a su nivel normal después del parto. Por lo tanto, las mujeres embarazadas son particularmente susceptibles a la metahemoglobinemia, y deben asegurarse que los nitratos/nitritos en el agua de consumo se encuentren a niveles que no presenten riesgo. Respecto a la exposición del feto a los nitratos, no existe evidencia que indique que las cantidades de nitratos presentes en el cuerpo de una mujer embarazada puedan transferirse a su feto. Aunque la madre pueda padecer metahemoglobinemia, su feto no necesariamente será afectado. No se han realizado muchos estudios relacionados a los efectos de nitratos/nitritos sobre el embarazo o el desarrollo normal del feto. En algunos estudios realizados en animales con niveles elevados de nitratos/ nitritos, se encontraron efectos adversos en sus sistemas de reproducción y su desarrollo. Asimismo, hay poca indicación que los niños que amamantan puedan desarrollar metahemoglobinemia por la exposición de nitratos/nitritos a través de la leche materna (Larios Ortiz, 2009).

En el caso de los adultos, aunque las células rojas vuelven rápidamente a la normalidad, las condiciones de salud de algunas personas las hacen más susceptibles a los problemas de salud por consumo excesivo de nitratos. Las personas con las siguientes condiciones de salud no deberían beber agua con más de 10 mg/L de nitrato:

- Las personas que no tienen suficientes ácidos estomacales.
- Las personas con pérdida hereditaria de la enzima que convierte los glóbulos rojos afectados en células normales (metahemoglobina).
- Las mujeres embarazadas o que están tratando de quedar embarazadas, ya que un alto contenido de nitratos puede incrementar el riesgo de aborto espontáneo o ciertos defectos de nacimiento.

En estudios realizados en humanos y animales, no existe evidencia que los nitratos/nitritos causen cáncer. Algunos estudios han mostrado que la falta de fibra en la dieta o el hecho de incluir alimentos con niveles elevados de nitratos/nitritos (como carnes ahumadas) pueden aumentar el riesgo de padecer cáncer estomacal. Sin embargo, los estudios no han relacionado los niveles elevados de nitratos/nitritos en el agua con el cáncer de estómago (Larios Ortiz, 2009).

2.6. LEGISLACIÓN RELATIVA A LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE CONSUMO

2.6.1. Legislación en España

Entre las fuentes que contribuyen a la contaminación de las aguas, la más importante actualmente es la aplicación excesiva o inadecuada de los fertilizantes nitrogenados en la agricultura. El uso de fertilizantes nitrogenados por parte de los agricultores mejora notablemente el rendimiento de la producción agrícola, sin embargo, el uso excesivo o inadecuado puede provocar importantes perjuicios ambientales.

La contaminación de las aguas causada, en determinadas circunstancias, por la producción agrícola intensiva es un fenómeno cada vez más acusado que se manifiesta especialmente en un aumento de la concentración de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas, así como la eutrofización de los embalses, estuarios y aguas litorales. Para paliar este problema existen leyes sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos.

En España la regulación de esta cuestión está contenida en el RD 261/1996, de 16 de febrero, que establece medidas para la protección contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. Esta norma traspone la Directiva 91/676/CEE (LA LEY 4759/1991) del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura (en adelante, Directiva de Nitratos).

El RD 261/1996 consta de un total de diez artículos. Se presenta a continuación el artículo de la ley que tiene relación con este trabajo de TFM y la normativa de agua potable.

“Artículo 3. Aguas afectadas por la contaminación por nitratos.

1. El Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, en el caso de aguas continentales de cuencas hidrográficas que excedan del ámbito territorial de una Comunidad Autónoma, y los órganos competentes de las Comunidades Autónomas, en el resto de los casos, determinarán las masas de agua que se encuentran afectadas por la contaminación, o en riesgo de estarlo, por aportación de nitratos de origen agrario.
2. Dicha determinación se efectuará sobre aquellas masas de agua que se encuentren en las circunstancias que se indican a continuación:

a) Aguas superficiales que presenten, o puedan llegar a presentar si no se actúa de conformidad con lo establecido en el artículo 6 de la presente disposición, una concentración de nitratos superior a los límites fijados en el anexo número 1 del Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica, aprobado por Real Decreto 927/1988, modificado por el Real Decreto 1541/1994, de 8 de julio.

b) Aguas subterráneas cuya concentración de nitratos sea superior a 50 mg/l. o pueda llegar a superar este límite si no se actúa de conformidad con el artículo 6.

c) Embalses, lagos naturales, charcas, estuarios y aguas litorales que se encuentren en estado eutrófico o puedan eutrofizarse en un futuro próximo si no se actúa de conformidad al artículo 6.

3. Al valorar las situaciones indicadas en el apartado anterior también deberán tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

a) Características limnológicas de los ecosistemas acuáticos y factores ambientales de las cuencas alimentadoras y, en especial, las emisiones puntuales de nitrógeno, tales como vertidos de aguas residuales y su contribución al contenido de nitratos en las aguas.

b) Conocimiento científico actual sobre el comportamiento de los compuestos nitrogenados en los medios acuático, atmosférico, edáfico y litológico.

c) Conocimientos actuales sobre las posibles repercusiones de las medidas previstas en el artículo 6 de este Real Decreto.

4. Cuando la determinación de las aguas afectadas por la contaminación haya sido llevada a cabo por el Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, éste lo pondrá en conocimiento de los órganos competentes de las Comunidades Autónomas territorialmente afectadas, a efectos de la declaración de zonas vulnerables y la consiguiente elaboración de los programas de actuación, de acuerdo con lo establecido en los artículos 4 y 6.”

2.6.2. Normativa de Regulación del Contenido de Nitrato en el Agua de Consumo

En las aguas de consumo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) señaló como valor máximo orientativo la cantidad de 50 mg/L de “ión nitrato”. Este límite se estableció para prevenir el principal problema tóxico de los nitratos/nitritos que se produce en los niños menores de cuatro meses.

El Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. El límite máximo permitido de presencia de nitratos en las aguas de consumo es de 50 mg/L para los nitratos. Por encima de estos niveles el agua no es apta para consumo humano.

Sin embargo, el nivel orientador de calidad establecido por la OMS es de 25 mg/L. La mayoría de las aguas envasadas tienen menos de 15 mg/L y ninguna supera los 30mg/L.

En la Tabla 1 se muestran los niveles límite para nitratos comentados.

Tabla 1. Límites legales para nitratos en España

Entidad	Valor límite
UE	50mg/L
OMS	25mg/L(valor de calidad)

2.6.3. Legislación en la República del Congo

En República del Congo, los recursos naturales son propiedad del estado, de acuerdo con el preámbulo de la Constitución de 20 de enero de 2002. En virtud del Artículo 5 de la Ley N°. 9-2004 de 26 de marzo de 2004 Código área del Estado (Código de Aguas), las aguas son parte del dominio público.

En virtud del Artículo 2 del Código de Aguas el objeto de la política nacional de agua consiste en asegurar el uso racional de los recursos hídricos para satisfacer las necesidades de agua de usuarios en todo el territorio de la República, en términos de cantidad y precios satisfactorios; para prevenir los efectos dañinos de agua; para luchar contra la contaminación del agua. El Código de Aguas, por lo tanto, cubre principalmente el régimen jurídico del agua en las zonas urbanas y rurales, y el agua potable como un factor de riesgo.

A través del concepto de la política del agua, el Código de Aguas también cubre otros usos del agua, en función de la normativa. De este modo, la normativa sobre navegación por las aguas está desarrollada por el Ministerio de Agua, Forestal y Medioambiente a través de un concierto sobre agua con los Ministerios de Transportes y Ordenación del Territorio; las regulaciones sobre el uso del agua para fines agrícolas y para consumo del ganado ha sido preparado por el Ministerio de Agua, Forestal y Medioambiente a través de un concierto con los Ministerios de Agricultura y Ganadería; la normativa relativa a la conservación del agua para el desarrollo de los recursos pesqueros ha sido desarrollada por el Ministerio de Agua, Forestal y Medioambiente a través de un concierto con los Ministerios responsables de la Pesca y la Ordenación del Territorio.

Las regulaciones sobre el uso de agua con fines energéticos es competencia del Ministerio de Agua, Forestal y Medioambiente con los Ministerios del Agua, de la Electricidad y de la Tierra.

Por último, el marco jurídico específico para el sub-sector de saneamiento no se especifica en el Código de Aguas y no se aborda tampoco la concentración límite de nitratos. La República del Congo está planeando adoptar un código de saneamiento que deberá cubrir la gestión de las aguas residuales (aguas residuales domésticas, industriales, hoteles y hospitales), así como la de las aguas pluviales y los residuos sólidos (basura), donde deberá figurar la prevención de la contaminación de nitratos de las aguas subterráneas.

2.7. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACION DE NITRATOS

2.7.1. Tratamientos para la Potabilización del Agua

Para potabilizar el agua, se puede someter a diferentes tratamientos para eliminar sus impurezas químicas y microbiológicas. Se pueden utilizar diferentes métodos, o una combinación de ellos, para producir un agua de calidad adecuada a su uso final

A continuación se describen brevemente los tratamientos más habituales para el tratamiento del agua con el fin de potabilizarla.

a) Filtración

Los sistemas de filtración tratan el agua a través de lechos de materiales granulares (por ejemplo arena, cartuchos, mangas, filtros de carbón activado, etc.), que permiten el paso del líquido pero no el de las partículas sólidas, las cuales quedan retenidas en el medio filtrante (Lapeña, 1989).

b) Filtración por membranas

El proceso de filtración por membranas consiste en separar el agua alimento en dos flujos: agua permeada o filtrada, y un rechazo que contiene las especies concentradas que se han eliminado del flujo de agua de alimentación. Las membranas están ubicadas dentro de un contenedor (módulo), del que salen separadamente las dos corrientes mencionadas. En el caso de los procesos de presión, la alimentación al conjunto de contenedores con las membranas se efectúa con una bomba que debe suministrar la presión suficiente para vencer la pérdida de carga de los conjuntos filtrantes y la presión osmótica. La aplicación de un tipo u otro de membrana permite eliminar desde compuestos orgánicos y microorganismos, hasta sales disueltas de distinto tamaño. (Hidritec, 2015).

La diferencia principal entre la filtración convencional y la filtración por membranas radica en el material filtrante empleado (normalmente material particulado en el primer caso, y membranas en el segundo) así como en el tamaño de partículas que se pueden retener y el modo de circulación de las corrientes.

Las principales ventajas de las membranas para el tratamiento de agua es que pueden trabajar en continuo, ahorran energía, son fácilmente escalables y combinables con otros procesos (Hidritec, 2015).

c) Desinfección

La etapa final del proceso de tratamiento de aguas potables siempre es la desinfección. En algunos casos, en las plantas muy sencillas, ésta es la única etapa del proceso. Los métodos de desinfección más aplicados son los siguientes:

- Cloración

Es uno de los métodos de desinfección usado por los proveedores locales para disminuir la contaminación bacteriológica del agua. Requiere un método (filtros de carbón) para eliminar sus residuos porque puede reaccionar con otras sustancias presentes en el agua y formar compuestos tóxicos (trihalometanos). Este método también puede ser usado por los propietarios de pozos de agua particulares.

- Ozonización

La ozonización es uno de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs en su siglas en inglés), que son procesos de oxidación en los cuales se generan radicales hidroxilo en cantidad suficiente como para poder reaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Este proceso puede ser o no catalítico. En el proceso no catalítico se utilizará el medio básico que fomentará la descomposición del ozono, y de este modo la generación de radicales hidroxilo, que además puede ser favorecida por la adición al medio de agua oxigenada. En el caso de los procesos catalíticos hay una relación directa con la descomposición del ozono y la formación de los radicales correspondientes. Dentro de los posibles catalizadores se encuentran óxidos de metales de transición, metales u óxidos soportados, carbón activo y sistemas mesoporosos.

Su principal aplicación es el tratamiento del agua potable gracias a su capacidad desinfectante, y a su actuación como oxidante tanto de sustancias inorgánicas (sulfuros, cationes hierro o manganeso, etc.), como de sustancias orgánicas (compuestos olorosos y con sabor, fenoles, pesticidas, etc.). Elimina bacterias, virus, esporas y quistes de amebas.

- Radiación ultravioleta

A diferencia de los métodos químicos para la desinfección de aguas, la luz UV proporciona una inactivación rápida y eficiente de los microorganismos mediante un proceso físico. Cuando las bacterias, los virus y los protozoos se exponen a las longitudes de onda germicidas de la luz UV, se vuelven incapaces de reproducirse e infectar. No altera la composición del agua, puede ser utilizada en varios puntos del sistema y en los puntos de uso del agua.

Además, es de fácil instalación y mantenimiento. Su desventaja es que sólo controla el número de microorganismos presentes en el agua pero no los elimina completamente.

d) Intercambio iónico

Es una tecnología de desmineralización destinada a varios usos: descalcificación, desnitrificación, deionización, desertización. Dependiendo de la aplicación a la que se destinen existen diferentes tipos de resinas, que son los materiales que producen el intercambio de iones con el agua. Esta tecnología elimina los minerales mediante adsorción o por intercambio iónico en la superficie de un lecho de resinas o material adsorbente. No requiere un elevado gasto de energía. Su principal desventaja es que es necesario regenerar con frecuencia las resinas de intercambio iónico.

Usualmente no se aplica un solo tratamiento para obtener un agua con la calidad deseada. La selección del o los métodos adecuados se debe basar en el conocimiento de la composición de agua que se recibe y la aplicabilidad de cada proceso para la corrección de los problemas presentes.

2.7.2. Alternativas de Tratamiento para Eliminar Nitratos

Los nitratos son iones formados por tres átomos de oxígeno, uno de nitrógeno y con una carga negativa (NO_3^-), no tienen color ni sabor y se encuentran en la naturaleza disueltos en el agua. Su presencia natural en las aguas superficiales o subterráneas es consecuencia del ciclo natural del nitrógeno. Sin embargo, en determinadas zonas ha habido una alteración de este ciclo en el sentido de que se ha producido un aumento en la concentración de nitratos, debido fundamentalmente a un excesivo uso de abonos nitrogenados y a su posterior arrastre por las aguas de lluvia o riego.

Cuando estos compuestos se encuentran en cantidades demasiado altas para que sean absorbidos por las plantas, se infiltran a través del suelo y alcanzan las aguas subterráneas, contaminando pozos y acuíferos. Análogamente, los excrementos procedentes de animales de granjas también aumentan la concentración de nitratos en el suelo, de donde pueden pasar a los acuíferos que hay bajo ellos.

En la actualidad existen varias técnicas para la eliminación de los nitratos en las aguas. Estas se pueden clasificar en dos grupos (ver Figura 3):

- Las **técnicas de separación**, como su nombre indica, pretenden separar los nitratos de la corriente de agua a depurar, concentrándolos en un segundo desecho (la salmuera) que habría que tratar o almacenar en un depósito. Estas técnicas son: la electrodiálisis, la nanofiltración, ósmosis inversa y las resinas de intercambio iónico.

- Las **técnicas de transformación**, que pretenden transformar los nitratos en otros compuestos químicos inocuos por medio de vías biológicas o catalíticas.

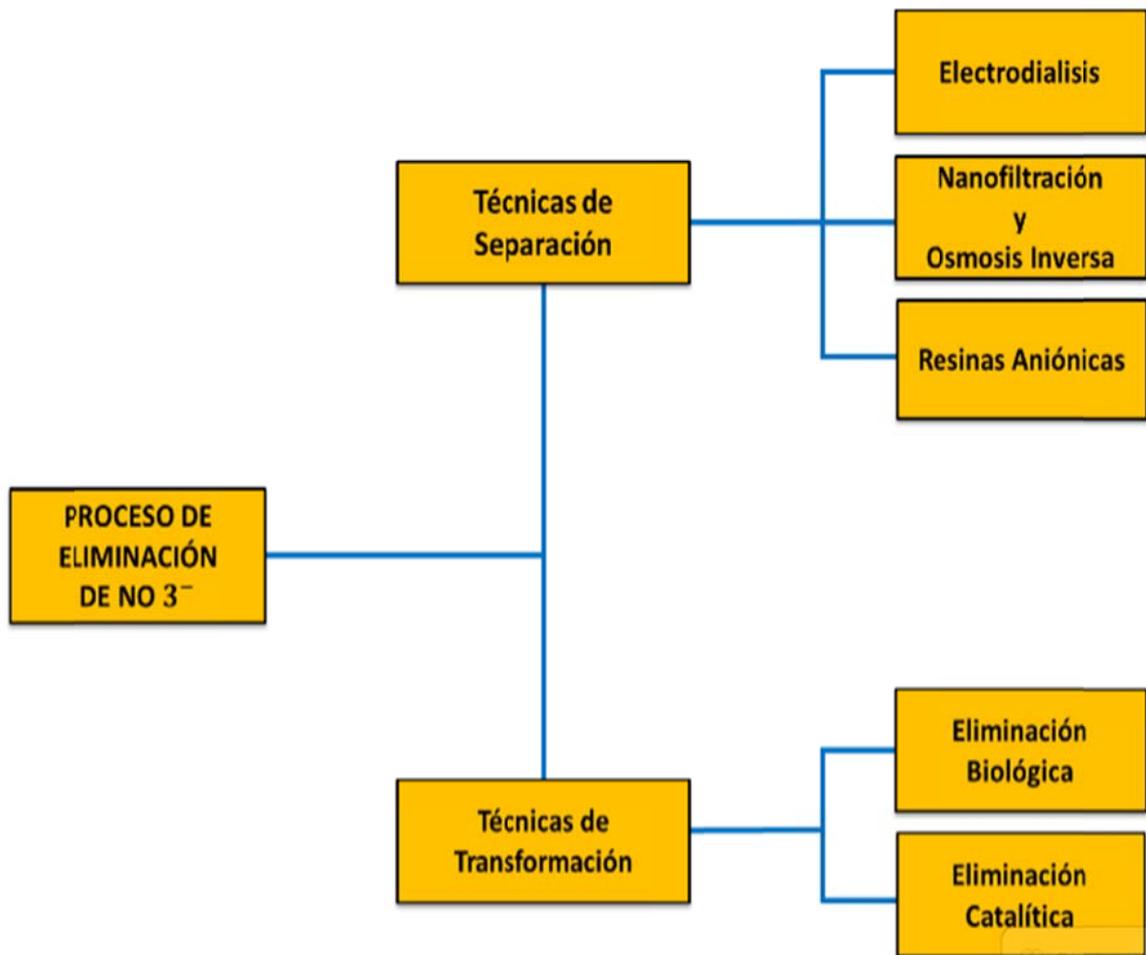


Figura 3. Clasificación de las técnicas de eliminación de nitratos (Palomares, 2010)

Respecto a las técnicas de transformación, los procesos biológicos se suelen utilizar actualmente en el tratamiento de las aguas residuales e industriales y se incorporan a muchas depuradoras, dando resultados muy satisfactorios. No obstante esta tecnología, aunque es adecuada para aguas residuales, no se puede utilizar para potabilizar aguas por la posible contaminación bacteriana del agua tratada y por la presencia de residuos orgánicos tras el tratamiento del agua.

