



# **Eliminación del colorante Acid Brown-83 en efluentes líquidos mediante membranas de nanofiltración**

**José Antonio Macario Legaz**

2016

**Eliminación del colorante Acid Brown-83 en efluentes líquidos mediante membranas de nanofiltración**

**José Antonio Macario Legaz**

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química.  
Universidad de Murcia.  
Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia.

---

**RESUMEN:**

La importancia de gestionar el agua después de su uso es una tarea vital para mantener en buenas condiciones el medio que nos rodea, además de evitar que las aguas residuales con diferentes tipos de contaminantes lleguen a los cauces de los ríos y finalmente al mar.

La Unión Europea, mediante diferentes tipos de normativas, ha establecido unos valores de concentración de los colorantes en las aguas en la que son vertidos que no pueden ser sobrepasados. En el Estado Español, dichos valores están recogidos en la Ley 2/2013 de Costas o en el Real Decreto 606/2003, en función de si el destino del agua residual es el mar o el cauce público, respectivamente.

Los colorantes se utilizan en infinidad de industrias, como por ejemplo: para dar color a la ropa, plásticos, cerámicas, pinturas, alimentación, fotografías y grabados. La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index).

Por lo general, las corrientes residuales de efluentes textiles son difíciles de tratar, ya que contienen sólidos en suspensión, una elevada demanda química de oxígeno y además el pH es variable. El coste de tratar dichas corrientes es muy elevado por lo que las industrias textiles se ven obligadas a realizar una gran inversión debido a las restricciones cada vez más exigentes de las normativas aplicables en aguas residuales industriales. En la actualidad, la tecnología de membranas en el tratamiento de aguas residuales se plantea como una verdadera alternativa, pues alcanza eficacias de eliminación de compuestos orgánicos muy elevadas y con bajo coste. En concreto, las membranas de nanofiltración se han desarrollado mucho en los últimos años y entre sus ventajas destaca que requieren menos energía que otras tecnologías para obtener los mismos resultados.

La nanofiltración es una técnica de separación por membranas que combina características de la ultrafiltración y de la ósmosis inversa, pues su mecanismo de

separación se basa tanto en diferencias de tamaños, propio de la ultrafiltración, como por solución-difusión, tal como ocurre en ósmosis inversa.

La nanofiltración es una operación de media–baja presión que deja pasar sólo los solutos de tamaño menor de 1 nm, de aquí el término de nanofiltración y las configuraciones más utilizadas para los módulos que las albergan son la de fibra hueca y la de arrollamiento en espiral.

En base a esta tecnología, en el presente trabajo, realizado en el Grupo de Investigación “Análisis y Simulación de Procesos Químicos, Bioquímicos y de Membrana” del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia, se ha estudiado el comportamiento de diferentes tipos de membranas de nanofiltración, en el proceso de eliminación de sales y un colorante; en concreto se han ensayado disoluciones salinas de cloruro de sodio y el colorante estudiado ha sido el Acid Brown-83. Las membranas utilizadas han sido cuatro, todas ellas de nanofiltración, dos de la marca Alfa Laval (modelos NF y NF 99-HF) y las otras dos de Osmonics (modelos Desal 5-DK y Desal 5-DL).

Entre los objetivos planteados se encontraba estudiar la influencia de las diferentes variables de operación sobre el proceso, (presión de operación, pH y concentración de la alimentación), sobre los parámetros característicos del mismo, (flujo de permeado y coeficiente de rechazo), comprobando así la eficacia de esta tecnología en la eliminación de sales y del colorante. Por otro lado, estudiar la posibilidad de aplicar diferentes modelos teóricos al proceso de nanofiltración para explicar el comportamiento del sistema y describir los fenómenos de convección y difusión que tienen lugar.

La función de los modelos de transporte es relacionar las características de comportamiento (densidad de flujo y selectividad) con los parámetros de operación (presión o concentración de soluto). La característica más importante es que los datos experimentales se ajusten a él y poder aplicarlo bajo diferentes condiciones de operación, prediciendo así el comportamiento de la membrana.

Además, se han realizado ensayos con agua destilada y disoluciones de cloruro de sodio para la caracterización de la membrana de forma previa y posterior al paso de cada uno de los colorantes, con el objetivo de conocer la permeabilidad de la membrana, estudiar el comportamiento de la misma y los cambios que pueda experimentar durante el proceso.

Durante los procesos de filtración con membranas el ensuciamiento de la membrana es inevitable incluso con un pretratamiento suficiente. Los tipos y las cantidades de suciedad dependen de muchos factores diferentes, tales como la calidad del agua, tipo de membrana, material de la membrana y diseño y control de los procesos.