La ósmosis inversa (OI), el intercambio iónico y la electrodiálisis (ED) se consideran las mejores tecnologías disponibles (MTD) para tratar agua contaminada con nitratos. (

El proceso de nanofiltración (NF), que es una alternativa a la OI de menor consumo energético para eliminar sales multivalentes, resulta interesante para el tratamiento de

las aguas subterráneas con contenidos de nitratos, ya que el rechazo de este ion puede ser lo suficientemente alto para conseguir una calidad aceptable para el agua potable.

Como para cualquier proceso de tratamiento de agua, la OI y NF se seleccionan en base a costo y calidad, teniendo el costo una mayor relevancia la mayoría de veces. La OI es capaz de rechazar contaminantes o partículas de diámetros tan pequeños como de $0,0001\mu\text{m}$, mientras que la NF puede rechazar contaminantes tan pequeños como de $0,001\mu\text{m}$. Consecuentemente, estos procesos pueden llevar a la separación de sales, patógenos, turbidez, desinfección, compuestos orgánicos sintéticos (COS), pesticidas y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy en día. (AWWA, 2000). Durante la última década, las membranas de nanofiltración concretamente, han sido evaluadas en las aplicaciones de eliminación de color causado por ácidos húmicos y fúlvicos en aguas superficiales y subterráneas, eliminación de precursores de trihalometanos y eliminación de microcontaminantes orgánicos (Fu et al., 1994)

Diferentes investigadores han estudiado la aplicación de la nanofiltración para eliminar nitratos en agua. A continuación se comentan algunos de los trabajos más destacados:

François García y colaboradores han trabajado sobre la eliminación de iones nitratos en agua potable por nanofiltración (Garcia, François, et al 2006). El objetivo de este estudio era elegir una membrana de nanofiltración que pudiera rechazar los iones de nitrato de manera suficiente para su futura utilización en el tratamiento de agua potable. Se ensayaron cuatro membranas: NF, NF 90, OPMN-P y OPMN-K de nanofiltración con disoluciones simples y complejas. Los experimentos fueron llevados a cabo con diferentes concentraciones de NaNO_3 , con el fin de determinar la tasa de retención de iones nitrato cuando la concentración varía y, por otro lado, se ensayaron disoluciones complejas con aniones y cationes con diferentes valencias, para determinar la tasa de retención de iones nitrato cuando la composición de la disolución es similar a la del agua de consumo. Los resultados obtenidos revelaron que, la retención de nitratos es la menor de todos los iones ensayados. Los mejores resultados se obtuvieron para la membrana NF 90, cuya retención de nitrato fue de aproximadamente 88%, y permanece casi constante, independientemente de la concentración. En cuanto a la disolución compleja, la retención de nitrato se reduce considerablemente en comparación con la retención obtenida con la disolución simple para la misma concentración de iones nitrato.

Schoeman y colaboradores estudiaron también la eliminación de nitratos, pero con ósmosis inversa, en una zona rural en Sudáfrica. Muchas aguas de pozo en Sudáfrica no son aptas para el consumo humano porque los niveles de concentración de nitratos son demasiado elevados.

Los objetivos del estudio fueron demostrar la aplicación del proceso de OI para llevar a cabo la desnitrificación del agua, y capacitar a las personas encargadas de la operación

y el mantenimiento del sistema de OI en una zona rural, evaluando distintas alternativas para la eliminación de la salmuera (rechazo del proceso), y así poder determinar el coste asociado a la operación.

Paugman y colaboradores, con el objetivo de comprender la transferencia del ion nitrato en la NF y la influencia de otros iones en su eliminación, estudiaron la diferencia de retención del NO_3^- en membranas de NF según la variedad de cationes disueltos en el agua. A partir de sus experimentos, pudieron afirmar que la eliminación de nitratos mediante la membrana NF270 varía notablemente según el tipo de agua que se desea tratar, de las interacciones de membrana-soluto y soluto-soluto, y del efecto de la energía de hidratación de los diferentes solutos en solución. También afirmaron que un aumento en la concentración de aniones divalentes afecta en particular a la retención de nitratos, mientras que la de un catión divalente tiende a mejorarlo (Paugman et al, 2002).

Santafé-Moros y colaboradores trataron el mismo tema de la eliminación de nitratos. Estudiaron tres membranas comerciales para la eliminación de nitratos: NF270 y NF90 de Dow Chemical y la membrana ESNA1-LF de Hydranautics . Los resultados obtenidos confirman la eficacia de la NF para eliminar nitratos, ya que las membranas NF90 y ESNA1-LF produjeron rechazos superiores al 90% en algunas condiciones de operación, mientras que la membranas NF270 mostró rechazos entre el 50 y el 70%.(Santafé-Moros et al., 2005).

A raíz de su eficiencia demostrada en el tratamiento de aguas con elevados contenidos de nitratos, la NF ha sido propuesta como un mecanismo apto para la eliminación de los mismos del agua potable, siendo un proceso muy económico y con altas tasas de eliminación. (Rautenbach y Gröschl, 1990). Además, la nanofiltración es particularmente interesante en los casos de contaminación crónica por plaguicidas como atrazina, simazina o terbutilazina (Turner et al, 1997), para la reducción de subproductos de la cloración, y de microcontaminantes orgánicos emergentes tales como los descriptores endocrinos. (Rautenbach & Gröschl, 1990).

2.8. LA NANOFILTRACIÓN (NF)

2.8.1. Los Procesos de Membrana

La filtración por membranas implica la separación parcial de un flujo que contiene una mezcla de dos o más componentes mediante el uso de una barrera semipermeable (la membrana) que algunos de esos componentes tienen más facilidad para atravesar. El proceso básico de separación comprende un flujo de alimentación que es separado en una corriente de rechazo (la parte del flujo que no atraviesa la membrana) y el permeado (la parte que sí la atraviesa). En la mayoría de las aplicaciones el flujo de alimentación, rechazo y permeado son líquidos o gases. Los procesos más usuales son los de ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración.

Este tipo de procesos se ha convertido en una de las nuevas tecnologías que experimentan un mayor crecimiento en las últimas décadas. Sus características los hacen adecuados para distintas aplicaciones comerciales en diversos campos, como el tratamiento de aguas, y la concentración de corrientes líquidas en las industrias alimentaria, farmacéutica, etc.

a) Definición de membrana

Una membrana puede definirse como un film delgado) que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva al transporte de materia (Figura 4).

Esta definición incluye la de membrana permeo selectiva e implica que existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases. Es importante puntualizar aquí que una membrana no se define como un material “pasivo”, sino como un material funcional.

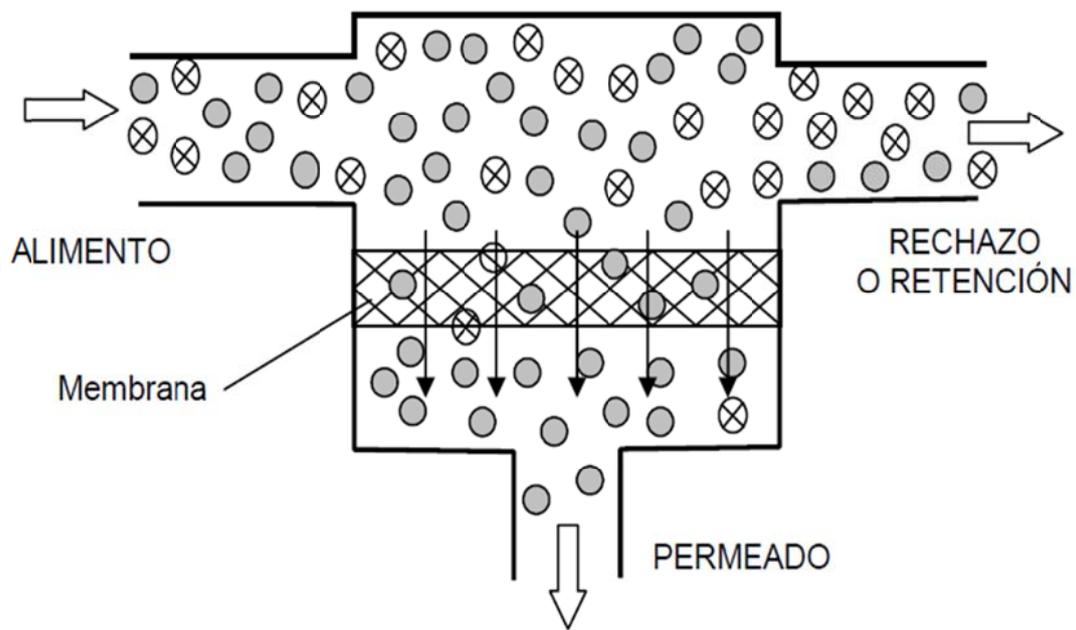


Figura 4. Esquema de una membrana permeoselectiva (Gozálvez, 1998)

b) Operación de membrana

Como ya se ha comentado, en una operación de membrana una corriente de alimentación se divide en dos: un permeado conteniendo el material que ha pasado a través de la membrana, y un rechazo que contiene las especies que no consiguen atravesar la membrana. Esta operación puede utilizarse para concentrar o purificar una disolución o una suspensión (solvente-soluto o separación de partículas) y para fraccionar una mezcla (separación soluto-soluto).

Entre las operaciones de separación, los procesos de membrana ofrecen ventajas básicas:

- la separación tiene lugar a temperatura ambiente sin cambio de fase, lo que explica, por ejemplo, el éxito de algunos procesos para la desalación de agua.
- la separación tiene lugar sin acumulación de productos dentro de la membrana.
- la separación no necesita la adición de productos químicos, como es el caso de la destilación azeotrópica o en la clarificación del agua por sedimentación y filtración convencional.

Es importante señalar que, en general, para las operaciones de membrana existen dos tipos esenciales de mecanismos de filtración: flujo lineal y cruzado. Ambos tipos de flujo están representados en la Figura 5.

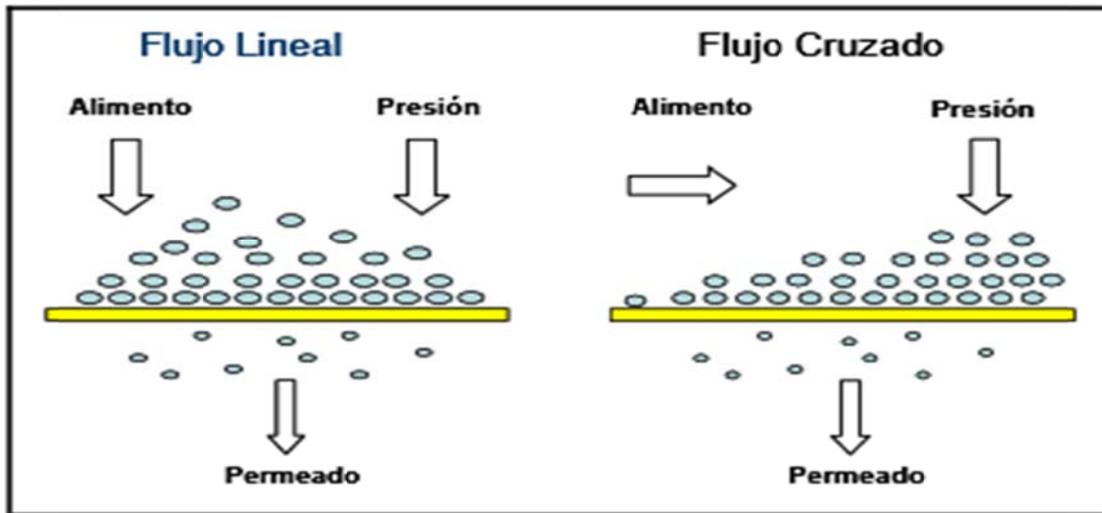


Figura 5. Tipos de mecanismos de filtración

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

La filtración de flujo cruzado consiste en un proceso que, como bien indica su nombre, usa un flujo transversal a la superficie de la membrana para minimizar la deposición de partículas sobre la misma. La característica más interesante de este tipo de mecanismo puede que sea su capacidad de concentrar y purificar simultáneamente. A diferencia de la filtración lineal, el concentrado fluye paralelo a la superficie de la membrana, a la velocidad requerida para evitar, o cuanto menos, reducir al mínimo el ensuciamiento de la membrana.

c) Clasificación de los procesos de membrana

Las membranas constituyen un amplio campo de procesos, que se clasifican según la fuerza de impulsión que utilizan y que dependen también del tipo de fluido que se requiere tratar. La fuerza de impulsión puede ser una presión hidráulica, una diferencia de concentración entre las disoluciones en contacto con la membrana, una diferencia de potencial eléctrico o una diferencia de presión parcial (Luque y Álvarez, 2000). En la Tabla 2 se muestran los principales procesos de membrana clasificados según la fuerza impulsora y las fases que intervienen en el proceso.

Tabla 2. Procesos de membrana clasificados según la fuerza impulsora y el estado de las fases intervinientes.

Fuerza Impulsora	Fase Alimento	Fase Permeado	Proceso
Presión	L	L	Nanofiltración Ósmosis Inversa Microfiltración Ultrafiltración
Diferencia de Actividad (presión parcial)	G	G	Separación de Gases
Diferencia de Actividad (Presión)	L	G	Pervaporación
Diferencia de Actividad (concentración)	L	L	Diálisis Membranas Líquidas
Potencial Eléctrico	L	L	Electrodiálisis Electro-Ósmosis
Potencial Térmico	L	L	Termo-Ósmosis Destilación por Membranas

Las membranas se clasifican según el tamaño de las partículas del soluto que va a atravesar la membrana, valiéndose para ello del denominado umbral de corte, que es un parámetro referido al peso molecular medido en Dalton, del producto más pequeño que es retenido por la membrana en un 90 o 95%, aunque en la retención influyen otros factores como la forma y carga de las moléculas, otros solutos, etc. (Mulder, 1991).

Dentro de las técnicas con membranas cabe destacar, por su gran campo de aplicaciones, aquellos cuya fuerza impulsora es la presión, que son: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis inversa (OI).

Estos procesos tienen en común el tener como fuerza impulsora la presión, con lo cual aunque la corriente alimento sufra algo de pérdida de carga al atravesar la membrana, se encuentra a mayor presión que la corriente de permeado. Dicho gradiente de presión a través de membrana se conoce como presión transmembranal.

En función del tamaño de poro de cada membrana y de las condiciones operativas (presión transmembranal), cada uno de estos procesos es capaz de separar un tipo de sustancias diferente, como puede verse en la Figura 6.

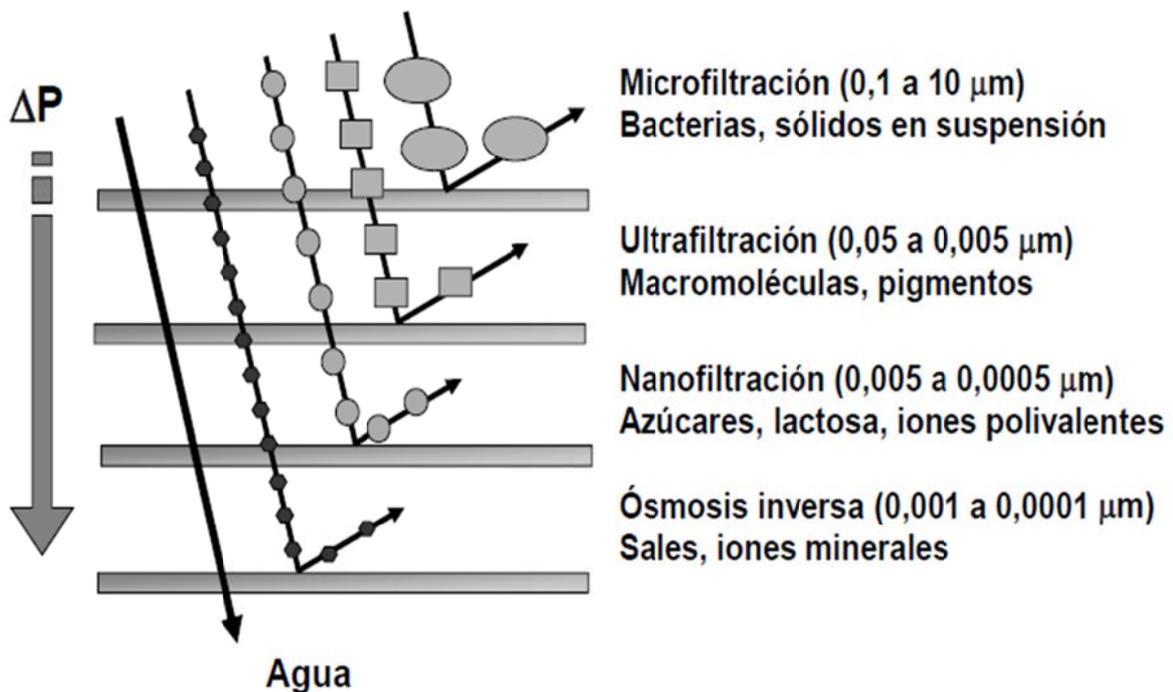


Figura 6. Selectividad de los procesos de presión (apuntes asignatura IPROM)

La microfiltración (MF), con una presión de operación de hasta 3 bares, es la más parecida a la filtración convencional. Se utiliza para retener sólidos en suspensión (partículas de 10 a 0.05 μm) y se aplica, por tanto, como una etapa de clarificación.

La ultrafiltración (UF), con presiones de operación entre 1 y 10 bar, retiene macromoléculas, coloides y emulsiones (partículas de 0.1 a 0.001 μm). La nanofiltración (NF) se emplea para la retención de moléculas orgánicas de bajo peso molecular e iones multivalentes, como el calcio (partículas de 0.005 a 0.0005 μm).

Frente a la ósmosis inversa, la presión aplicada es pequeña (de 5 a 30 bar), mientras que los flujos son altos.

En la ósmosis inversa (OI) la separación del soluto no se debe a su tamaño, sino a un mecanismo de disolución-difusión a través de la membrana, aplicando presiones de operación de hasta 80 bar. Estas membranas sólo permiten el paso del agua (Mulder, 1991). La técnica de ósmosis inversa es la que tiene el mayor poder de retención, que alcanza hasta no permitir el paso de las sales monovalentes disueltas, del orden de hasta los 10 Å. En el caso del NaCl llega hasta el 99,9% de retención, y en la retención de compuestos de bajo peso molecular dependerá de la naturaleza y estructura de la membrana. Las principales aplicaciones se encuentran en la desalinización del agua del mar, en la producción de agua ultrapura, y la concentración líquidos en la industria alimentarias.

2.8.2. Membranas de Nanofiltración

La NF, también llamada ósmosis inversa de baja presión, se sitúa entre los procesos de OI y UF en términos de selectividad de la membrana, la cual está diseñada para eliminar iones polivalentes (calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento.