De esta manera, se estudia el *fouling* o fenómeno de ensuciamiento de la membrana y se observa también el fenómeno de ensanchamiento de los poros de la membrana, conocido como *swelling*, ocasionado por el paso de sustancias a través de ella. Para observar este ensuciamiento y poder realizar así un estudio morfológico de las membranas se enviaron a un laboratorio externo para que se analizaran mediante microscopía electrónica de barrido.

Para estudiar la influencia de la presión hidráulica sobre el comportamiento del sistema se realizaron diferentes ensayos variando la presión entre 10-30 bar, para la concentración de la alimentación se utilizaron diferentes concentraciones comprendidas entre 25-200 ppm (0,25-2 g/L) y para la influencia del pH se varió éste realizando ensayos a diferentes valores, en concreto 5, 7 y 9.

El trabajo se ha realizado principalmente en el módulo de membranas de la casa comercial INDEVEN CF. Dicho módulo está diseñado a escala de laboratorio para poder obtener así información del comportamiento de membranas planas con un área superficial pequeña. Además del módulo de membranas, se ha utilizado otra serie de equipos con el fin de obtener parámetros de los que se pueda extraer información, para posteriormente comparar y discutir entre las diferentes membranas utilizadas.

Como resultado de este trabajo, los ensayos realizados en la unidad de nanofiltración han puesto de manifiesto que mediante esta técnica es posible la reducción de la cantidad de colorante Acid Brown-83 presente en un efluente líquido, consiguiéndose en todos los ensayos porcentajes de eliminación superiores al 95%.

Los ensayos de permeabilidad de las membranas al disolvente ponen de manifiesto que la membrana NF 99-HF es la que posee un mayor coeficiente de permeabilidad, siendo los valores obtenidos en dicha membrana como mínimo el doble respecto a las otras membranas.

Se ha observado que las membranas cuya capa activa es de polipiperazinamida (Desal 5-DK y Desal 5-DL) se ven más afectadas a un aumento de pH, obteniendo mejores porcentajes de rechazo por un lado, pero con el consecuente descenso de flujo de permeado, mientras que la membrana de poliamida se mantiene invariable prácticamente al aumento de pH, tanto el porcentaje de rechazo medio como el flujo de permeado.

Finalmente, se han seleccionado las membranas Alfa Laval NF y Desal 5-DL como las más adecuadas para el tratamiento de eliminación del colorante Acid Brown-83, atendiendo a los porcentajes de rechazo medio obtenidos y su comportamiento frente a las distintas variables del proceso.

## **ABSTRACT:**

The importance of managing water after use is vital to keep in good condition the environment around us, in addition to prevent wastewater with different types of pollutants reaching the riverbeds and finally the sea task.

The European Union, through different types of regulations, has established concentration values of the dyes in the waters in which they are discharges that can not be exceeded. In the Spanish state, these values are set forth in Law 2/2013 of Costas or in Royal Decree 606/2003, depending on whether the destination of the waste water is the sea or the public, respectively channel.

The dyes are used in many industries, such as: to color clothes, plastics, ceramics, paintings, food, photographs and prints. The chemical industry has developed a wide range of synthetic dyes that allow access to a wide variety of hues. To name this variety of products systematic nomenclature but a trade name and a code number, which are recorded in the Colour Index (Colour Index) is not used.

Usually, textile waste effluent streams are difficult to treat because they contain suspended solids, high chemical oxygen demand and also the pH varies. The cost of treating these currents is very high so that the textile industries are forced to make a big investment due to increasingly stringent regulatory restrictions applicable in industrial wastewater. Currently, membrane technology in wastewater treatment arises as a real alternative, for removal efficiencies reaches very high organic compounds with low cost. Specifically, nanofiltration membranes have been developed greatly in recent years and among its advantages is that require less energy than other technologies to achieve the same results.

Nanofiltration is a technique of membrane separation that combines features of ultrafiltration and reverse osmosis, since its separation mechanism is based both on differences in size, typical of the ultrafiltration, such as solution-diffusion, as in osmosis reverse.

Besides, nanofiltration is an operation of medium-low pressure passes only solutes smaller than 1 nm, hence the term nanofiltration and the most used for modules that host configurations are the hollow fiber and winding in spiral.

Based on this technology, in this study, conducted in the Research Group "Analysis and Simulation of Chemical Processes, Biochemicals and Membrane" Department of Chemical Engineering at the University of Murcia, has studied the behavior of different types of nanofiltration membranes, in the desalting process and a colorant; in particular they have been tested salt solutions of sodium chloride and the dye has been studied Acid Brown-83. The membranes used were four nanofiltration all, two of the brand Alfa

Laval (HF-NF 99 and NF models) and the other two Osmonics (Desal 5-DK and Desal-5-DL models).

Among the objectives was to study the influence of different variables operating on the process (operating pressure, pH and concentration of power) on the characteristic parameters thereof, (permeate flow and rejection coefficient), checking and the effectiveness of this technology in the desalting and coloring. On the other hand, consider applying different theoretical models nanofiltration process to explain the behavior of the system and describe the convection and diffusion phenomena taking place.

The function of transport models is related behavioral characteristics (flux density and selectivity) with operating parameters (pressure or solute concentration). The most important feature is that experimental data fit it and be able to apply under different operating conditions and predicting the behavior of the membrane.

Moreover, trials have been conducted with distilled water and solutions of sodium chloride for the characterization of the membrane before and after form the passage of each of the dyes, in order to know the permeability of the membrane, to study the behavior of the same and the changes you may experience during the process.

During membrane filtration processes membrane fouling it is inevitable even with sufficient pretreatment. The types and amounts of dirt depend on many different, such as water quality, type of membrane, membrane material and design and process control factors.

Thus, the phenomenon of fouling or fouling of membrane and studying the phenomenon of widening of the pores of the membrane, known as swelling, caused by the passage of substances through it is also observed. To observe this fouling and thus to perform a morphological study of the membranes to an outside laboratory were sent to be analyzed by scanning electron microscopy.

To study the influence of the hydraulic pressure on the system behavior different trials were conducted varying the pressure between 10-30 bar, for different feed concentration 25-200 ppm concentrations ranging from (0,25 to 2 g/L) they were used and the influence of pH was varied by assaying it to different values, in particular 5, 7 and 9.

The work was carried out mainly in the membrane module of the commercial INDEVEN CF. This module is designed laboratory scale to obtain information on the behavior of flat membranes with a small surface area. Also the membrane module has been used another set of equipment in order to obtain parameters that can extract information to later compare and discuss between different membranes used.

As a result of this work, tests performed in the nanofiltration unit have shown that using this technique it is possible to reduce the amount of dye Acid Brown-83 present in liquid effluent, which results in all tests percentages higher removal to 95%.

Assays membrane permeability solvent show that membrane NF HF-99 is the one with a higher coefficient of permeability, with the values obtained in said membrane at least double compared to the other membranes.

It has been observed that membranes whose active layer is polipiperazinamida (Desal 5-DK and Desal 5-DL) are more affected by increased pH, obtaining better reject rates on one hand, but with the consequent decrease flow permeate, while the polyamide membrane remains practically unchanged to higher pH, both the mean percent rejection as permeate flow.

Finally, we selected membranes Alfa Laval NF and Desal 5-DL as the most suitable for the treatment of removing dye Acid Brown-83, based on average percentages of rejection obtained and their behavior in the various process variables.

---

## ÍNDICE

<b>1. Introducción y objetivos.</b>	<b>10</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>12</b>
2.1. Colorantes	12
2.1.1. Clasificación de los colorantes.	13
2.1.2. Acid Brown-83.	13
2.2. Tratamientos de eliminación de colorantes en aguas residuales	14
2.2.1. Tratamientos físicos.	14
2.2.2. Tratamientos químicos.	15
2.2.3. Tratamientos biológicos.	15
2.3. Tecnología de membranas.	16
2.3.1. Clasificación.	17
2.4. Proceso de nanofiltración	20
2.4.1. Aplicaciones de la nanofiltración.	20
2.4.2. Polarización por concentración	22
2.4.3. Ensuciamiento y limpieza de membranas	23
2.5. Modelos matemáticos de transporte de membranas en procesos de nanofiltración	25
2.5.1. Modelos Fenomenológicos.	26
2.5.1.1. Modelo de Solución-Difusión	26
2.5.1.2. Modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky	27
2.5.2. Modelos Electrocinéticos.	27
2.5.3. Modelos Basados en los Poros.	28
2.5.4. Modelos Basados en Resistencias.	29
<b>3 Materiales y métodos.</b>	<b>29</b>
3.1. Materiales	29
3.1.1. Membranas.	29
3.1.2. Reactivos utilizados	32
3.1.2. Otros materiales	32
3.2. Equipos	32
3.2.1. Módulo de membranas	32
3.2.2. Espectrofotómetro	35
3.2.3. pHmetro	35
3.2.4. Conductímetro	36
3.2.5. Termopar	36
3.2.6. Balanza de precisión	36
3.2.7. Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable	36
3.3. Métodos	37
3.3.1. Método de operación	37
3.3.2. Método de análisis	38
3.3.2.1. Ensayos con disoluciones patrón de Cloruro de sodio	38
3.3.2.2. Ensayos con el colorante.	39
3.3.3. Series experimentales	40
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
4.1. Parámetros técnicos del proceso de nanofiltración	41
4.2. Caracterización de los procesos	43
4.2.1. Determinación de la permeabilidad mediante ensayos con agua destilada.	44
4.2.2. Determinación de la permeabilidad y del porcentaje de rechazo mediante ensayos con disoluciones salinas de Cloruro de sodio.	47