La nanofiltración se diseñó inicialmente para la eliminación de iones divalentes como el calcio, el magnesio o el sulfato, con objeto de descalcificar el agua, y recibió en su origen el nombre de “*softening membranes*” (Beardsley et al., 1995). Unidas a la capacidad de separación de estos iones divalentes (descalcificación, desulfatación), las membranas de nanofiltración ofrecen una excelente barrera física para las moléculas orgánicas disueltas, y permiten la reducción de los compuestos orgánicos totales (COT) y de los precursores de formación de los trihalometanos (THM).

La historia de NF se remonta a las décadas de 80-90 cuando se desarrollaron las membranas de OI capaces de trabajar a presiones relativamente bajas. Las altas presiones utilizadas tradicionalmente en OI dieron como resultado un coste de energía considerable. Por lo tanto, las membranas con rechazos más bajos de componentes disueltos, pero con una mayor permeabilidad al agua, serían una gran mejora para la tecnología de separación. Tales membranas de OI de baja presión se conocían como membranas de NF (Pontié et al., 2008).

La nanofiltración es un proceso que combina una alta permeabilidad al agua (1,5 -15 Lm²hbar) con una gran retención de solutos orgánicos de peso molecular cercano a los 200 g/mol, lo cual se traduce en un gran ahorro energético.

a) Materiales de las membranas de NF

La nanofiltración puede por tanto clasificarse como un proceso intermedio entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración en base a dos características propias:

- a) Una estructura microporosa con un diámetro de poro típicamente inferior a 2 nm.
- b). Materiales de membrana que llevan en la mayoría de los casos cargas eléctricas; en consecuencia los mecanismos de transferencia y los campos de utilización de esas membranas son bien particulares:
 - Punto de corte para solutos de masa molecular inferior a 1000.
 - Presiones de trabajo inferiores y flujo de solvente más elevado que en el caso de la ósmosis inversa.
 - Toma en cuenta a la vez los fenómenos de difusión y de convección para describir el flujo de solvente y de soluto.
 - Intervención del mecanismo de Donnan para la retención de solutos eléctricamente cargados.

La estructura de las membranas de nanofiltración es asimétrica y está compuesta por las siguientes capas:

- Un soporte macroporoso que ofrece una buena resistencia mecánica y que permite un flujo elevado de disolventes.
- Una capa intermedia mesoporosa, como enlace entre el soporte y la capa activa.
- Una capa final activa de nanofiltración, cuyas características principales son por un lado un espesor muy bajo, inferior a la micra, y por otra parte un diámetro de poro del orden del nanómetro, con una distribución de tamaño muy estrecha con el fin de asegurar a la vez un flujo elevado y una buena separación con los solutos de masa molecular inferior a 1000.

Los principales materiales utilizados en las membranas de nanofiltración son: acetato de celulosa, poliamida aromática, polisulfona y polivinilalcohol.

En un futuro próximo el crecimiento del mercado de nanofiltración estará ligado a la puesta en práctica de nuevas membranas con mejores prestaciones, en particular los nanofiltros de cerámica que deben poder trabajar en condición de utilización muy severas (temperaturas elevadas, disolventes orgánicos).

2.8.3. Módulos de Membranas

Con vistas a su utilización industrial las membranas deben distribuirse en diferentes formas o configuraciones, que se denominan módulos. Existen diferentes configuraciones de módulo como: placas, tubulares, espirales, de fibra hueca, etc.

Los módulos de NF actualmente empleados son de tipo tubular o de arrollamiento en espiral. La selección de un tipo u otro de módulo se hace en función del líquido a tratar. Por ejemplo, en el caso de un fluido que contiene mucha materia en suspensión, los módulos en espiral necesitarían un pretratamiento, que requiere instalaciones a veces tan importantes como el propio proceso de membranas (Mérida, 1999), por lo tanto, en ese caso sería más conveniente utilizar un módulo tubular. La principal ventaja del módulo en espiral es su mayor área de membrana por unidad de módulo, por eso es el tipo de módulo de mayor aplicación en NF. En la Figura 7 se muestra un módulo de este tipo. Encima de la capa activa de la membrana se coloca una malla distribuidora con la intención de que a lo largo de toda la superficie de la membrana la disolución de alimento, sea homogénea y circule con la velocidad adecuada (promotor de turbulencia). En la cara del permeado de la membrana se sitúa un tejido colector de permeado, con el objetivo de hacer conducir el filtrado hacia un tubo central (perforado) colector.

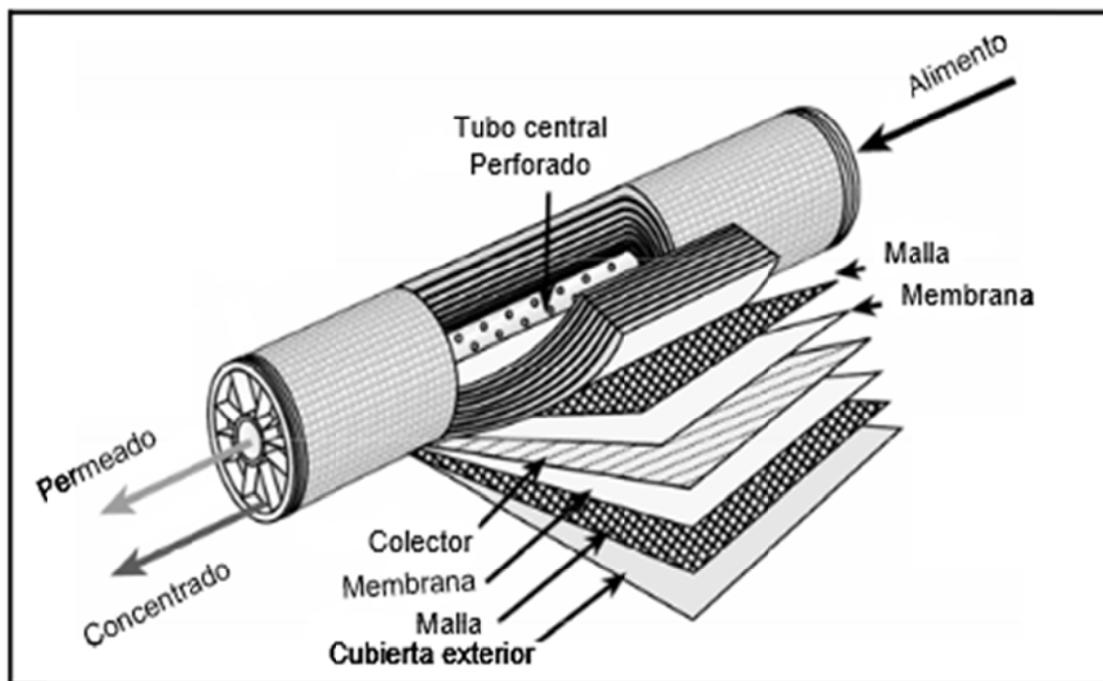


Figura 7. Representación de un módulo de membrana en espiral (Guizard.C 1999)

2.8.4. Parámetros de Operación

En este apartado se van a definir algunos de los parámetros característicos de operación de las membranas.

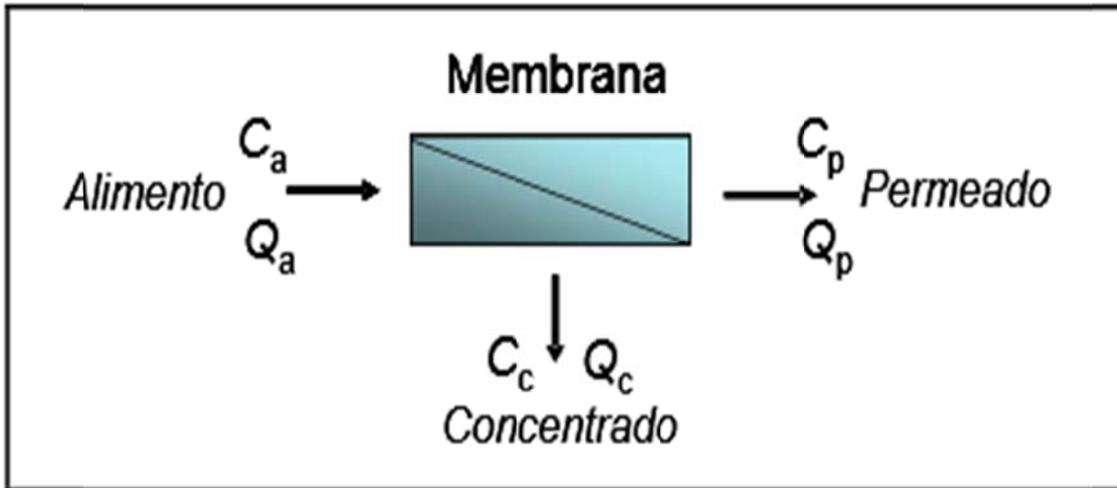


Figura 8. Principio de funcionamiento de un módulo con membranas (Guizard.C 1999)

Como se muestra en la Figura 8, el caudal y la concentración de la corriente de alimentación (Q_a y C_a) se dividen en una corriente rechazada por la membrana, de caudal Q_c y concentración de soluto C_c , y otra que logra atravesar la misma, denominada permeado de caudal Q_p y concentración C_p .

La recuperación del permeado o factor de conversión de la corriente de alimentación, es uno de los parámetros de diseño y operación más importante en los sistemas de NF y OI, y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_a} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

Y: conversión (%)

Q_p : Caudal de permeado (L/h)

Q_a : Caudal de alimento (L/h)

Otro de los parámetros de operación importantes es el flujo volumétrico que indica la cantidad de permeado obtenida por unidad de superficie de membrana, y que se obtiene de la siguiente forma:

$$Jv = Qp / Amem \quad \text{Ec.2}$$

Donde,

Jv: Flujo volumétrico (L/hm²)

Qp: Caudal de permeado (L/h)

Amem: Área de la membrana (m²)

El caudal de permeado se mide en la instalación y el área de membrana es un dato proporcionado por el fabricante en la hoja de especificaciones de la membrana seleccionada.

El siguiente parámetro a considerar es el flujo de soluto que indica la cantidad de soluto que atraviesa la membrana por unidad de área, y que se obtiene de la siguiente forma:

$$Js = Jv \cdot Cp \quad \text{Ec.3}$$

Donde,

Js: Flujo de soluto (mg/m²h)

Jv: Flujo volumétrico (L/hm²)

Cp: Concentración de permeado (mg/L)

El último parámetro importante, que permite determinar la selectividad de la membrana, es el índice de rechazo, que representa el porcentaje de rechazo de la membrana frente al soluto, y que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R(\%) = \frac{Ca - Cp}{Ca} \times 100 \quad \text{Ec.4}$$

Donde,

Ca: Concentración de Alimento (mg/L)

Cp: Concentración de Permeado (mg/L)

R: Índice de rechazo (%)

2.8.4. Modelos de Nanofiltración

De una manera general, los modelos de transporte a través de membranas relacionan las características de comportamiento (densidad de flujo de permeado y selectividad) con las condiciones operativas. Las condiciones operativas incluidas en la modelización del flujo de soluto y disolvente a través de la membrana corresponden a presión y concentración, aunque también pueden tenerse en cuenta, en modelos complejos, otros parámetros influyentes sobre las propiedades permeoselectivas de la membrana, tales como la temperatura, el pH y la carga de la membrana y de los iones presentes en la alimentación.

Una consideración importante es que los modelos deben incluir parámetros que se correspondan con propiedades que tengan interpretación física y con posibilidad de ser ajustados a partir de datos experimentales. Ello permitirá que el modelo pueda utilizarse para evaluar el comportamiento bajo otras condiciones de operación. De lo contrario, en modelos basados en parámetros matemáticos, se corre el riesgo de que éstos se ajusten bien para una experiencia determinada, pero que no nos permitan extrapolar a otras condiciones ni sacar conclusiones sobre el comportamiento de la membrana.

Los modelos basados en parámetros relacionables con propiedades físicas de la membrana pueden ser aptos para un tipo particular de membrana, pero fallar en la descripción del comportamiento de otros tipos de membranas, para las que otros mecanismos de separación deben ser también tenidos en cuenta, de modo que otros parámetros físicos también deben ser considerados.

Se pueden subdividir los modelos aplicables dentro del campo de la ósmosis inversa y la nanofiltración en los grupos que se muestran en la Tabla 3.

En primer lugar, los modelos fenomenológicos están basados en la teoría termodinámica de procesos irreversibles y relacionan directamente la densidad de flujo de permeado y la fuerza impulsora a través de una constante de proporcionalidad y no consideran información sobre el mecanismo de transporte. A continuación están los modelos de transporte en membranas no porosas. Estos modelos asumen una naturaleza no porosa para la membrana, por lo que explican el transporte a través de mecanismos de disolución-difusión a través de la membrana. Sin embargo, algunos modelos pueden considerar además un transporte no difusivo a través de imperfecciones. Finalmente están los modelos de transporte en membranas porosas. Estos modelos asumen una naturaleza porosa para la membrana, por lo que los mecanismos de transporte son los de flujo convectivo a través de capilares en el caso del disolvente. Sin embargo, en algún caso, se puede suponer una naturaleza difusiva para el transporte de algún componente a través de la membrana.

En el presente trabajo se han aplicado los modelos de disolución-difusión y de Kedem-Spiegler, respectivamente, para predecir el flujo de soluto y disolvente a través de una membrana de nanofiltración.

Tabla 3. Clasificación de los modelos de transporte a través de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa

Tipos y Ejemplos	Aplicabilidad
A Modelos de Fenomenológicos	
<ul style="list-style-type: none"> • Relación de transporte fenomenológica • Relación de Kedem- Spiegler (RKS) • Modificación RKS de Lindery y Perry 	<p>General</p> <p>OI, NF</p> <p>NF</p>
B. Modelos de Transporte en Membranas Densas	
<ul style="list-style-type: none"> • Modelo de Disolución - Difusión (DD) • Modelo de Disolución – Difusión con Imperfecciones (DDI) • Modelo de Disolución - Difusión Ampliado 	<p>OI</p> <p>OI, NF</p> <p>OI</p>
C. Modelos de Transporte en Membranas Porosos	
<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de Kimura - Sourirajan (AKS) • Modelos de Red Capilar • Modelos bidimensionales • Modelos Para membranas Cargadas <ul style="list-style-type: none"> - Exclusión electrostático de Donnan - Teoría Nernst – Planck Extendida 	<p>OI, NF</p> <p>OI, NF</p> <p>OI, NF</p> <p>NF</p>

a) Modelo de disolución- difusión

El modelo de disolución-difusión considera un mecanismo de tipo difusivo en el que todas las especies (soluto y disolvente) se disuelven en la membrana y difunden a través de ella de manera similar como lo harían a través de un sólido o de un líquido bajo la acción de un gradiente de concentración o de presión. El modelo de disolución-difusión se aplica relativamente bien en ósmosis inversa, no siendo aconsejado para nanofiltración, donde una parte importante del transporte se lleva a cabo por mecanismos no difusivos, por ello muchas de las investigaciones se realizan en base al modelo de Kedem-Spiegler.

A continuación se muestran las ecuaciones que permiten predecir la densidad de flujo de soluto y disolvente a través de la membrana. El flujo de disolvente corresponde a la siguiente ecuación:

$$J_v = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Ec.5}$$

Donde,

J_v : Flujo volumétrico (L/hm²)

ΔP : Presión transmembranal (bar)

$\Delta \pi$: Presión Osmótica (bar)

A : Coeficiente de permeabilidad del disolvente a través de la membrana (L/(m².h.bar)) que depende de los factores mostrados en la siguiente expresión:

$$A = \frac{D_{A,m} \cdot C_{A,m} \cdot V_A}{R \cdot T \cdot \Delta x} \quad \text{Ec.6}$$

$D_{A,m}$: Difusividad del disolvente en la membrana (m²/s)

$C_{A,m}$: Concentración del disolvente en la superficie de la membrana (mg/L)

V_A : Volumen molar parcial del agua en la disolución (cm³/mol)

R : Constante de los gases perfectos (atm·L/(K·mol))

T : temperatura (K)

Δx : Espesor efectivo de la membrana (mm)

El flujo de soluto corresponde a la siguiente ecuación:

$$J_s = B \cdot (C_m - C_p) \quad \text{Ec.7}$$

Donde,

C_m : concentración de soluto sobre la superficie de la membrana en la cara del alimento (mg/L)

C_p : concentración de soluto en la cara del permeado (mg/L)

B : coeficiente de permeabilidad del soluto a través de la membrana (L/m².h), dependiente de los parámetros de la siguiente expresión:

$$B = \frac{D_{s,m} \cdot K}{\Delta x} \quad \text{Ec.8}$$

Donde,

$D_{s,m}$: Difusividad del soluto en la membrana (m²/s)

K: Coeficiente de partición del soluto, el cual marca la capacidad de solubilidad del soluto en la membrana, y está definido como la concentración del soluto en el interior de la membrana dividida entre su concentración en la alimentación.

El modelo de disolución-difusión se aplica relativamente bien al caso de la ósmosis inversa, siendo utilizado también en algunos casos para la nanofiltración, a pesar de que en este caso una parte del transporte se lleva a cabo por mecanismos no difusivos.

b) Modelo de Kedem-Spiegler

Uno de los modelos habituales para la estimación del transporte de soluto y disolvente a través de membranas de NF es el de Kedem-Spiegler, el cual supone la membrana como una caja negra. La aproximación de la membrana a una caja negra permite caracterizar el flujo de soluto y disolvente a través de las membranas en términos de los coeficientes de permeabilidad del soluto (L_s), y disolvente (L_p) a través de la membrana y del coeficiente de reflexión (σ). Se trata, en este caso, de un modelo fenomenológico. Este modelo está limitado, en principio, para disoluciones de sales binarias. Kedem y Spiegler propusieron las siguientes ecuaciones para estimar la densidad de flujo de disolvente (J_v) y de soluto (J_s) a través de la membrana.

En la práctica la membrana puede ser algo permeable a los solutos de bajo peso molecular por lo que la presión osmótica efectiva a lo largo de la membrana no es $\Delta\pi$ sino $\sigma\Delta\pi$, donde σ es el coeficiente de reflexión de la membrana hacia el soluto en cuestión.

Ecuación para el flujo de disolvente

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi). \quad \text{Ec.9}$$

Donde:

L_p : coeficiente de permeabilidad del disolvente ($L/(m^2 \cdot h \cdot \text{bar})$)

σ : coeficiente de reflexión

Ecuación para el flux de soluto

$$J_s = L_s \cdot \Delta C + (1 - \sigma) \cdot J_v \cdot C_m L \quad \text{Ec.10}$$

Donde,

L_s : coeficiente de permeabilidad del disolvente ($L/m^2 \cdot h$)

$C_m L$: media logarítmica entre las concentraciones a ambos lados de la membrana

c) *Concentración en la capa límite*

Para determinar la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana en la cara del alimento (C_m) se debe tener en cuenta el fenómeno de polarización por concentración, cuyo esquema se muestra en la Figura 9. Si el flujo es turbulento en el seno de la corriente de rechazo se tendrá una mezcla, excepto cerca de la superficie de la membrana donde se establece la llamada capa límite con flujo laminar. Esta capa no está mezclada y la consecuencia de ello es que durante el proceso de filtración los componentes que son rechazados por la membrana se acumulan cerca de la superficie de la misma. Esta acumulación se denomina polarización por concentración.

Este fenómeno, generalmente se describe por un balance de soluto en estado estacionario, el cual establece la difusión de un componente rechazado acumulado en la interfase hacia el seno del fluido $-D(dC/dz)$ que debe equilibrarse con la diferencia entre el transporte convectivo de este componente hacia la interfase ($J \cdot C$) y la cantidad del componente que pasa a través de la membrana ($J \cdot C_p$)

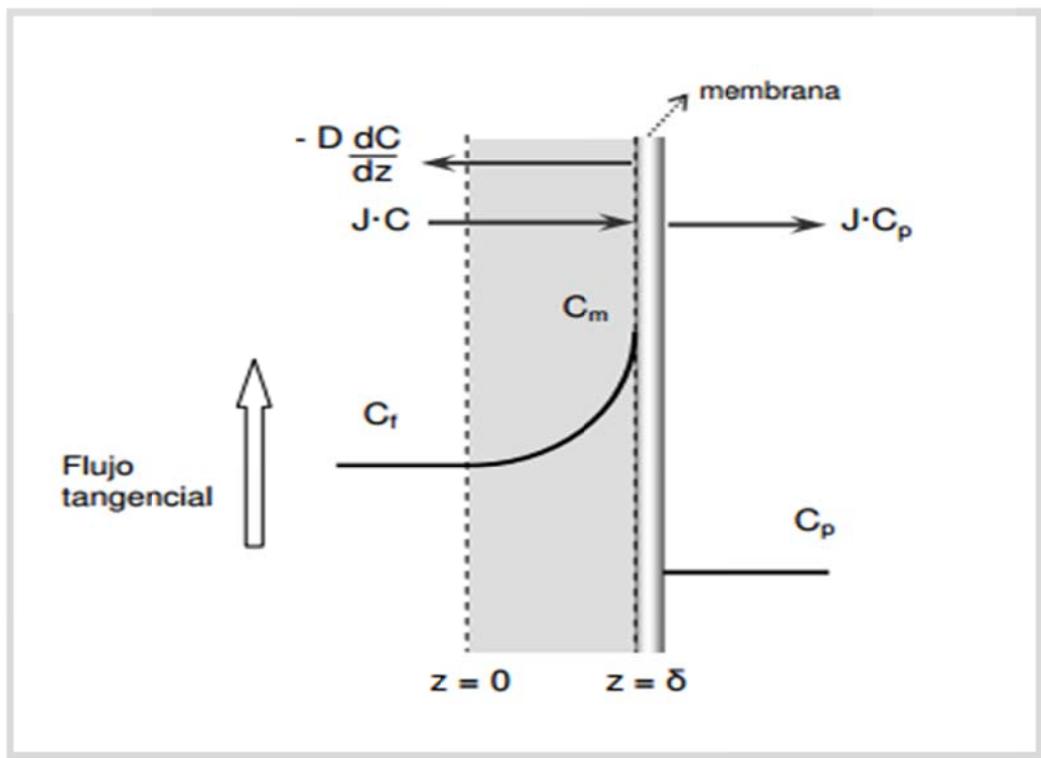


Figura 9. Polarización por concentración. Condiciones de capa límite

El balance se representa por la siguiente ecuación:

$$J.C - \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) = J.C_p \quad \text{Ec.11}$$

La resistencia a la retrodifusión se localiza en la capa límite de flujo laminar. El espesor de esta capa (δ) es importante para los modelos de cálculo. Se puede obtener por aplicación de una relación empírica de números adimensionales que relacionan el coeficiente de transferencia de la materia con propiedades de transporte y la hidrodinámica del sistema.

De la integración de la ecuación 11 en la capa límite, para las condiciones $C = C_a$ en $z=0$ y $C = C_m$ para $z=\delta$, resulta la ecuación de polarización por concentración:

$$J = k \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) \quad \text{Ec.12}$$

Donde k es el coeficiente de transferencia de materia que puede determinarse mediante correlaciones empíricas basada en números adimensionales.

CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se muestran las características de la planta piloto empleada en los ensayos, y de la membrana de NF. Además, se describen las condiciones de operación de los ensayos realizados.

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO

En la Figura 10 se muestra el esquema de la planta piloto empleada en los ensayos de NF.

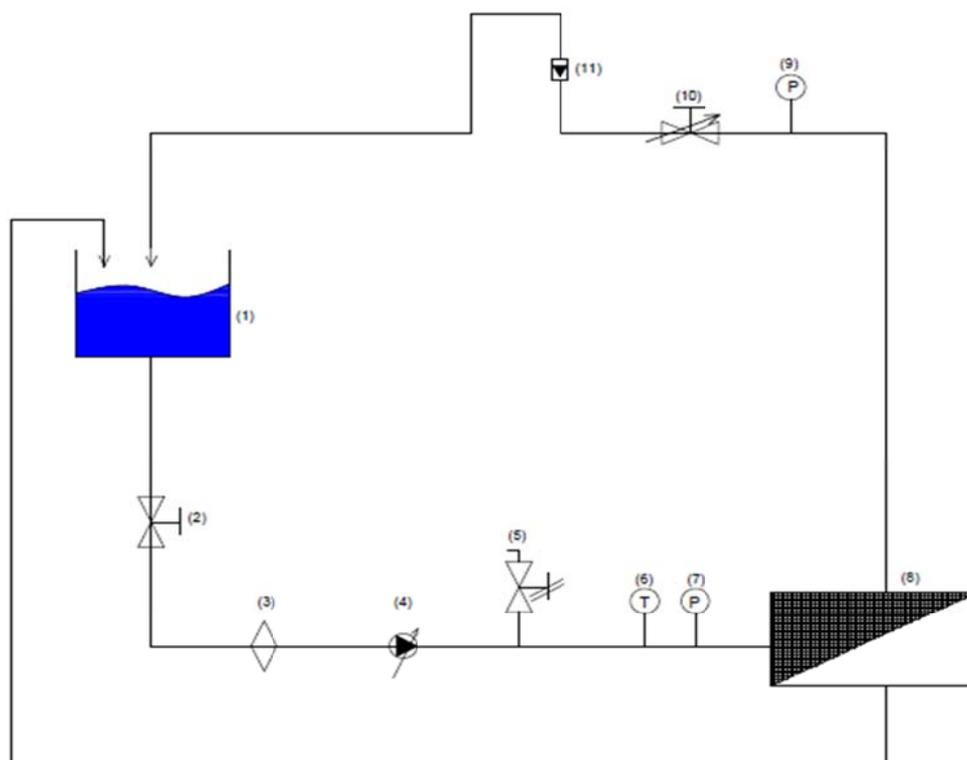


Figura 10. Esquema de la planta piloto de NF

Leyenda:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| (1) Tanque de alimentación | (7) Manómetro entrada |
| (2) Válvula | (8) Membrana NF270 2540 |
| (3) Filtro | (9) Manómetro salida |
| (4) Bomba de velocidad variable | (10) Válvula de regulación |
| (5) Válvula de seguridad | (11) Rotámetro |
| (6) Termómetro | |

La planta utilizada trabaja de la forma que se explica a continuación. La puesta en marcha de la instalación piloto se inicia con el arranque de la bomba de alimentación (4), que se hace con el cuadro de mandos de la instalación. Del tanque de alimentación (1), antes de llegar a la bomba y a la membrana, la disolución pasa a través de un filtro de cartucho (3), que retiene las partículas de mayor tamaño, esto se hace para proteger tanto a la bomba como a la membrana. La bomba impulsa el alimento a una presión de alimento dada que se mide con un manómetro (7) situado en esta línea. A continuación, el alimento pasa a la membrana (8), cuyas características se describen en el apartado siguiente. A la salida del módulo hay dos corrientes: el permeado y el concentrado, que vuelven al tanque de alimentación, ya que se ha trabajado en modo de recirculación total. En la línea de rechazo se encuentra también un manómetro (7) y un caudalímetro (10) que permiten controlar la presión y el caudal de trabajo, respectivamente. Para ajustar la presión, la instalación cuenta con una válvula de regulación (9) y el ajuste de caudal se hace con el variador de velocidad que se encuentra en el cuadro de mandos de la instalación. La instalación cuenta además con una válvula de seguridad (5) ubicada a la salida de la bomba, de tal forma que en el caso de sobrepresión el alimento sería descargado y no pasaría al módulo de membrana.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LA MEMBRANA

La membrana empleada en la parte experimental de este trabajo ha sido la NF270 de Dow Chemical. La elección de la membrana NF270 se justifica por su adecuado rendimiento en la eliminación de nitratos combinado con una mayor permeabilidad que otras membranas comerciales (Santafé-Moros et al., 2005). De esta forma, la aplicación de esta membrana permitirá optimizar el consumo de energía de la instalación, lo cual es un requisito muy importante para su aplicación en zonas rurales.

La Tabla 4 muestra las principales características de la membrana de NF empleada en la planta piloto, extraídas de la hoja de especificaciones proporcionada por el fabricante.

Tabla 4. Características principales de la membrana de NF empleada

Modelo de la membrana	NF270-2540
Tipo de membrana	Compuesta de capa ultra fina
Material de la membrana	Poliamida
Area efectiva de la membrana	2.6 m ²
Flujo del permeado	3.2 m ³ /d
Rechazo de sales	> 97% (MgSO ₄)
Presión máxima	41 bar
Tolerancia al cloro	< 0.1 ppm
Temperatura máxima	45°C
Rango de pH operativo	2 – 11
Caudal de alimento máximo	1.4 m ³ /hr

3.3. ENSAYOS REALIZADOS

La membrana usada era completamente nueva, por lo tanto, primero debía ser acondicionada. Para ello, primero se hizo circular agua sin presión durante tres horas. Posteriormente, se hizo circular agua con presión (10.4bar), y se midió el caudal de permeado cada 15 minutos hasta que éste fue constante. A continuación, se realizaron los ensayos de permeabilidad al agua (con agua pura) y los ensayos de eliminación de nitratos.

3.3.1. Ensayo de Permeabilidad al Agua

Para el ensayo de permeabilidad se realizó el procedimiento que se explica a continuación. En este ensayo se utilizó agua osmotizada como alimento. Primero se estableció en la planta piloto un caudal de alimento determinado con la ayuda del variador de frecuencia. Dicho valor fue de 620 L/h en todos los ensayos. Se realizaron cuatro ensayos a distintas presiones transmembranales: 5bar, 7.5bar, 12.5bar y 15bar. La presión se estableció con la válvula de regulación de la panta. Una vez fijadas las condiciones de cada ensayo se midió el caudal de permeado cada 15 minutos hasta que el sistema se estabilizó (tiempo aproximado de ensayo 2 horas). Para determinar el caudal de permeado se medía un volumen de 500 mL en una probeta con una capacidad de 1000 mL y se tomaba el tiempo transcurrido con el uso del cronómetro. Este procedimiento se repitió tres veces para obtener valores promedio de volumen y tiempo de llenado.

En estos ensayos la temperatura del alimento varió en un rango entre 27 a 32 °C. Esta variación se tendrá en cuenta posteriormente para corregir los valores del flux y referirlos todos a una temperatura de 25°C.

3.3.2. Ensayo de Eliminación de Nitratos

Para el siguiente ensayo, en donde se evaluó el comportamiento de la membrana expuesta a una disolución con diferentes concentraciones de nitratos, se definieron las siguientes condiciones de operación:

- Presión transmembranal constante = 5bar
- Caudal de alimento constante = 620 L/h
- Rango de temperatura = 22-25°C. Se utilizó un dedo frío (refrigerante) para mantener la temperatura por debajo de 25°C.

Se realizaron varios ensayos con distintas concentraciones de nitratos en un rango entre 35 y 250 mg/L. Para preparar la disolución alimento de cada ensayo se añadió la cantidad adecuada de nitrato sódico previamente disuelto en el agua osmotizada del tanque de alimentación (20 L).

Una vez fijadas las condiciones de cada ensayo se midieron el caudal de permeado y las conductividades de cada corriente, cada 20 minutos hasta que el sistema se estabilizó (tiempo aproximado de ensayo 3 horas).

Para determinar el caudal de permeado se medía un volumen de 500 mL en una probeta con una capacidad de 1000 mL y se tomaba el tiempo transcurrido con el uso del cronómetro. Este procedimiento se repitió tres veces en cada medida para obtener valores promedio de volumen y tiempo de llenado.

Para determinar las conductividades de las corrientes de alimento, permeado y rechazo se utilizó un conductímetro : modelo HD2306.0d de marca DELTA OHM .

Para conocer las concentraciones de nitrato correspondientes a las conductividades medidas se realizó una curva de calibrado. Para ello, se prepararon disoluciones de nitrato a 50, 100, 150, 200,250 y 300 mg/L, utilizando agua osmotizada.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS ENSAYO PERMEABILIDAD

En la Tabla 5, se presentan los resultados obtenidos para el ensayo de permeabilidad con agua osmotizada, y en la Figura 11 se grafican los datos obtenidos en la mencionada tabla hasta alcanzar el estado estacionario.

Tabla 5. Resultados de J_v para cada presión en el ensayo de permeabilidad

ΔP (bar)	5	7,5	10	12,5
t(min)	J_v (L/m ² h)			
0	54,25	102,11	107,33	128,27
15	55,78	101,36	112,93	124,07
30	56,60	102,72	117,34	137,91
45	58,82	101,81	112,20	135,22
60	58,87	100,77	107,50	137,36
75	57,50	103,17	111,84	135,75
90	61,54	105,05	111,62	133,13

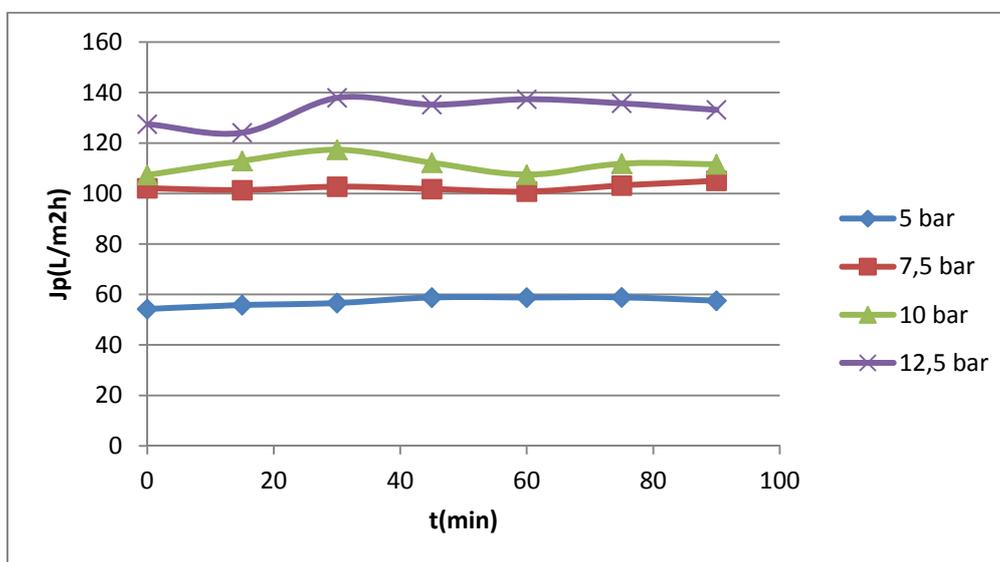


Figura 11. Evolución de J_p con el tiempo para cada presión en el ensayo de permeabilidad

En la Figura 11 se observa que transcurridos 90 minutos el flux alcanza el estado estacionario para todas las presiones ensayadas. El valor de estacionario alcanzado en cada ensayo aumenta cuanto mayor es la presión de operación.

En la Tabla 6 se muestran los valores de flux estacionario para cada presión ensayada, que se han obtenido como el promedio de los últimos cinco valores de los presentados en la Tabla 5. Además, se muestran los valores corregidos del flux de acuerdo con la temperatura promedio del ensayo. Para corregir el flux se ha tenido en cuenta que éste varía un porcentaje del 1% por cada °C de variación de la temperatura, y se ha utilizado la siguiente expresión con una temperatura de referencia de 25°C

$$J_{v\text{corregido}} = J_{v\text{medido}} + 0.01 \cdot J_{v\text{medido}} (T_{\text{referencia}} - T) \quad \text{Ec.13}$$

Tabla 6. Valores de flux estacionario y corregido para cada presión del ensayo de permeabilidad

ΔP	T_{prom}	$J_{v\text{est}}$	$J_{v\text{corregido}}$
(bar)	(°C)	(L/m ² h)	(L/m ² h)
5	27,9	57,62	55,95
7,5	31,3	102,43	95,98
10	27,3	111,54	108,98
12,5	27,3	133,10	130,03

En la Figura 12 se representan los valores de J_v estacionario y corregidos para cada presión ensayada.

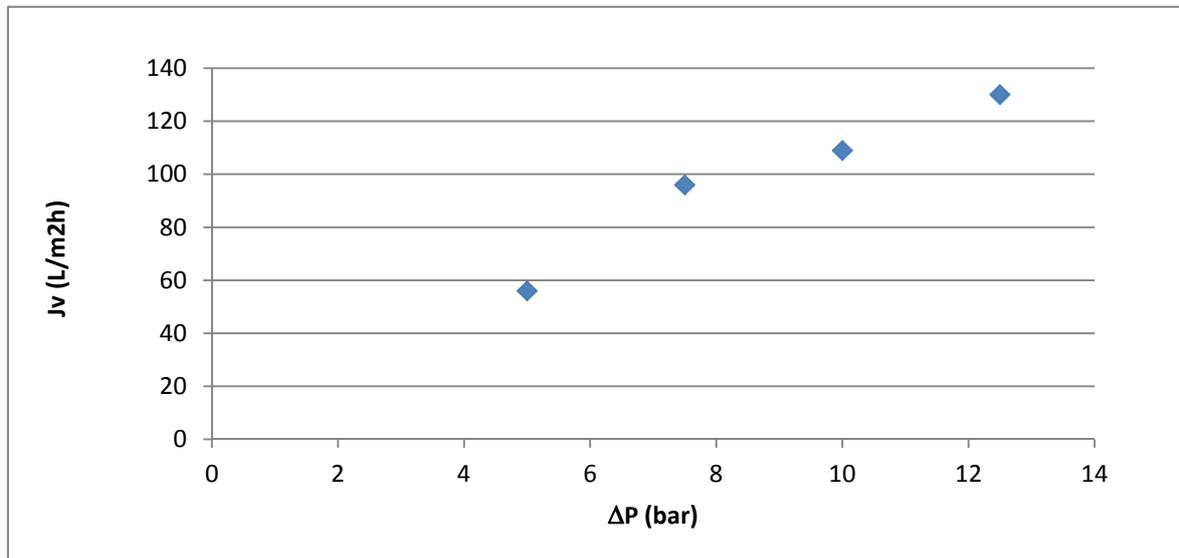


Figura 12. Evolución de J_v con la presión transmembranal en el ensayo de permeabilidad

En la Tabla 6 y en la Figura 12 se puede apreciar que el flux estacionario aumenta al incrementar la presión debido a que la presión osmótica en este caso es despreciable, por lo que el J_v solamente se ve influenciado por la presión transmembranal aplicada.