4.3. Influencia de las condiciones de operación .....	51
4.3.1. Influencia de la presión .....	51
4.3.2. Influencia del pH de la disolución de alimentación .....	53
4.3.3. Influencia de la concentración del colorante Acid Brown-83 en la alimentación .	55
4.4. Estudio morfológico de las membranas utilizadas .....	57
4.5. Aplicación de modelos al sistema de nanofiltración .....	59
4.5.1. Desarrollo del Modelo de Solución-Difusión .....	60
4.5.1.1. Ajuste del ensayo realizado con cloruro de sodio .....	61
4.5.1.2. Ajuste del ensayo realizado con el Acid Brown-83.....	62
4.5.2. Desarrollo del Modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky .....	65
4.5.2.1. Determinación de los parámetros del modelo .....	67
4.5.2.2. Verificación del modelo .....	70
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>73</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>75</b>
<b>7. Anexos.....</b>	<b>79</b>
7.1. Ficha de seguridad del Acid Brown-83 .....	79
7.2. Ensayos de la membrana Alfa Laval NF .....	85
7.3. Ensayos de la membrana Alfa Laval NF 99-HF .....	99
7.4. Ensayos de la membrana Desal 5-DK .....	105
7.5. Ensayos de la membrana Desal 5-DL.....	119

---

# ELIMINACIÓN DEL COLORANTE ACID BROWN-83 EN EFLUENTES LÍQUIDOS MEDIANTE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

---

**José Antonio Macario Legaz**

*Departamento de Ingeniería Química.  
Facultad de Química. Universidad de Murcia.  
Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia.*

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La concienciación por parte de la sociedad para que la industria deje la menor huella posible en el entorno que nos rodea, hace que cada vez las normativas ambientales sean más exigentes, obligando a las industrias a estar actualizadas en materia de generación de residuos.

La industria textil y sus productos provocan una gran variedad de impactos medioambientales y toxicológicos. Sin embargo, debido a la complejidad y a la gama de productos químicos implicados y a la falta de datos, resulta difícil realizar una evaluación exacta de tal impacto. Se han realizado esfuerzos en Europa para, cuando menos, evitar las sustancias químicas de mayor preocupación, aunque, desgraciadamente, no se puede decir lo mismo en el ámbito mundial.

El Grupo de Investigación Análisis y Simulación de Procesos Químicos, Bioquímicos y de Membranas del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia posee una amplia trayectoria en el estudio de eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en disoluciones acuosas mediante procesos de separación físicos (adsorción en carbón activo y tecnologías de membrana como la ósmosis inversa y la nanofiltración), así como tratamientos de oxidación avanzados mediante luz ultravioleta (lámparas Excimer). Concretamente, la investigación que se está llevando a cabo se basa en la eliminación de sales y de diferentes tipos de colorantes, de pesos moleculares comprendidos entre 300-700 g/mol, mediante membranas de nanofiltración y ósmosis inversa.

A lo largo de la historia, los colorantes que pueden estar presentes en las aguas han supuesto un grave problema ambiental, debido al color que aportan y por la cantidad de productos tóxicos que contienen. Además, estos compuestos provocan una disminución de la capacidad de autodepuración del agua, ya que impiden el paso de la

luz solar, lo que imposibilita que las plantas realicen la fotosíntesis, provocando que la actividad biológica de los microorganismos se vea seriamente afectada.

Esta tecnología se ha convertido en una parte importante de los procesos de separación de compuestos en función de su tamaño y carga. La membrana actúa como un filtro que deja pasar el agua y retiene las moléculas de mayor tamaño que el poro. Algunas de las ventajas de este proceso son su sencillez, su bajo coste, su mayor flexibilidad y menor mantenimiento.

En los últimos años los procesos de tecnología de membranas, tales como la ultrafiltración, ósmosis inversa y la nanofiltración, se han ido introduciendo en el campo del tratamiento del agua. La nanofiltración, al igual que la ósmosis inversa, es una tecnología de membranas que utiliza la presión como fuerza impulsora del proceso. Frente a otros métodos, la nanofiltración puede ser una alternativa interesante. Se trata de un proceso que ha demostrado su eficacia en la eliminación de materia orgánica, color, determinados compuestos orgánicos presentes en aguas residuales. Este proceso permite asegurar la calidad química y microbiológica del agua pues es capaz de retener bacterias, virus y contaminantes no iónicos.

Entre sus aplicaciones destaca:

- Separación y/o concentración de sustancias para tratamientos de efluentes industriales y para la reutilización de aguas.