La gráfica de la Figura 12, permitirá determinar el coeficiente de permeabilidad al disolvente en el apartado correspondiente de modelos.

4.2. RESULTADOS ENSAYO NITRATOS

En lo que se refiere al ensayo de nitratos, la Tabla 7 muestra los resultados experimentales estacionarios de J_v y J_v corregido (mediante la ecuación 13), para cada concentración de nitratos ensayada.

Tabla 7. Valores de flux estacionario y corregido para cada concentración de nitratos ensayada

Ca (ppm)	J_v (L/m ² h)	T _{prom} (°C)	$J_{v\text{corr}}$ (L/m ² h)
35ppm	61,45	23,0	62,67
60ppm	57,66	20,6	60,18
100ppm	55,61	20,7	58,01
190ppm	59,16	23,2	60,35
250ppm	52,96	20,7	55,24

En la Figura 13 se representan los valores de J_v estacionarios y corregidos, frente a cada concentración de nitratos en el alimento.

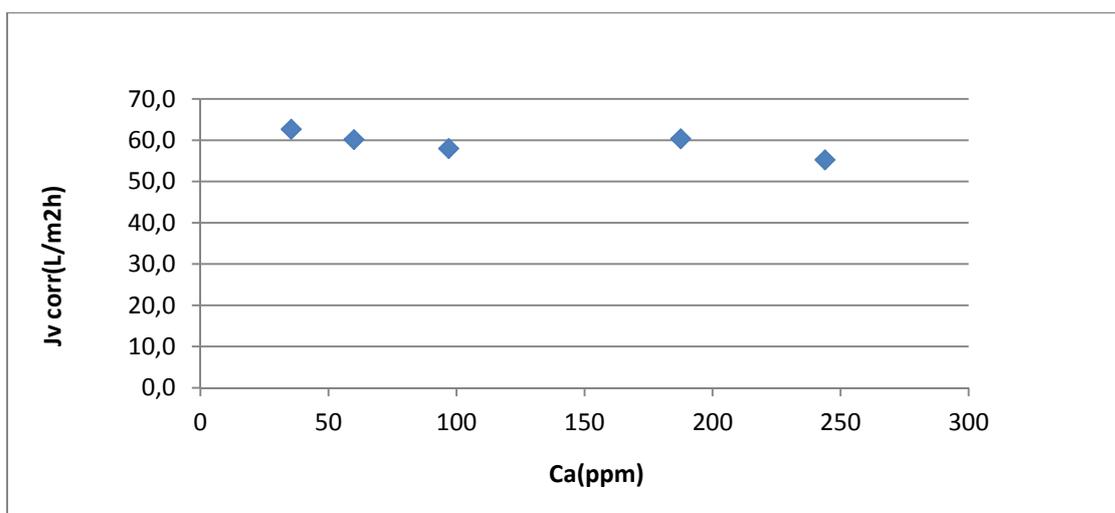


Figura 13. Evolución de J_v con la concentración en nitratos en el alimento

Tanto en la Tabla 7 como en la Figura 13 se observa una ligera tendencia a disminuir el flux de permeado con el aumento de la concentración de nitratos en el alimento. Esta tendencia es debida al efecto de la presión osmótica, que aumenta con la concentración de soluto, y por lo tanto disminuye el flux.

Los valores de concentración de nitratos en estos ensayos, se han obtenido a partir de las medidas de conductividades con las ecuaciones de las líneas de calibrado.

Durante los ensayos en laboratorio, por problemas técnicos se tuvo que cambiar de conductímetro, lo que explica las Figuras 14 y 15 que muestran las líneas de calibrado para cada uno de los dos conductímetros utilizados.

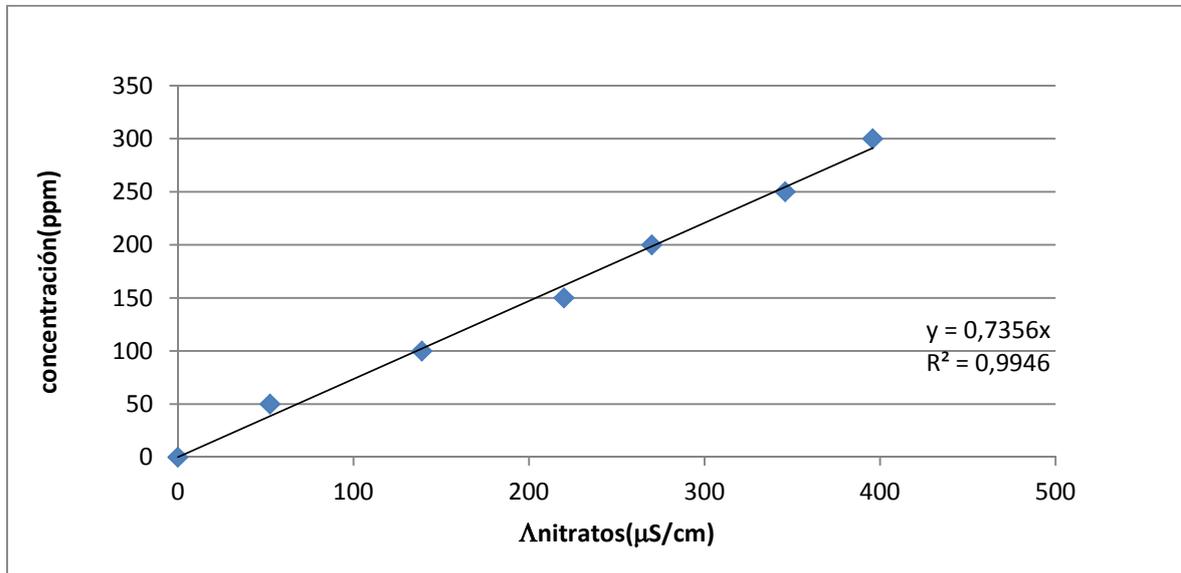


Figura 14. Línea de calibrado para el conductímetro 1

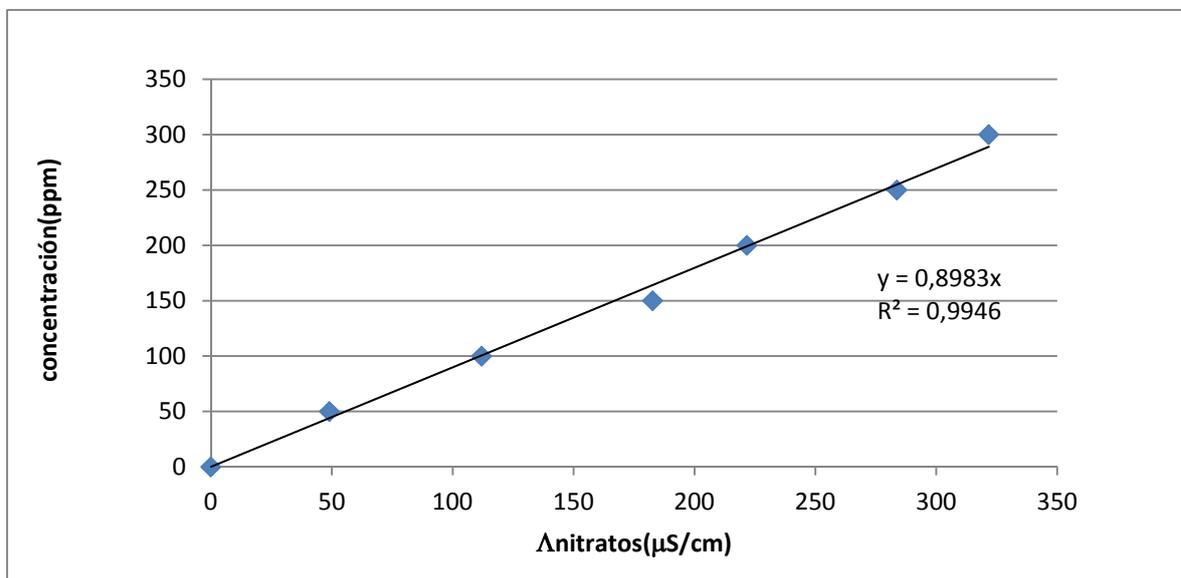


Figura 15. Línea de calibrado para el conductímetro 2

Por otra parte, para obtener los valores de concentración en nitratos, se tuvieron en cuenta las conductividades del agua osmotizada del tanque de alimentación que se

restaron de los valores medidos con el conductímetro para cada corriente, y así considerar solamente la conductividad asociada a nitratos.

En la Tabla 8 se muestran los valores de concentración de permeado de los tres primeros ensayos (35, 60 y 100 ppm), donde se indica el conductímetro empleado en cada ensayo. Los valores aparecen representados en la Figura 16.

Tabla 8. Valores concentraciones de nitratos de permeado para los ensayos a 35, 60 y 100 ppm

Conductímetro	1	2	2
t(min)	Cp (35ppm)	Cp (60ppm)	Cp (100ppm)
30	6,33	20,85	
50	6,77	20,12	49,97
70	7,21	22,16	46,29
90	7,65	23,06	48,50
110	8,31	23,31	49,80
130	8,31	24,53	50,13
150	9,64	24,13	49,31
170	9,42	23,39	46,94
190	8,39	21,26	47,35
210	8,83	21,92	49,31
230			49,48

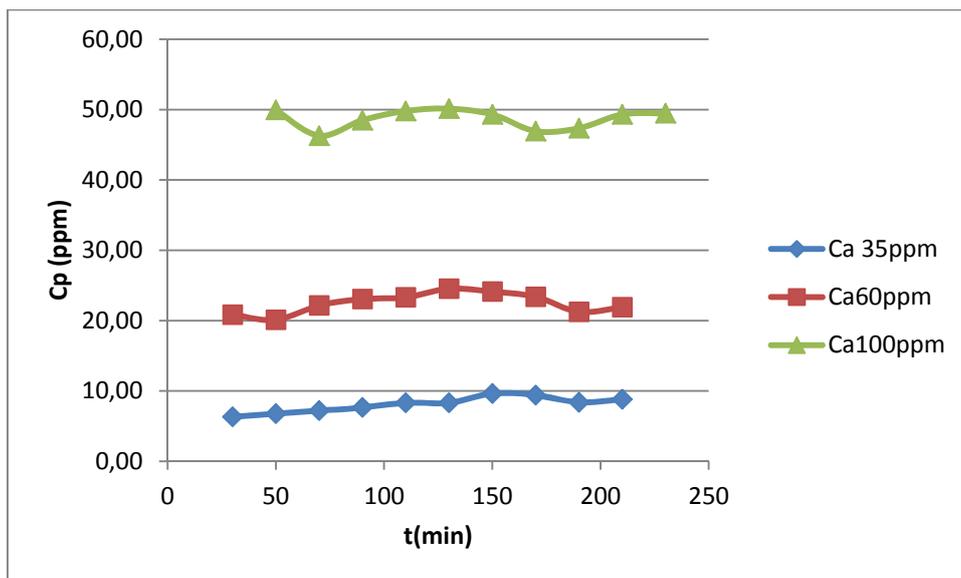


Figura 16. Evolución de concentración de permeado de los tres primeros ensayos (35, 60 y 100 ppm)

En la Tabla 9 se muestran los valores de concentración de permeado para los ensayos a 190 y 250 ppm, donde se indica el conductímetro empleado en cada ensayo. Los valores aparecen representados en la Figura 17.

Tabla 9. Valores concentraciones de permeado para los ensayos a 190 y 250 ppm

Conductímetro	1	2
t(min)	Cp (190ppm)	Cp (250ppm)
15	103,72	132,48
35	107,69	128,64
55	104,31	142,05
75	106,88	140,91
95	110,41	141,56
115	106,59	133,46
135	101,29	119,32
155	102,25	137,39
175	105,26	139,11
195	107,84	

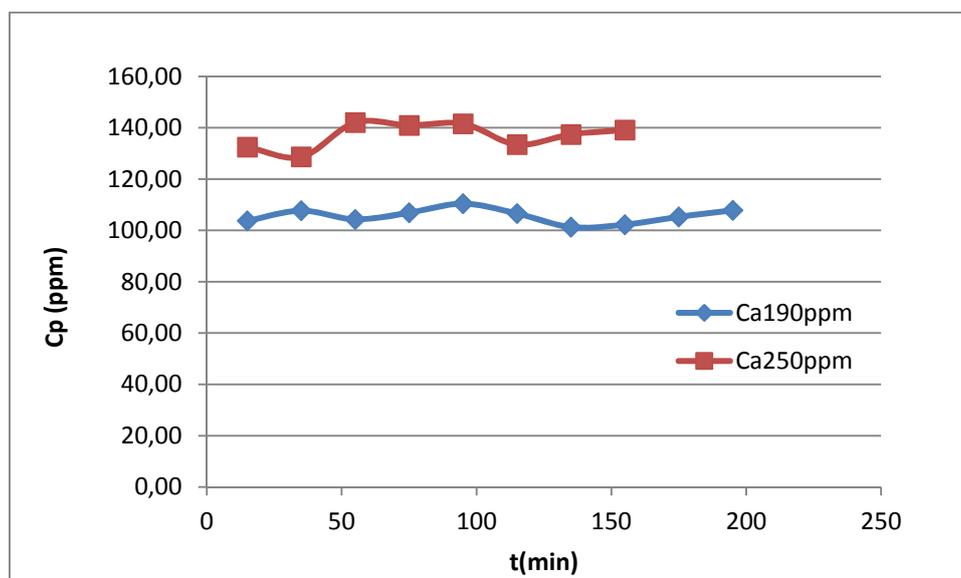


Figura 17. Evolución valores de concentración de permeado para los ensayos a 190 y 250 ppm

En la Figura 18 se muestran conjuntamente las líneas de evolución de la concentración de permeado con el tiempo donde se observa la estabilización del permeado y el aumento del valor de C_p estacionario al aumentar la concentración del alimento.

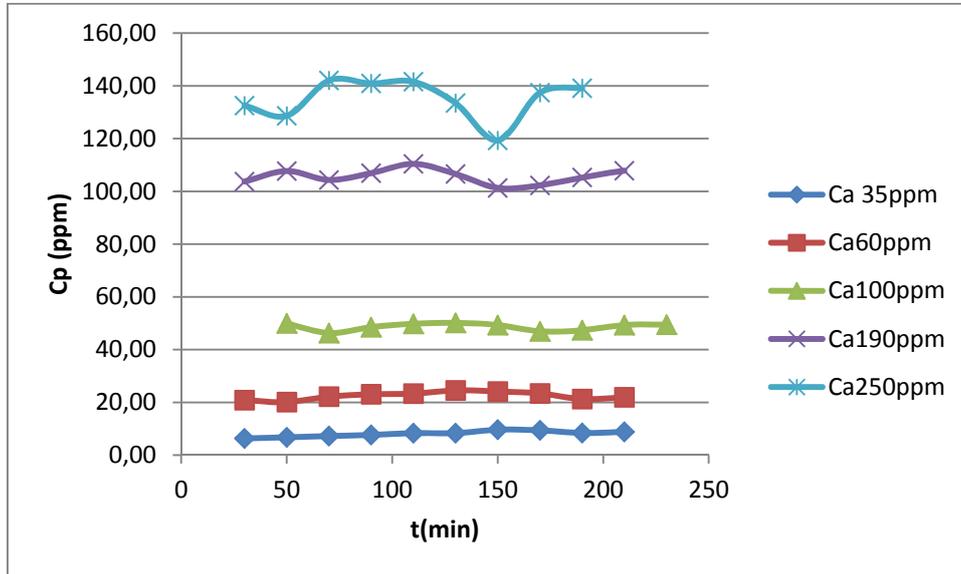


Figura 18. Evolución de la concentración de nitratos en el permeado durante cada ensayo

En la Tabla 10 se muestran los valores de concentración en nitratos alcanzados una vez estabilizado el sistema para las tres corrientes: alimento, rechazo y permeado. Además, se observa el índice de rechazo promedio de cada ensayo.

Tabla 10. Valores estacionarios de concentraciones en las tres corrientes en el ensayo de nitratos y de índices de rechazo

Ca (ppm)	Cr (ppm)	Cp (ppm)	R(%)
35	43,20	8,00	76,84
60	71,10	22,47	62,55
100	113,18	48,57	50,24
190	214,23	106,22	44,29
250	274,56	134,99	44,62

En la Figura 19 se representa el índice de rechazo de cada ensayo frente a la concentración en nitratos del alimento.

Como se observa en la Figura 19 el valor de porcentaje de R(%) disminuye conforme aumenta la concentración de nitratos en el alimento, siendo esta disminución más pronunciada para las concentraciones más pequeñas.

En la Figura 20 se representa la concentración de nitratos en el permeado frente a la de alimento de cada ensayo. Se han señalado con líneas punteadas los límites establecidos en la legislación de 50 ppm (concentración máxima) y 25 ppm (estándar de calidad).

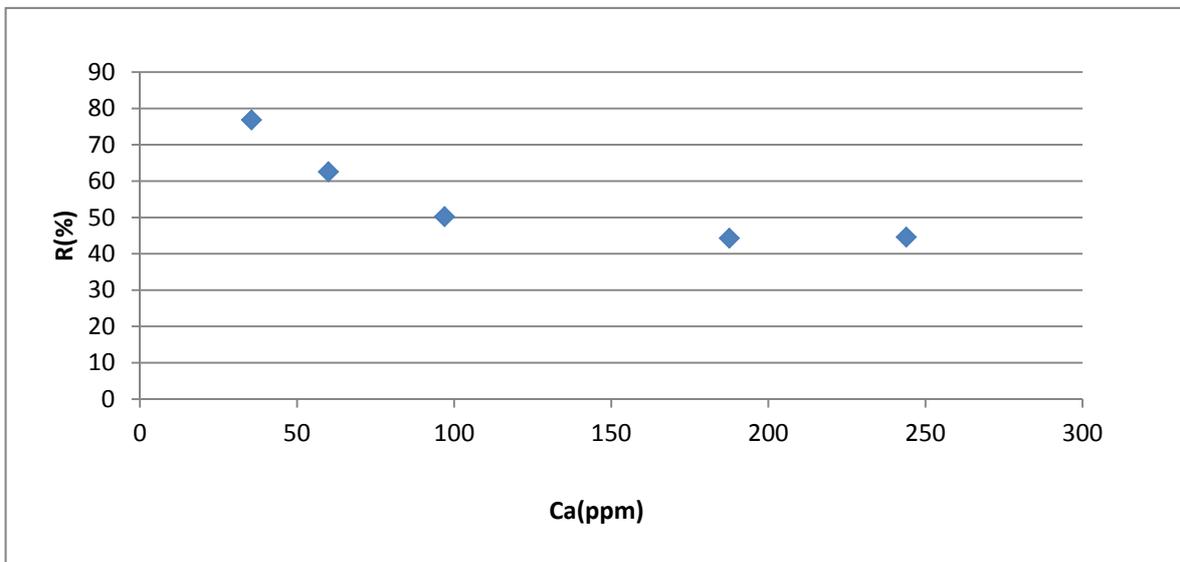


Figura 19. Evolución del índice de rechazo con la concentración de nitratos en el alimento

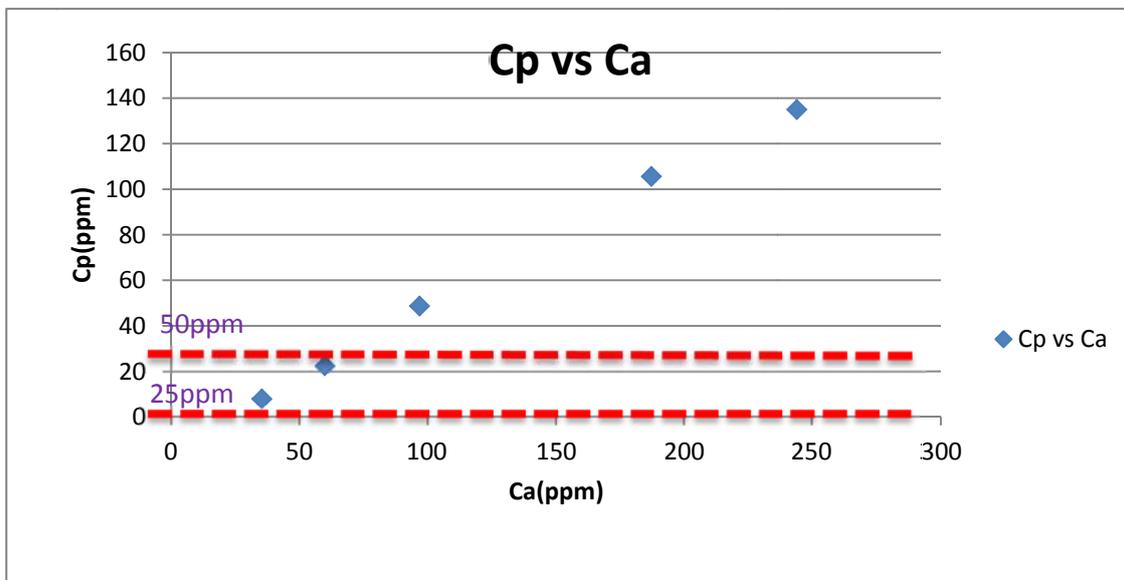


Figura 20. Evolución de la concentración de permeado con la concentración de nitratos.

Los resultados muestran que la membrana ha eliminado nitratos por debajo de la concentración máxima establecida por la legislación (50 ppm) para concentraciones del alimento de hasta 100 ppm. Además, para concentraciones del alimento hasta 60 ppm se consigue un permeado con una concentración de nitratos por debajo del estándar de calidad establecido por la OMS.

4.2.1. Aplicación del Tratamiento en la República del Congo

El análisis fisicoquímico de agua subterránea en Brazzaville (República del Congo) realizado por Timoléon y Fulbert, ha demostrado que este agua es de mala calidad y puede causar enfermedades. Las aguas de los tres pozos analizados se muestran en la Tabla 11. Como se observa, en el Pozo 1 la concentración de nitratos está por debajo del límite de la OMS (50 mg/L), pero en los pozos 2 y 3 la concentración supera dicho límite y el agua no es potable.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente, el agua de los pozos contaminados podría tratarse con nanofiltración para cumplir la concentración recomendada por la OMS de 50 mg/L. Ya que se ha demostrado que se ha demostrado que para concentraciones de partida de hasta 100 ppm se podría reducir el contenido en nitratos por debajo del límite legal.

Tabla 11. Concentración de nitratos en región de Brazzaville (República del Congo) (Barhé 2013)

Parámetros	Unidades	Pozo P1	Pozo P2	Pozo P3	Norma OMS
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mg/L	47,70	118,98	101,57	50

4.3. RESULTADOS DE LOS MODELOS

4.3.1. Cálculo del Coeficiente de Transferencia de Materia

En este apartado se calcula el coeficiente de transferencia de materia (k) para el módulo de arrollamiento en espiral de NF utilizado en el laboratorio. Con la ayuda del software informático Mathcad se realizó el cálculo del coeficiente de transferencia de materia. A continuación se presentan los cálculos realizados:

- Propiedades del fluido

Las propiedades del fluido se han obtenido considerando que el fluido tiene las propiedades del agua pura, ya que las disoluciones son diluidas. Los valores de densidad y viscosidad se han obtenido de tablas bibliográficas para una temperatura de 25°C.

$$\rho = 997.13 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 0.000891 \text{ kg/(m.s)}$$

- Parámetros geométricos

Las dimensiones del módulo y de la membrana se han obtenido de la hoja de especificaciones proporcionada por el fabricante (Figura 21).

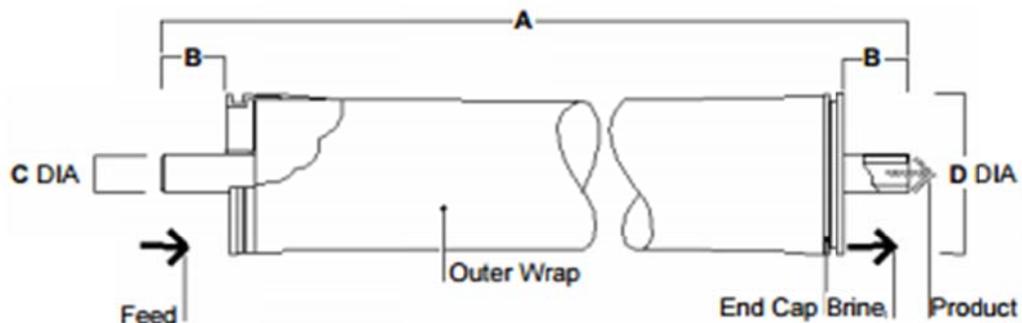


Figura 21. Esquema de las dimensiones del módulo de membrana

Las dimensiones de la membrana necesarias para determinar k son las siguientes:

- Longitud completa: $A=1.016\text{m}$
- Longitud del eje que sobresale de la membrana: $B=30\text{mm}$

Además, otros datos que han sido proporcionados por el fabricante son:

- Espesor del canal: $h = 0.71\text{mm}$
- Área de la membrana: $A_{\text{membrana}} = 2.6 \text{ m}^2$

- Cálculo de la velocidad lineal

Para calcular la velocidad de circulación del fluido por la membrana se debe utilizar la ecuación siguiente:

$$u = \frac{Q_A}{S_T} \quad \text{Ec.14}$$

Donde u es la velocidad lineal a calcular, Q_A es el caudal de alimento, que en estos ensayos tuvo un valor constante de 620 L/h , y S_T es la sección transversal del módulo calculada con la ecuación 15:

$$S_T = b \cdot h \quad \text{Ec.15}$$

Donde b es el ancho de la membrana y h es el valor del espesor del canal de paso.

Para calcular el ancho b de la membrana se ha empleado la ecuación 16:

$$b = \frac{A_{\text{hoja}}}{L_m} \quad \text{Ec.16}$$

Donde A_{hoja} es el área de cada una de las dos hojas de membrana que forman el módulo de arrollamiento en espiral, que valdrá por lo tanto la mitad de A_{membrana} , y L_m es la longitud de la membrana, que de acuerdo al esquema de la Figura 21 se calcula como:

$$L_m = A - 2B \quad \text{Ec.17}$$

Resultando un valor de $L_m=0.956 \text{ m}$.

Sustituyendo este valor en la ecuación 16, se obtiene el ancho de la membrana: $b=1.36\text{m}$

Y con este valor se calcula que la sección transversal de la membrana:

$$S_T = 9.655 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

Por lo que finalmente, la velocidad de circulación en la membrana es de: $u = 0.178 \text{ m/s}$

- Números adimensionales

Para calcular el coeficiente k hace falta primero determinar los siguientes números adimensionales.

- Número de Reynolds, que corresponde a la ecuación x:

$$Re = \rho \cdot u \cdot \frac{d_h}{\mu} \quad \text{Ec.18}$$

Donde,

ρ : densidad del fluido (kg/m^3)

μ : viscosidad del fluido ($\text{kg/(m}\cdot\text{s)}$)

u : velocidad lineal (m/s)

d_h : Diametro hidráulico (m)

- Número de Schmidt, que se calcula mediante la ecuación x:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad \text{Ec.19}$$

Donde,

D_{AB} : Difusividad del nitrato sódico en agua (m^2/s)

Para estimar la difusividad del nitrato sódico en el agua, se han utilizado correlaciones empíricas.

$$D_{AB} = 1.516 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

- Número de Sherwood, que corresponde a la ecuación 20:

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D_{AB}} \quad \text{Ec.20}$$

Donde,

k : coeficiente de transferencia de materia (m/s)

- Diámetro hidráulico

Para calcular el diámetro hidráulico se debe utilizar la ecuación 21:

$$dh = 4 \cdot S_T / p = b \cdot \frac{h}{2(b+h)} \quad \text{Ec.21}$$

Donde,

- p es el perímetro mojado

La ecuación 21 se puede simplificar como:

$$dh = 2 \cdot h \quad \text{Ec.22}$$

ya que el espesor del canal (h) es despreciable frente al ancho de la membrana (b).

Por lo tanto, resulta un valor de: $dh = 1.42 \times 10^{-3} \text{ m}$

Con el d_h se puede calcular el número Reynolds con la ecuación 18: $Re = 283.47$

Mediante la ecuación 19 se calcula el número de Schmidt: $Sc = 589.423$

- Correlación

Como el número Re está en el intervalo [100,400] la correlación que se debe emplear es:

$$Sh = 0.065 Re^{0.875} \cdot Sc^{0.25} \quad \text{Ec.21}$$

- Cálculo de k

Finalmente, despejando k de la ecuación x (número Sh)

$$k = sh \cdot \frac{D_{AB}}{dh} \quad \text{Ec.22}$$

Se obtiene que el valor del coeficiente de transferencia de materia (k) es de:

$$k = 4.785 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Este coeficiente se va a emplear en los modelos para estimar la concentración sobre la superficie de la membrana, como se explicará más adelante.

4.3.2. Modelo de disolución-difusión

Este modelo tiene dos parámetros relacionados con los parámetros físicos de la membrana y del fenómeno de transporte: el coeficiente de permeabilidad del disolvente (A) y el coeficiente de permeabilidad del soluto (B). Las expresiones necesarias para calcular A y B son las ecuaciones fundamentales del modelo indicado anteriormente: Ec.5 y Ec.7.

En el caso de la ecuación 5, como el ensayo se ha realizado con agua pura, su presión osmótica es igual a cero, por lo que la ecuación queda simplificada como:

$$J_v = A \cdot \Delta P \quad \text{Ec.23}$$

La representación de los valores experimentales de J_v frente a cada presión transmembranal ensayada, permitirá determinar el coeficiente de permeabilidad A como la pendiente de la recta ajustada a los puntos experimentales.

En la Figura 22 se muestra el ajuste de la ecuación del flux volumétrico del modelo disolución-difusión (J_v frente a ΔP).

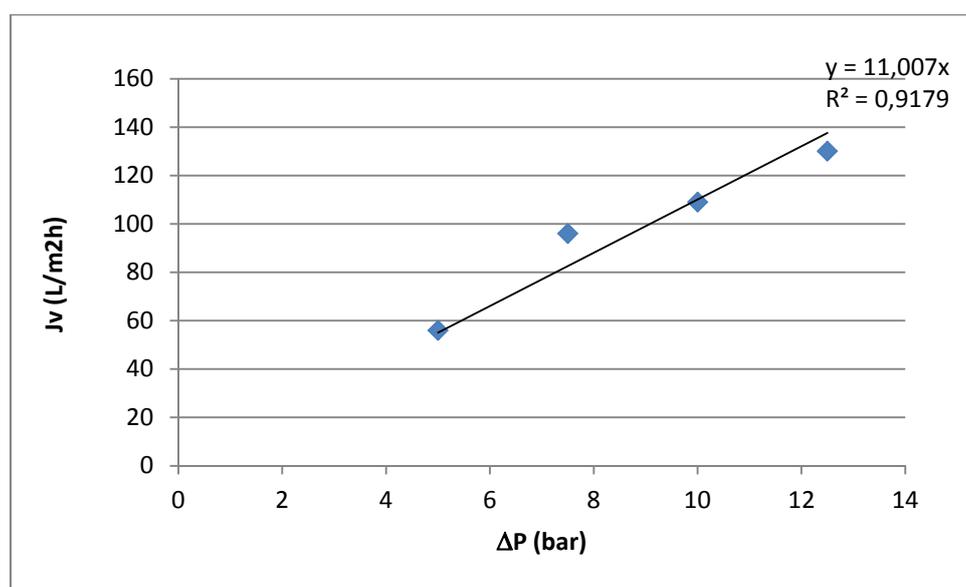


Figura 22. Ajuste de la ecuación del flux volumétrico del modelo disolución-difusión

Como se puede observar en la ecuación de la recta ajustada, la pendiente, y por lo tanto el coeficiente de permeabilidad A, tiene un valor de 11.007 (L/m²hbar).

A continuación, para ver si mejora el ajuste, se representa en la Figura 23 la misma gráfica pero eliminando el punto de 7,5 bar. En dicha figura se observa que la nueva recta de ajuste, cuyo R^2 es aproximadamente del 99%, corresponde a un valor del coeficiente de permeabilidad $A = 10,649$ (L/m²hbar).

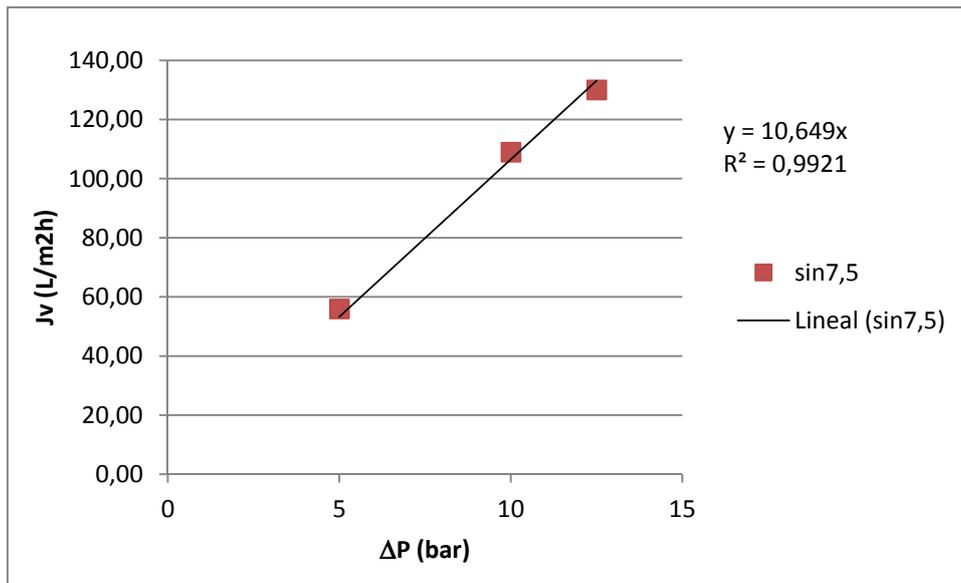


Figura 23. Ajuste de la ecuación del flux volumétrico (sin 7,5)

Con los datos experimentales obtenidos en los ensayos realizados con disoluciones de nitrato sódico de diferente concentración se determina la densidad de flujo de soluto a través de la membrana, J_s y después el parámetro B (ecuación 7).

Para calcular el gradiente de concentración entre las dos caras de la membrana (ΔC), hace falta determinar previamente la concentración sobre la superficie de la misma (C_m) mediante la ecuación 12, utilizando el valor del coeficiente de transferencia de materia (k) del apartado 4.3.1. Como valor de la concentración en la cara del alimento, se tomará la media entre las concentraciones del alimento y del rechazo de cada ensayo:

$$C_{am} = \frac{C_a + C_R}{2} \quad \text{Ec.24}$$

En la Tabla 11 se muestran los resultados de J_s (calculado mediante la ecuación 3) y de las concentraciones necesarias para estimar C_m y ΔC .

Tabla 11. Valores de J_s y concentraciones en los ensayos con nitratos

Ca(ppm)	J_s (mg/m²h)	Cp(ppm)	Ca(ppm)	Cr(ppm)	C_m (ppm)	ΔC (ppm)
35ppm	501,36	8	34,74	43,2	53	45
60,ppm	1352,2	22,47	59,98	71,1	84	61,53
100ppm	2817,55	48,57	97,63	113,18	128	79,43
190ppm	6410,38	106,22	190,69	214,23	243	136,78
250ppm	7456,85	134,99	243,92	274,56	306	171,01

Utilizando estos valores procedemos a obtener el parámetro B representando gráficamente J_s en función de ΔC (Figura 24), de donde B es la pendiente de la ecuación de la recta. Como se observa el valor de R^2 no es tan bueno como cabría esperar, ya que tiene un valor de 88,9%. En la figura 24 se puede observar que la ecuación de la recta es $y=41.309x$, por lo que el valor del coeficiente de permeabilidad al soluto resulta: $B=41.309 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$.

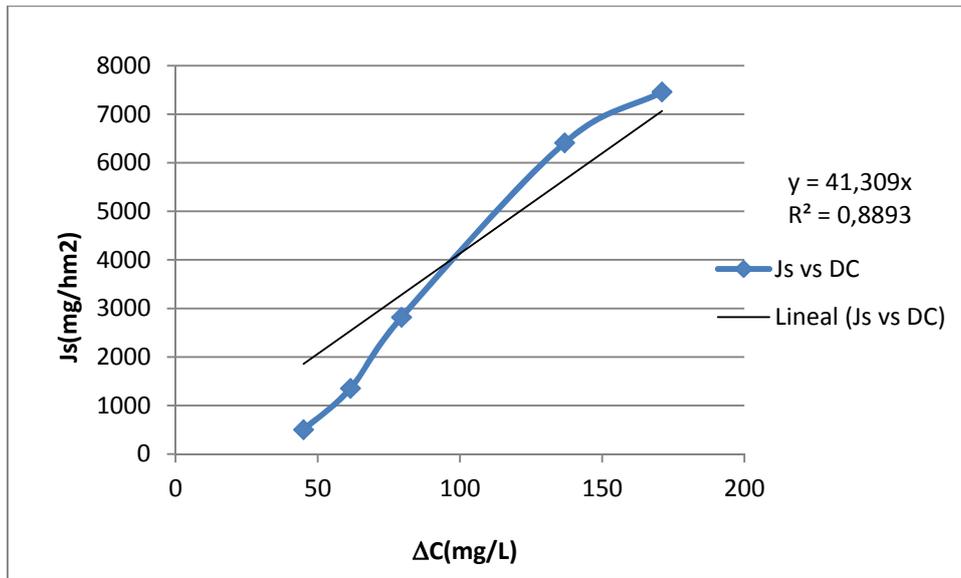


Figura 24. Ajuste de la ecuación del flujo de soluto del modelo de disolución-difusión

4.3.3. Modelo de Kedem-Spiegler

En este apartado se determinan los parámetros de este modelo, que son: L_p , σ y L_s . Estos parámetros son los que aparecen en las ecuaciones de este modelo: Ec.9 y Ec.10. En el caso de la ecuación del flujo volumétrico, la ecuación 9 se simplifica como:

$$J_v = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Ec.25}$$

Ya que el ensayo se realizó con agua pura y la presión osmótica es cero.