Además en otros sectores se utiliza por ejemplo para:

- Concentración de zumos
- Concentración de proteínas
- Separación de metales de baños concentrados
- Eliminación de sulfatos

El objetivo principal del estudio ha sido:

- Estudiar la eliminación del colorante Acid Brown-83 mediante membranas de nanofiltración.

A partir de objetivo principal subyacen los siguientes:

- Caracterizar inicial y finalmente las diferentes membranas mediante estudios de permeabilidad y selectividad.
- Poner a punto el dispositivo experimental utilizado, el método de operación llevado a cabo para realizar los ensayos y el método analítico del compuesto estudiado, el colorante Acid Brown-83.

- Estudiar la influencia de las condiciones de operación (presión, pH, concentración de alimentación) sobre los valores de porcentaje de rechazo y flujo de permeado.
- Estudiar mediante microscopía electrónica de barrido la evolución de las membranas utilizadas.
- Aplicar los modelos de Solución-Difusión y S-K-K (Spiegler-Kedem-Katchalski) sobre los datos experimentales para ver si es posible predecir el comportamiento de las membranas en la eliminación del colorante y de las sales.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Colorantes

Los colorantes son una parte fundamental en el mundo que nos rodea, se utilizan en infinidad de industrias, como por ejemplo: para dar color a la ropa, plásticos, cerámicas, pinturas, alimentación, fotografías y grabados. No hay que confundir el término colorante con pigmento, mientras que los colorantes son completamente solubles en su medio (agua o disolventes orgánicos), los pigmentos están compuestos por partículas insolubles en su medio, por lo que deben dispersarse finamente en un aglutinante. La industria de los colorantes tiene una producción mundial del orden de 90 millones de kilogramos al año. En la Figura 2.1 se puede observar un ejemplo del abanico de colores que se dispone.



Figura 2.1. Gama de colorantes usados en la industria textil

Para poder hablar de colorantes primero hay que hacer algunas reseñas en cuanto al color. Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes

de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco.

Si nos remontamos a los orígenes del tintado, la evidencia más antigua de teñido de textiles fue encontrada en el gran asentamiento neolítico de Çatalhöyük en el sur de Anatolia, donde fueron encontradas huellas de los tintes rojos, posiblemente extraídos a partir del pigmento ocre del óxido de hierro de la arcilla [1].

### 2.1.1. Clasificación de los colorantes

Existen varias formas de clasificar los colorantes industriales. Una clasificación podría ser según su origen, entre los que tenemos naturales como el carmín y artificiales como el cristal violeta. Otra forma de clasificar a los colorantes, es según su comportamiento químico, donde encontramos tres tipos: ácidos, básicos y neutros.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). Los colorantes están clasificados en diferentes volúmenes por su aplicación como tintes, su estructura química y su nombre comercial.

### 2.1.2. Acid Brown-83

El Acid Brown-83 (3-Amino-4-methoxy benzene sulfonic acid; CAS 13011-68-2) posee una fórmula química  $C_{18}H_{13}N_6NaO_8S$  y su peso molecular es 496,39 g/mol. El grupo cromóforo en este colorante es el grupo azo, debido a que posee dos, se considera un colorante di-azo. Los grupos auxocrómicos que se encuentran en esta moléculas son dos; el grupo  $-OH$  y el  $-NH_2$

En la Figura 2.2 se puede apreciar la estructura del colorante empleado.

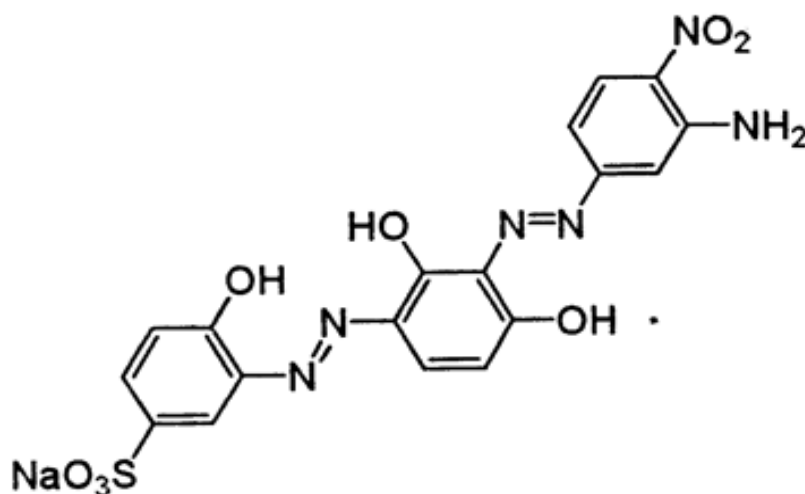


Figura 2.2. Estructura del Acid Brown-83

## **2.2. Tratamientos de eliminación de colorantes en aguas residuales**

Por lo general, las corrientes residuales de efluentes textiles son difíciles de tratar, ya que contienen sólidos en suspensión, y poseen una elevada demanda química de oxígeno siendo el pH variable [2].

Todo ello conlleva que el coste de tratar dichas corrientes sea muy elevado por lo que las industrias textiles se ven obligadas a realizar una gran inversión debido a las restricciones cada vez más exigentes de las normativas aplicables en aguas residuales industriales. Hoy en día, cada vez más, se están desarrollando nuevas metodologías de eliminación de colorantes en aguas residuales para reducir la problemática ambiental así como los costes asociados a los tratamientos.

Estos tratamientos se pueden clasificar en físicos, químicos y biológicos, siempre atendiendo al tamaño de la industria, tipo de residuo e intensidad de tratamiento necesaria. En los tratamientos físicos el compuesto no sufre transformación alguna en su estructura, en los químicos, como su nombre indica, se produce un cambio químico de los compuestos y por último, en los biológicos, se hace uso de microorganismos, en los tratamientos más usados y conocidos, para la eliminación de los contaminantes [3-5].

Aunque los tratamientos químicos y biológicos son efectivos, a menudo generan subproductos y tienen un mayor consumo energético frente a los físicos. Es por esto, que el presente Trabajo Fin de Máster hace uso de un proceso físico de tratamiento, aplicando la tecnología de membranas.

### **2.2.1. Tratamientos físicos**

Entre los diferentes tratamientos físicos empleados para la reducción de contaminantes, destacan las técnicas de adsorción y los procesos de filtración con membranas.

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancia en una superficie o interfase [6]. Existen dos tipos de adsorción, por un lado, se tiene la fisisorción, donde se involucran las fuerzas de Van der Waals que conllevan una unión débil y puede suponer que este tipo de adsorción sea reversible. La quimisorción, es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente [7], esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible.

La eficacia del proceso de adsorción se ve influenciada por una gran variedad de parámetros, como la interacción entre el tinte y el soporte, superficie específica, tamaño de partícula, temperatura, pH o tiempo de contacto [8].

Los métodos de tratamiento basados en el uso de membranas permiten una separación efectiva de las moléculas de colorante y otros compuestos de mayor

tamaño al del poro de la membrana seleccionada. Principalmente, se emplean las técnicas de ósmosis inversa y nanofiltración [9]. Este método será desarrollado en más profundidad en apartados posteriores.

Además de estas dos técnicas, también existen el intercambio iónico y la coagulación-floculación. El intercambio iónico se basa en la transferencia de materia fluido-sólido, se lleva a cabo mediante la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La principal ventaja de esta técnica es que no hay pérdida de adsorbente durante su regeneración, sin embargo, el coste y los disolventes necesarios para la limpieza son caros y no es apta para todo tipo de colorantes [10].

Las aguas residuales, en proporciones variables, tienen sólidos en suspensión que pueden sedimentar con el tiempo, pero también contienen sólidos que no sedimentan con facilidad; una parte de estos sólidos que no sedimentan, son coloides, es decir, partículas que se encuentran estabilizadas por una serie de cargas de igual signo sobre su superficie, lo que impide el choque de partículas y la formación de flóculos evitando así la sedimentación. La sedimentación, normalmente se consigue con la adición de agentes químicos y agitación.

### **2.2.2. Tratamientos químicos**

Dentro de este tipo de métodos, los procesos de oxidación constituyen el tratamiento más común de decoloración. El principal agente oxidante es el peróxido de hidrógeno. Este agente debe ser activado por algún medio como por ejemplo la luz ultravioleta. En función de dicha activación se puede distinguir distintos métodos de decoloración [10]. La oxidación química elimina el colorante del efluente en el que está presente mediante la ruptura del anillo aromático de sus moléculas [11].

Entre los diferentes procesos avanzados de oxidación, el Fenton y Foto-Fenton son considerados los más apropiados debido a su elevada eficacia y bajo coste.

Otro agente oxidante utilizado es el ozono. La ozonización para la eliminación del color se recomienda porque no se generan lodos líquidos, se requiere poco espacio, es fácil de operar y los residuos se descomponen en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O entre otras ventajas. Sin embargo, como desventaja destaca la mayor toxicidad de algunos de los compuestos generados que los colorantes de partida [12].

### **2.2.3. Tratamientos biológicos**

Pese a que los efluentes son químicamente estables y resistentes al ataque microbiano, la aplicación de microorganismos a la degradación de aguas que contienen colorantes sintéticos es una opción atractiva, ya que presenta una serie de ventajas como son: procesos relativamente económicos, costes de operación bajos y

los efluentes generados tras la degradación parcial o total de los productos iniciales son limpios. Los métodos biológicos empleados para la eliminación de colorantes son: bioadsorción, biodegradación y los métodos enzimáticos, entre otros.