Por lo tanto, en este caso el valor de L_p coincide con el del coeficiente A del modelo de disolución-difusión determinado a partir de la gráfica de la Figura 23. Así, $L_p = 10,649 \text{ (L/m}^2\text{hbar)}$.

Para obtener los parámetros de la ecuación del flujo de soluto de este modelo, conviene expresar la ecuación 10 del siguiente modo:

$$\frac{J_s}{\Delta C} = L_s + (1 - \sigma) \cdot J_v \cdot \frac{C_{mL}}{\Delta C} \quad \text{Ec.26}$$

Representando los valores de $J_s/\Delta C$ frente a $(J_v \cdot C_{mL}/\Delta C)$ se podrán obtener L_s como ordenada en el origen, y σ a partir de la pendiente. La concentración media logarítmica se calculará mediante la siguiente ecuación:

$$C_{mL} = \frac{C_m - C_p}{\ln \frac{C_m}{C_p}} \quad \text{Ec.27}$$

En la Tabla 12 se muestran los valores necesarios para representar la gráfica de la Figura 25, donde se realiza el ajuste de la ecuación del flux de soluto del modelo de Kedem-Spiegler.

Tabla 12. Valores para el ajuste de la ecuación del flux de soluto en el modelo de Kedem

Cam(ppm)	J_s (mg/m ² h)	Cm(ppm)	CmL(ppm)	$J_s / \Delta C$ (L/(m ² h))	$J_v C_{mL} / \Delta C$ (L/(m ² h))
38,97	501,36	53	24	11,14	33,42
65,54	1352,24	84	47	21,98	45,97
105,405	2817,55	128	82	35,47	59,89
202,46	6410,38	243	165	46,87	72,80
259,24	7456,85	306	209	43,60	67,51

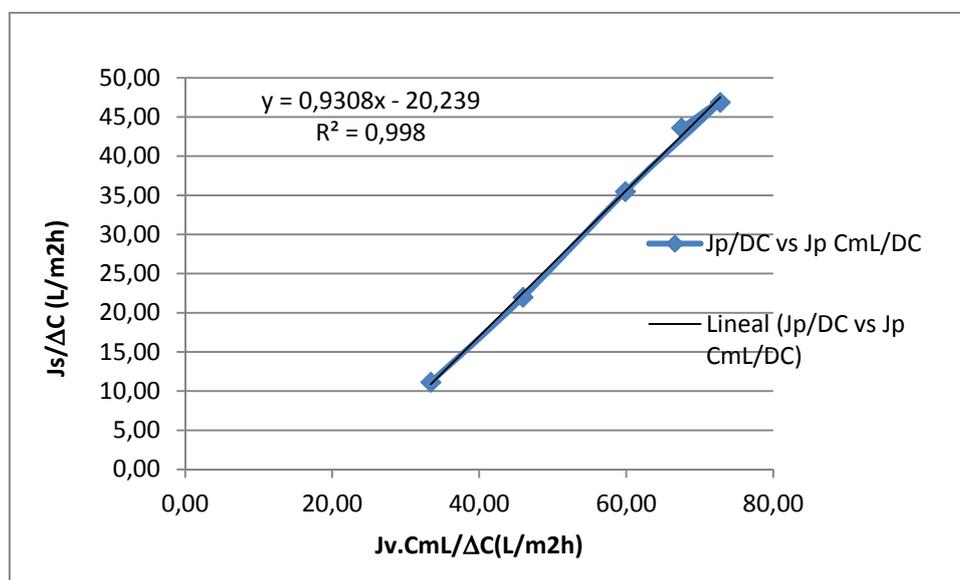


Figura 25. Ajuste de la ecuación del flux de soluto del modelo de Kedem-Spiegler

Decir los valores de L_s y σ , y explicar que el valor de L_s no tiene sentido físico porque es negativo. Por lo tanto el modelo no es válido para las experiencias realizadas

Como se puede observar la ecuación del ajuste corresponde a: $y=0.9308x-20.239$, con un grado de ajuste muy bueno del 99,8%. Los valores que resultan del ajuste son: $\square=1-0,9308=0,0692$, y $Ls = -20,239$, los cuales no tienen sentido, ya que s debería ser en torno a 0,8 como corresponde a un proceso de NF, y Ls no puede tener un valor negativo. Por lo tanto el modelo en este caso no es válido para las experiencias realizadas.

4.3.4. Validación del modelo de disolución-difusión

En este apartado se trata solamente de la validación del modelo de disolución-difusión, porque el de Kedem se ha descartado al no tener sentido alguno de los parámetros obtenidos. Estas validaciones se han hecho con las dos ecuaciones del modelo con los valores de A y B obtenidos en el apartado 4.3.2, y con las condiciones de operación del ensayo con nitratos, explicadas en el apartado 3.3.2. Decir que la validación se ha realizado utilizando el programa Mathcad, y que los resultados completos se pueden encontrar en Anexos.

En la Tabla 13 se muestran los valores experimentales y estimados para los siguientes parámetros: J_v , J_s , C_p y $R(\%)$, así como los errores relativos entre los mismos.

Tabla 13. Resultados de la validación del modelo de disolución-difusión

	Concentraciones de NaNO_3				
	35 ppm	60 ppm	100 ppm	190 ppm	250 ppm
J_v modelo ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$)	60,37	58,29	58,12	57,69	57,45
J_v experimental ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$)	62,67	60,18	58,01	60,35	55,24
Error relativo (%)	3,7	3,1	0,18	4,4	4
J_s modelo ($\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$)	$1,11 \cdot 10^3$	$1,87 \cdot 10^3$	$3,04 \cdot 10^3$	$5,90 \cdot 10^3$	$7,57 \cdot 10^3$
J_s experimental ($\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$)	501,36	$1,35 \cdot 10^3$	$2,82 \cdot 10^3$	$6,41 \cdot 10^3$	$7,46 \cdot 10^3$
Error relativo (%)	121,9	38,4	7,8	7,9	0,92
Rechazo modelo (%)	46,9	46,5	46,5	46,4	46,3
Rechazo experimental (%)	76,84	62,55	50,24	44,29	44,62
Error relativo (%)	38,9	25,7	7,5	4,7	3,8
C_p modelo (ppm)	18,43	32,09	52,28	102,29	130,98
C_p experimental (ppm)	8	22,47	48,57	106,22	134,99
Error relativo (%)	130,4	42,8	7,6	3,7	3

Al observar los resultados se puede determinar que el modelo predice con bastante precisión los valores de J_v , ya que el porcentaje de error para este parámetro es inferior al 5 % en todos los casos.

Respecto a los valores de J_s , $R(\%)$ y C_p , se observa que el modelo se ajusta mejor a los valores experimentales conforme la concentración de NaNO_3 en el alimento aumenta, . Sin embargo, para concentraciones bajas (35 y 60 ppm) los errores son bastante elevados. Con esto se puede estimar que el modelo funcionaría bien para simular valores de J_s , rechazo y C_p a concentraciones de NaNO_3 a partir de 100 ppm, pero no para concentraciones inferiores.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

De acuerdo a los de la presente Tesis Final de Máster se concluye que la Nanofiltración es un proceso adecuado para la eliminación de nitratos en aguas subterráneas. Además, por su rendimiento y su coste, es posible aplicarlo en ciertas regiones de la República del Congo.

Analizando con más detalle los resultados alcanzados en este trabajo, se puede concluir que:

- La metodología empleada en este trabajo ha permitido ver las ventajas de la Nanofiltración frente a otras alternativas de tratamiento. Uno de los criterios empleados para su selección ha sido su facilidad para la posible aplicación en regiones con el problema de nitratos en agua en la República del Congo.
- El desarrollo del procedimiento experimental realizado en el laboratorio ha permitido comprobar el comportamiento de la membrana de nanofiltración, demostrando que es capaz de eliminar nitratos.
- Los resultados experimentales muestran que la membrana ensayada puede eliminar nitratos por debajo de la concentración máxima establecida por la legislación (50 ppm) para concentraciones del alimento de hasta 100 ppm. Además, para concentraciones del alimento hasta 60 ppm se consigue un permeado con una concentración de nitratos por debajo del estándar de calidad establecido por la OMS (25 ppm).

El ajuste de los resultados experimentales a los modelos de disolución-difusión y de Kedem-Spiegler ha permitido determinar los parámetros del modelo de disolución-difusión, sin embargo, el modelo de Kedem se ha descartado al no tener sentido alguno de los parámetros obtenidos.

- En este sentido de la validación de los modelos, de una manera general se puede decir que el modelo funciona aunque hemos tenido algunos problemas de la concentración bajo a la constancia no como cabría esperando. Pero como se muestra en la tabla 13; los modelos predicen con bastante predilección eso se nota por el porcentaje que se va hasta menos de 5%.

- En base a las ventajas técnicas de la Nanofiltración, demostradas en los resultados experimentales de este trabajo, se puede decir que la aplicación de la Nanofiltración es posible y adecuada por la eliminación de nitratos en las aguas subterráneas en la República del Congo.

NOMENCLATURA

COS: Compuestos orgánicos sintéticos
COT: Compuestos orgánicos totales
ED: Electrodialisis
MF: Microfiltración
MTD: Mejores tecnologías disponibles
NF: Nanofiltración
OI: Ósmosis inversa
OMS: Organización Mundial de la Salud
THM: Trihalometanos
TFM: Trabajo de fin de Master
UF: Ultrafiltración
UV: Ultravioleta

A: Coeficiente de permeabilidad del disolvente a través de la membrana
B: Coeficiente de permeabilidad del soluto a través de la membrana
Ca: Concentración de la corriente de alimentación
C_{A,m}: Concentración del disolvente en la superficie de la membrana
C_m: Concentración de soluto sobre la superficie de la membrana en la cara del alimento
C_p: Concentración de permeado
D_{AB}: Difusividad del nitrato sódico en agua
D_{A,m}: Difusividad del disolvente en la membrana
d_h: Diámetro hidráulico
D_{s,m}: Difusividad del soluto en la membrana
J_v: Flujo volumétrico
L_p: Coeficiente de permeabilidad del disolvente
L_S: Coeficiente de permeabilidad del soluto
k: Coeficiente de transferencia de materia
R: Constante de los gases perfectos
R(%): Índice de rechazo
T: Temperatura
Q_a: Caudal de alimento
Q_p: Caudal de permeado
u: Velocidad lineal
V_A: Volumen molar parcial del agua en la disolución
Y: Conversión

ΔP : Presión transmembranal
 $\Delta \pi$: Presión Osmótica
 Δx : Espesor efectivo de la membrana
 μ : Viscosidad del fluido
 ρ : Densidad del fluido
 σ : Coeficiente de reflexión

BIBLIOGRAFIA

Ávila, Julia Pacheco, Armando Cabrera Sansores, and Rosela Pérez Ceballos. "Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México." *Ingeniería* 8.2 (2004): 165-179.

Arce Martínez, Augusto. "Contaminación de nitratos en aguas superficiales y subterráneas: efectos sobre el medio natural y medias correctoras." *Mapfre seguridad; revista de la Fundación MAPFRE* 14.56 (1994): 37-43.

ANTÓN, Almudena et LIZASO, Jesús. Nitritos, nitratos y nitrosaminas. *Fundisa. Artículos de divulgación*, 2003.

Barhé, Timoléon Andzi, and Fulbert Bouaka. "Caractérisation Physicochimique et Chloration des Eaux de Puits Consommées dans la Ville de Brazzaville-Congo (Physicochemical Characterization and Chlorination of Well Water Consumed in Brazzaville-Congo)."

Baker, Richard W. *Membrane technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.

Cano Garcia, Carlos Andres. "Evaluación de un tratamiento de floculación-flotación para el agua residual generada en el procedimiento de subproductos avícolas." (2015).

De Miguel-Fernández, Constantino, and Yaniel M. Vázquez-Taset. "Origen de los nitratos (NO₃) y nitritos (NO₂) y su influencia en la potabilidad de las aguas subterráneas." *Minería & Geología* 22.3 (2006): 9.

Fu, Lee-Lueng, et al. "TOPEX/POSEIDON mission overview." *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)* 99.C12 (1994): 24369-24381.

Gozálvez-Zafrilla, J. M., et al. "Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry." *Desalination* 222.1 (2008): 272-279.

Garcia, François, et al. "Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: membrane choice." *Separation and purification technology* 52.1 (2006): 196-200.

Guizard, Christian G., Anne C. Julbe, and André Ayrat. "Design of nanosized structures in sol-gel derived porous solids. Applications in catalyst and inorganic membrane preparation." *Journal of Materials Chemistry* 9.1 (1999): 55-65.

Guerra, F. D.; 1979, Edafología General, Editorial DAP, La Habana. 350 Páginas

Lapeña, Miguel Rigola. *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. Vol. 27. Marcombo, 1989.

Lapeña, Miguel Rigola. *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. Vol. 27. Marcombo, 1989

Larios Ortiz, Luis. "Contaminación del agua por nitratos: significación sanitaria." *Revista Archivo Médico de Camagüey* 13.2 (2009): 0-0.

Ofouémé-Berton, Yolande. "L'approvisionnement en eau des populations rurales au Congo-Brazzaville." *Les Cahiers d'Outre-Mer. Revue de géographie de Bordeaux* 63.249 (2010): 7-30.

Pontié, M., et al. "Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification." *Desalination* 221.1 (2008): 174-191.

Ramos Mompó, C., and J. A. Ocio Armentia. *La agricultura y la contaminación de las aguas por nitrato*. No. 7/92. Madrid: Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1992.

Rodríguez Guerreiro, M.J. et al. "Revisión legislativa sobre el elemento contaminante boro en aguas residuales industriales (galicia, noroeste de España)." *Dyna*; Vol. 78, núm. 167 (2011); 186-192 *DYNA*; Vol. 78, núm. 167 (2011); 186-192 2346-2183 0012-7353 (2011).

Rosal, Roberto, et al. "Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms." *Environmental Science and Pollution Research* 17.1 (2010): 135-144.

Rautenbach, R., and A. Gröschl. "Separation potential of nanofiltration membranes." *Desalination* 77 (1990): 73-84.

Rodríguez, Marino, et al. "A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters." *Desalination* 127.1 (2000): 1-11.

Santafé-Moros, A., J. M. Gozávez-Zafrilla, and J. Lora-García. "Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions." *Desalination* 185.1 (2005): 281-287.

Trejo Isidoro, Eduardo. "Propuesta de proyecto de Inversión de un sistema de riego. Caso zimapán hidalgo." (2013).

Turner, Ian L., and Peter Nielsen. "Rapid water table fluctuations within the beach face: Implications for swash zone sediment mobility?." *Coastal Engineering* 32.1 (1997): 45-59.

Trejo Isidoro, Eduardo. "Propuesta de proyecto de Inversión de un sistema de riego. Caso zimapán hidalgo." (2013).

Wang, Kai Yu, Youchang Xiao, and Tai-Shung Chung. "Chemically modified polybenzimidazole nanofiltration membrane for the separation of electrolytes and cephalexin." *Chemical Engineering Science* 61.17 (2006): 5807-5817.