### **2.3. Tecnología de membranas**

La tecnología de membranas ha ido adquiriendo en estos últimos años importancia debido, como suele ser habitual, a que se trata de una tecnología de costes relativos bajos que presenta buenos rendimientos, sin menospreciar su carácter no contaminante y sus condiciones de operación suaves.

El proceso de separación por membranas se basa en la utilización de membranas semipermeables, que actúan como un filtro específico que deja pasar el agua, mientras retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. El filtro actúa gracias a una fuerza impulsora, la cual puede ser un gradiente de presión (dando lugar a un flujo de volumen), un gradiente de concentración o de potencial químico [13].

En todos los procesos de membranas, la alimentación se divide en dos corrientes: una de ellas pasa a través de la membrana y se denomina “permeado” y la otra, la rechazada por la membrana y con una concentración relativamente alta de soluto, se denomina “rechazo”.

Existen dos factores que determinan la efectividad de un proceso de filtración de membrana y depende de la membrana utilizada: selectividad y productividad. La selectividad es la capacidad que tiene la membrana para permitir el paso de ciertas sustancias e impedir el paso de otras, se expresa mediante el coeficiente de rechazo (expresado en %). Por otro lado, la productividad es la capacidad que tiene la membrana para ser atravesada por el efluente, para poder obtener una mayor o menor cantidad de permeado. Se expresa en  $l/m^2 \cdot h$  de líquido permeado [14-17].

En la Tabla 2.1 se recogen las principales características de los distintos tipos de procesos de membrana.



Tabla 2.1. Características de los procesos de membrana

	Osmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
Diámetro del poro (nm)	<0,5*	1	1 – 100	100 – 10000
Especies retenidas	Sales	Pequeñas moléculas	Macromoléculas coloidales	Partículas coloidales
Necesidad de pretratamiento	Indispensables	Indispensables pero simplificados	Limitación por colmataje físico	Limitación por Colmataje físico
Mecanismos de transferencia	Solución-difusión	Capilar + solución-difusión	Capilar	Capilar
Selectividad al paso de sales minerales	Nula (retención<95%)	Apreciable (del 20 al 95%)	Débil (<10%)	Nula
Valor de la presión osmótica	Importante	Medio	Débil	Despreciable
Presiones de trabajo aplicadas (Pa)	$3 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$	$10^6 - 4 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5 - 10^6$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$
Caudales específicos** (l/hm <sup>2</sup> )	10 – 60	50 - 100	40 – 200	150 – 1500
Consumo energético (kWh/m <sup>3</sup> )	2 – 10	0,5 - 2	<1	-
Procesos concurrentes	Evaporación, electrodiálisis, intercambio iónico	Intercambio iónico, cromatografía	Precipitación química, cromatografía sobre gel, diálisis	Centrifugación, filtración sobre diatomeas

\* Valor teórico, el mecanismo de transferencia es de tipo difusional

\*\* Los valores dados no son absolutos [18].

Existe una gran selección de membranas disponible en el mercado. La variedad de materiales, nombres comerciales y fabricantes parece complicar el proceso de selección. Entre las casas más reconocidas a nivel mundial destacan: Toray, Dow Filmtec, Osmonics, Desal, Trisep e Hidranautics.

### 2.3.1. Clasificación

Según el tamaño de las partículas separadas, se pueden distinguir diferentes tipos de filtración. En función del tamaño de poro, los procesos con membranas se pueden clasificar en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Existen otros procesos de separación con membranas, dependiendo del

parámetro con el que se evalúen, como por ejemplo la diálisis y electrodiálisis o el intercambio iónico.

Atendiendo a su estructura, las membranas se pueden diferenciar, por un lado, entre membranas simétricas y asimétricas, y por otro lado, entre homogéneas y heterogéneas. Las membranas simétricas son aquellas que ofrecen las mismas características físico-químicas a lo largo de su espesor. Además, si toda ella participa en el proceso de permeación, se denomina homogénea. Por el contrario, será heterogénea si el componente activo que propicia el proceso de transporte está anclado sobre un soporte adecuado, o disuelto en una fase líquida. En el caso de estar constituida por la yuxtaposición de dos o más membranas simétricas diferentes se denomina asimétrica.

Estas membranas asimétricas presentan una capa densa y delgada, conocida como capa activa, y debajo un lecho poroso que sirve de soporte. Las membranas asimétricas se emplean fundamentalmente en procesos que involucran gradientes de presión elevados.