ANEXOS

Anexo 1. Validación del modelo de disolución-difusión para 35 ppm

Anexo 2. Validación del modelo de disolución-difusión para 60 ppm

Anexo 3. Validación del modelo de disolución-difusión para 100 ppm

Anexo 4. Validación del modelo de disolución-difusión para 190 ppm

Anexo 5. Validación del modelo de disolución-difusión para 250 ppm

Anexo 1. Validación del modelo de disolución-difusión para 35 ppm

Condiciones de Operación:

Presión: $\Delta P := 5.5$ (bar)

Temperatura: $T := 296.15$ (K)

Caudal de rechazo: $Q_{r2} := 480$ (L/hr)

Concentración de alimento: $Ca2 := 34.74$ (mg/L)

Coefficiente de disociación iónica: $i := 2$

Constante universal de los gases: $R := 0.08314$ (L.bar/K.mol)

Peso molecular del NaNO₃: $M_{NaNO_3} := 84994.7$ (mg/mol)

Características de la membrana:

Área activa de la membrana: $A_{mem} := 2.6$ (m²)

Coefficiente de permeabilidad al disolvente: $A := 11.007$ (L/m².hr.bar)

Coefficiente de permeabilidad al soluto: $B := 41.309$ (L/m².hr)

Coefficiente de transferencia de materia: $k := 172.257$ (L/hr.m²)
(Para fines de anulación de unidades se utiliza este valor de k)

Aplicación del modelo:

Damos valores iniciales a los parámetros que queremos determinar:
(Utilizamos los datos experimentales)

Flux del disolvente: $J_{v2} := 62.67$ (L/m².hr)

Flux del soluto: $J_{s2} := 501.36$ (mg/m².hr)

Concentración en la superficie de la membrana: $C_{m2} := 53$ (mg/L)

Concentración del permeado: $C_{p2} := 8$ (mg/L)

Concentración del rechazo: $C_{r2} := 43.2$ (mg/L)

Concentración media de alimento: $C_{am2} := 38.97$ (mg/L)

Caudal de alimento: $Q_{a2} := 620$ (L/hr)

Caudal de permeado: $Q_{p2} := 140$ (L/hr)

Ecuaciones utilizadas:

Dado

$$J_{v2} = A \cdot \left[\Delta P - \left(\frac{i \cdot C_{m2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} - \frac{i \cdot C_{p2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} \right) \right]$$

$$J_{v2} = \frac{Q_{p2}}{A_{mem}}$$

$$Q_{a2} = Q_{p2} + Q_{r2}$$

$$C_{m2} = C_{p2} + (C_{am2} - C_{p2}) \cdot e^{\left(\frac{J_{v2}}{k} \right)}$$

$$J_{s2} = B \cdot (C_{m2} - C_{p2})$$

$$C_{r2} = \frac{Q_{a2} \cdot C_{a2} - Q_{p2} \cdot C_{p2}}{Q_{r2}}$$

$$C_{am2} = \frac{C_{a2} + C_{r2}}{2}$$

$$C_{p2} = \frac{J_{s2}}{J_{v2}}$$

Resolución de las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} := \text{Find}(Jv2, Js2, Cm2, Cp2, Qa2, Qp2, Cam2, Cr2)$$

Resultados:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 60.367 \\ 1.113 \times 10^3 \\ 45.369 \\ 18.433 \\ 636.953 \\ 156.953 \\ 37.406 \\ 40.072 \end{pmatrix} \begin{matrix} (\text{L/m}^2.\text{hr}) \\ (\text{mg/m}^2.\text{hr}) \\ (\text{mg/L}) \\ (\text{mg/L}) \\ (\text{L/hr}) \\ (\text{L/hr}) \\ (\text{mg/L}) \\ (\text{mg/L}) \end{matrix}$$

$$\text{Rechazo} := 1 - \left(\frac{Cp2}{Ca2} \right) = 0.469$$

Determinación del error de los parámetros obtenidos con el modelo respecto con los datos experimentales:

Error del flux del disolvente del modelo:

$$\text{Error_Jv2} := \frac{62.67 - Jv2}{62.67} \quad \text{Error_Jv2} = 0.037$$

Error del flux del soluto:

$$\text{Error_Js2} := \frac{501.36 - Js2}{501.36} \quad \text{Error_Js2} = -1.219$$

Error del rechazo del modelo:

$$\text{Error_Rechazo} := \frac{0.7684 - \text{Rechazo}}{0.7684} \quad \text{Error_Rechazo} = 0.389$$

Error de la concentración de permeado del modelo

$$\text{Error_Cp2} := \frac{8 - Cp2}{8} \quad \text{Error_Cp2} = -1.304$$

Anexo 2. Validación del modelo de disolución-difusión para 60 ppm

Condiciones de Operación:

Presión: $\Delta P := 5.5$ (bar)

Temperatura: $T := 293.75$ (K)

Caudal de rechazo: $Q_{r2} := 480$ (L/hr)

Concentración de alimento: $Ca2 := 59.98$ (mg/L)

Coefficiente de disociación iónica: $i := 2$

Constante universal de los gases: $R := 0.08314$ (L.bar/K.mol)

Peso molecular del NaNO₃: $M_{NaNO_3} := 84994.7$ (mg/mol)

Características de la membrana:

Área activa de la membrana: $A_{mem} := 2.6$ (m²)

Coefficiente de permeabilidad al disolvente: $A := 10.649$ (L/m².hr.bar)

Coefficiente de permeabilidad al soluto: $B := 41.309$ (L/m².hr)

Coefficiente de transferencia de materia: $k := 172.257$ (L/hr.m²)
(Para fines de anulación de unidades se utiliza este valor de k)

Aplicación del modelo:

Damos valores iniciales a los parámetros que queremos determinar:
(Utilizamos los datos experimentales)

Flux del disolvente: $J_{v2} := 60.18$ (L/m².hr)

Flux del soluto: $J_{s2} := 1352.24$ (mg/m².hr)

Concentración en la superficie de la membrana: $C_{m2} := 84$ (mg/L)

Concentración del permeado: $C_{p2} := 22.47$ (mg/L)

Concentración del rechazo: $C_{r2} := 71.10$ (mg/L)

Concentración media de alimento: $C_{am2} := 65.54$ (mg/L)

Caudal de alimento: $Q_{a2} := 620$ (L/hr)

Caudal de permeado: $Q_{p2} := 140$ (L/hr)

Ecuaciones utilizadas:

Dado

$$J_{v2} = A \cdot \left[\Delta P - \left(\frac{i \cdot C_{m2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} - \frac{i \cdot C_{p2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} \right) \right]$$

$$J_{v2} = \frac{Q_{p2}}{A_{mem}}$$

$$Q_{a2} = Q_{p2} + Q_{r2}$$

$$C_{m2} = C_{p2} + (C_{am2} - C_{p2}) \cdot e^{\left(\frac{J_{v2}}{k} \right)}$$

$$J_{s2} = B \cdot (C_{m2} - C_{p2})$$

$$C_{r2} = \frac{Q_{a2} \cdot C_{a2} - Q_{p2} \cdot C_{p2}}{Q_{r2}}$$

$$C_{am2} = \frac{C_{a2} + C_{r2}}{2}$$

$$C_{p2} = \frac{J_{s2}}{J_{v2}}$$

Resolución de las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} := \text{Find}(Jv2, Js2, Cm2, Cp2, Qa2, Qp2, Cam2, Cr2)$$

Resultados:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 58.292 \\ 1.871 \times 10^3 \\ 77.385 \\ 32.095 \\ 631.56 \\ 151.56 \\ 64.382 \\ 68.785 \end{pmatrix} \begin{matrix} (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \end{matrix}$$

$$\text{Rechazo} := 1 - \left(\frac{Cp2}{Ca2} \right) = 0.465$$

Determinación del error de los parámetros obtenidos con el modelo respecto con los datos experimentales:

Error del flux del disolvente del modelo: $\text{Error}_{Jv2} := \frac{60.18 - Jv2}{60.18} \quad \text{Error}_{Jv2} = 0.031$

Error del flux del soluto: $\text{Error}_{Js2} := \frac{1352.24 - Js2}{1352.24} \quad \text{Error}_{Js2} = -0.384$

Error del rechazo del modelo: $\text{Error}_{Rechazo} := \frac{0.6255 - \text{Rechazo}}{0.6255} \quad \text{Error}_{Rechazo} = 0.257$

Error de la concentración de permeado del modelo $\text{Error}_{Cp2} := \frac{22.47 - Cp2}{22.47} \quad \text{Error}_{Cp2} = -0.428$

Anexo 3. Validación del modelo de disolución-difusión para 100 ppm

Condiciones de Operación:

Presión: $\Delta P := 5.5$ (bar)

Temperatura: $T := 293.85$ (K)

Caudal de rechazo: $Q_{r2} := 480$ (L/hr)

Concentración de alimento: $Ca2 := 97.63$ (mg/L)

Coefficiente de disociación iónica: $i := 2$

Constante universal de los gases: $R := 0.08314$ (L.bar/K.mol)

Peso molecular del NaNO₃: $M_{NaNO_3} := 84994.7$ (mg/mol)

Características de la membrana:

Área activa de la membrana: $A_{mem} := 2.6$ (m²)

Coefficiente de permeabilidad al disolvente: $A := 10.649$ (L/m².hr.bar)

Coefficiente de permeabilidad al soluto: $B := 41.309$ (L/m².hr)

Coefficiente de transferencia de materia: $k := 172.257$ (L/hr.m²)
(Para fines de anulación de unidades se utiliza este valor de k)

Aplicación del modelo:

Damos valores iniciales a los parámetros que queremos determinar:
(Utilizamos los datos experimentales)

Flux del disolvente: $J_{v2} := 58.01$ (L/m².hr)

Flux del soluto: $J_{s2} := 2817.55$ (mg/m².hr)

Concentración en la superficie de la membrana: $C_{m2} := 128$ (mg/L)

Concentración del permeado: $C_{p2} := 48.57$ (mg/L)

Concentración del rechazo: $C_{r2} := 113.18$ (mg/L)

Concentración media de alimento: $C_{am2} := 105.41$ (mg/L)

Caudal de alimento: $Q_{a2} := 620$ (L/hr)

Caudal de permeado: $Q_{p2} := 140$ (L/hr)

Ecuaciones utilizadas:

Dado

$$Jv2 = A \cdot \left[\Delta P - \left(\frac{i \cdot Cm2 \cdot R \cdot T}{M_{NaNO3}} - \frac{i \cdot Cp2 \cdot R \cdot T}{M_{NaNO3}} \right) \right]$$

$$Jv2 = \frac{Qp2}{Amem}$$

$$Qa2 = Qp2 + Qr2$$

$$Cm2 = Cp2 + (Cam2 - Cp2) \cdot e^{-\left(\frac{Jv2}{k}\right)}$$

$$Js2 = B \cdot (Cm2 - Cp2)$$

$$Cr2 = \frac{Qa2 \cdot Ca2 - Qp2 \cdot Cp2}{Qr2}$$

$$Cam2 = \frac{Ca2 + Cr2}{2}$$

$$Cp2 = \frac{Js2}{Jv2}$$

Resolución de las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} := \text{Find}(Jv2, Js2, Cm2, Cp2, Qa2, Qp2, Cam2, Cr2)$$

Resultados:

$$\begin{pmatrix} Jv2 \\ Js2 \\ Cm2 \\ Cp2 \\ Qa2 \\ Qp2 \\ Cam2 \\ Cr2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 58.119 \\ 3.038 \times 10^3 \\ 125.832 \\ 52.279 \\ 631.11 \\ 151.11 \\ 104.769 \\ 111.907 \end{pmatrix} \begin{matrix} (L/m^2 \cdot hr) \\ (mg/m^2 \cdot hr) \\ (mg/L) \\ (mg/L) \\ (L/hr) \\ (L/hr) \\ (mg/L) \\ (mg/L) \end{matrix}$$

$$\text{Rechazo} := 1 - \left(\frac{\text{Cp2}}{\text{Ca2}} \right) = 0.465$$

Determinación del error de los parámetros obtenidos con el modelo respecto con los datos experimentales:

Error del flux del disolvente del modelo: $\text{Error_Jv2} := \frac{58.01 - \text{Jv2}}{58.01}$ $\text{Error_Jv2} = -1.883 \times 10^{-3}$

Error del flux del soluto: $\text{Error_Js2} := \frac{2817.55 - \text{Js2}}{2817.55}$ $\text{Error_Js2} = -0.078$

Error del rechazo del modelo: $\text{Error_Rechazo} := \frac{0.5024 - \text{Rechazo}}{0.5024}$ $\text{Error_Rechazo} = 0.075$

Error de la concentración de permeado del modelo $\text{Error_Cp2} := \frac{48.57 - \text{Cp2}}{48.57}$
 $\text{Error_Cp2} = -0.076$

Anexo 4. Validación del modelo de disolución-difusión para 190 ppm

Condiciones de Operación:

Presión: $\Delta P := 5.5$ (bar)

Temperatura: $T := 293.85$ (K)

Caudal de rechazo: $Q_{r2} := 480$ (L/hr)

Concentración de alimento: $Ca2 := 190.69$ (mg/L)

Coefficiente de disociación iónica: $i := 2$

Constante universal de los gases: $R := 0.08314$ (L.bar/K.mol)

Peso molecular del NaNO₃: $M_{NaNO_3} := 84994.7$ (mg/mol)

Características de la membrana:

Área activa de la membrana: $A_{mem} := 2.6$ (m²)

Coefficiente de permeabilidad al disolvente: $A := 10.649$ (L/m².hr.bar)

Coefficiente de permeabilidad al soluto: $B := 41.309$ (L/m².hr)

Coefficiente de transferencia de materia: $k := 172.257$ (L/hr.m²)
(Para fines de anulación de unidades se utiliza este valor de k)

Aplicación del modelo:

Damos valores iniciales a los parámetros que queremos determinar:
(Utilizamos los datos experimentales)

Flux del disolvente: $J_{v2} := 60.35$ (L/m².hr)

Flux del soluto: $J_{s2} := 6410.38$ (mg/m².hr)

Concentración en la superficie de la membrana: $C_{m2} := 243$ (mg/L)

Concentración del permeado: $C_{p2} := 106.22$ (mg/L)

Concentración del rechazo: $C_{r2} := 214.23$ (mg/L)

Concentración media de alimento: $C_{am2} := 202.46$ (mg/L)

Caudal de alimento: $Q_{a2} := 620$ (L/hr)

Caudal de permeado: $Q_{p2} := 140$ (L/hr)

Ecuaciones utilizadas:

Dado

$$J_{v2} = A \cdot \left[\Delta P - \left(\frac{i \cdot C_{m2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} - \frac{i \cdot C_{p2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO_3}} \right) \right]$$

$$J_{v2} = \frac{Q_{p2}}{A_{mem}}$$

$$Q_{a2} = Q_{p2} + Q_{r2}$$

$$C_{m2} = C_{p2} + (C_{a2} - C_{p2}) \cdot e^{-\left(\frac{J_{v2}}{k}\right)}$$

$$J_{s2} = B \cdot (C_{m2} - C_{p2})$$

$$C_{r2} = \frac{Q_{a2} \cdot C_{a2} - Q_{p2} \cdot C_{p2}}{Q_{r2}}$$

$$C_{a2} = \frac{C_{a2} + C_{r2}}{2}$$

$$C_{p2} = \frac{J_{s2}}{J_{v2}}$$

Resolución de las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} J_{v2} \\ J_{s2} \\ C_{m2} \\ C_{p2} \\ Q_{a2} \\ Q_{p2} \\ C_{a2} \\ C_{r2} \end{pmatrix} = \text{Find}(J_{v2}, J_{s2}, C_{m2}, C_{p2}, Q_{a2}, Q_{p2}, C_{a2}, C_{r2})$$

Resultados:

$$\begin{pmatrix} J_{v2} \\ J_{s2} \\ C_{m2} \\ C_{p2} \\ Q_{a2} \\ Q_{p2} \\ C_{a2} \\ C_{r2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 57.695 \\ 5.902 \times 10^3 \\ 245.166 \\ 102.295 \\ 630.007 \\ 150.007 \\ 204.502 \\ 218.315 \end{pmatrix} \begin{matrix} (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \end{matrix}$$

$$\text{Rechazo} := 1 - \left(\frac{Cp2}{Ca2} \right) = 0.464$$

Determinación del error de los parámetros obtenidos con el modelo respecto con los datos experimentales:

Error del flux del disolvente del modelo: $\text{Error}_{Jv2} := \frac{60.35 - Jv2}{60.35}$ $\text{Error}_{Jv2} = 0.044$

Error del flux del soluto: $\text{Error}_{Js2} := \frac{6410.38 - Js2}{6410.38}$ $\text{Error}_{Js2} = 0.079$

Error del rechazo del modelo: $\text{Error}_{Rechazo} := \frac{0.4429 - \text{Rechazo}}{0.4429}$ $\text{Error}_{Rechazo} = -0.047$

Error de la concentración de permeado del modelo $\text{Error}_{Cp2} := \frac{106.22 - Cp2}{106.22}$ $\text{Error}_{Cp2} = 0.037$

Anexo 5. Validación del modelo de disolución-difusión para 250 ppm

Condiciones de Operación:

Presión: $\Delta P := 5.5$ (bar)

Temperatura: $T := 293.82$ (K)

Caudal de rechazo: $Q_{r2} := 480$ (L/hr)

Concentración de alimento: $Ca2 := 243.92$ (mg/L)

Coefficiente de disociación iónica: $i := 2$

Constante universal de los gases: $R := 0.08314$ (L.bar/K.mol)

Peso molecular del NaNO₃: $M_{NaNO_3} := 84994.7$ (mg/mol)

Características de la membrana:

Área activa de la membrana: $A_{mem} := 2.6$ (m²)

Coefficiente de permeabilidad al disolvente: $A := 10.649$ (L/m².hr.bar)

Coefficiente de permeabilidad al soluto: $B := 41.309$ (L/m².hr)

Coefficiente de transferencia de materia: $k := 172.257$ (L/hr.m²)
(Para fines de anulación de unidades se utiliza este valor de k)

Aplicación del modelo:

Damos valores iniciales a los parámetros que queremos determinar:
(Utilizamos los datos experimentales)

Flux del disolvente: $J_{v2} := 55.24$ (L/m².hr)

Flux del soluto: $J_{s2} := 7456.85$ (mg/m².hr)

Concentración en la superficie de la membrana: $C_{m2} := 306$ (mg/L)

Concentración del permeado: $C_{p2} := 134.99$ (mg/L)

Concentración del rechazo: $C_{r2} := 274.56$ (mg/L)

Concentración media de alimento: $C_{am2} := 259.24$ (mg/L)

Caudal de alimento: $Q_{a2} := 620$ (L/hr)

Caudal de permeado: $Q_{p2} := 140$ (L/hr)

Ecuaciones utilizadas:

Dado

$$J_{v2} = A \cdot \left[\Delta P - \left(\frac{i \cdot C_{m2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO3}} - \frac{i \cdot C_{p2} \cdot R \cdot T}{M_{NaNO3}} \right) \right]$$

$$J_{v2} = \frac{Q_{p2}}{A_{mem}}$$

$$Q_{a2} = Q_{p2} + Q_{r2}$$

$$C_{m2} = C_{p2} + (C_{am2} - C_{p2}) \cdot e^{\left(\frac{J_{v2}}{k} \right)}$$

$$J_{s2} = B \cdot (C_{m2} - C_{p2})$$

$$C_{r2} = \frac{Q_{a2} \cdot C_{a2} - Q_{p2} \cdot C_{p2}}{Q_{r2}}$$

$$C_{am2} = \frac{C_{a2} + C_{r2}}{2}$$

$$C_{p2} = \frac{J_{s2}}{J_{v2}}$$

Resolución de las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} J_{v2} \\ J_{s2} \\ C_{m2} \\ C_{p2} \\ Q_{a2} \\ Q_{p2} \\ C_{am2} \\ C_{r2} \end{pmatrix} := \text{Find}(J_{v2}, J_{s2}, C_{m2}, C_{p2}, Q_{a2}, Q_{p2}, C_{am2}, C_{r2})$$

Resultados:

$$\begin{pmatrix} J_{v2} \\ J_{s2} \\ C_{m2} \\ C_{p2} \\ Q_{a2} \\ Q_{p2} \\ C_{am2} \\ C_{r2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 57.454 \\ 7.526 \times 10^3 \\ 313.162 \\ 130.984 \\ 629.381 \\ 149.381 \\ 261.493 \\ 279.067 \end{pmatrix} \begin{matrix} (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{L}/\text{hr}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \\ (\text{mg}/\text{L}) \end{matrix}$$

$$\text{Rechazo} := 1 - \left(\frac{C_{p2}}{C_{a2}} \right) = 0.463$$

Determinación del error de los parámetros obtenidos con el modelo respecto con los datos experimentales:

$$\text{Error del flux del disolvente del modelo: } \text{Error}_{J_{v2}} := \frac{55.24 - J_{v2}}{55.24} \quad \text{Error}_{J_{v2}} = -0.04$$

$$\text{Error del flux del soluto: } \text{Error}_{J_{s2}} := \frac{7456.85 - J_{s2}}{7456.85} \quad \text{Error}_{J_{s2}} = -9.219 \times 10^{-3}$$

$$\text{Error del rechazo del modelo: } \text{Error}_{\text{Rechazo}} := \frac{0.4462 - \text{Rechazo}}{0.4462} \quad \text{Error}_{\text{Rechazo}} = -0.038$$

$$\text{Error de la concentración de permeado del modelo } \text{Error}_{C_{p2}} := \frac{134.99 - C_{p2}}{134.99} \quad \text{Error}_{C_{p2}} = 0.03$$