Dentro de las membranas asimétricas, se pueden diferenciar dos tipos de membranas; las membranas integrales, que son aquellas donde existe continuidad entre la capa activa y el lecho poroso; y las membranas compuestas de capa fina, que son las que poseen material diferente entre la capa activa y el sustrato microporoso. Estas últimas cuentan con tres capas diferenciadas: la capa superior o capa activa, la capa intermedia, perteneciente al lecho poroso y que actúa como soporte de la capa activa, y la capa inferior, constituida por un tejido reforzado responsable de la resistencia mecánica de la membrana. En referencia a la composición química, las membranas pueden ser orgánicas o inorgánicas. Las membranas orgánicas son aquellas cuya capa activa está fabricada por un polímero o copolímeros orgánicos, como por ejemplo, membranas de acetato de celulosa, poliéter-urea o polifurano sulfonado. Por otro lado, las membranas inorgánicas están constituidas por materiales inorgánicos, presentan mayor estabilidad química y mejor resistencia a la temperatura, y están fabricadas con materiales cerámicos, vidrios, fosfocenos o carbonos.

Las membranas se definen por un tamaño de poro uniforme o tamaño de corte (Molecular Weight Cut Off, MWCO), equivalente al peso molecular de una molécula patrón a partir de la cual se produce la retención de más del 90% del soluto [18]. A continuación, en la Figura 2.3 se muestra un esquema de los procesos de separación de partículas según su tamaño.

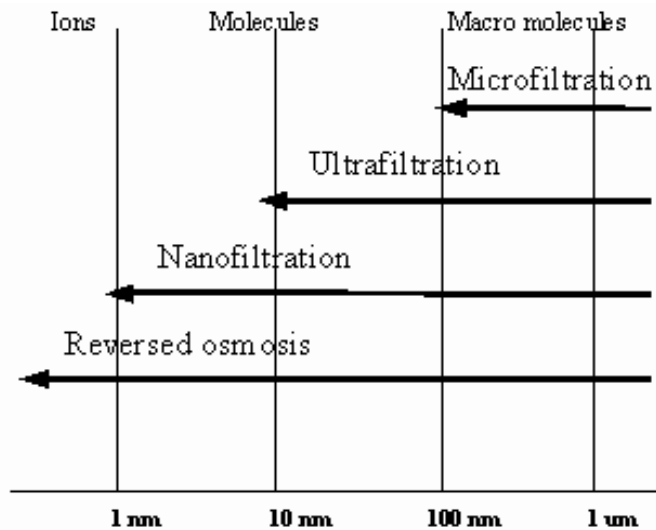


Figura 2.3. Procesos de separación de partículas según su tamaño

A partir de la figura anterior, vemos que las membranas usadas para la microfiltración tienen un tamaño de poro comprendido entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ . Esta técnica proporciona una elevada eliminación de sólidos en suspensión, incluyendo la mayoría de bacterias, así como la eliminación parcial de virus y macromoléculas. Se suele emplear cuando la concentración de STD (sólidos totales disueltos) no presenta problemas, ya que los poros de la membrana son comparativamente más grandes para filtrar partículas muy pequeñas.

Por otro lado, los poros de las membranas de ultrafiltración pueden retener partículas de 0.001-0.1  $\mu\text{m}$ . Con este tipo de membranas se rechazan las macromoléculas, todo tipo de microorganismos como virus y bacterias, y otros tipos de partículas.

El principio de la micro y la ultrafiltración es la separación física, donde el tamaño de poro de la membrana determinará hasta qué punto se eliminará los sólidos disueltos, la turbidez y los microorganismos. Estos dos procesos de separación de membrana tienen como punto crítico el mantenimiento de los valores de permeabilidad en las diferentes condiciones de operación, y por lo tanto, el control del ensuciamiento de las membranas y su necesidad de limpieza por medios físicos y/o químicos.

En cuanto a la nanofiltración, elimina los contaminantes de tamaño superior al nanómetro (0,001 $\mu\text{m}$ ). Este tipo de proceso es el que se ha utilizado en el presente Trabajo Fin de Máster, por ello se ha desarrollado más ampliamente en el siguiente apartado.

Por último, la ósmosis inversa elimina prácticamente todas las sales, los solutos de bajo peso molecular y los sólidos en suspensión. Por ello, se utilizan las membranas de ósmosis inversa cuando se necesita agua muy pura o de elevada calidad.

## 2.4. Proceso de nanofiltración

La nanofiltración es una técnica de separación por membranas que combina características de la ultrafiltración y de la ósmosis inversa, pues su mecanismo de separación se basa tanto en diferencias de tamaños, propio de la ultrafiltración, como por solución-difusión, tal como ocurre en ósmosis inversa.

La nanofiltración es una operación de media–baja presión que deja pasar sólo los solutos de tamaño menor de 1 nm, de aquí el término de nanofiltración y las configuraciones más utilizadas para los módulos que las albergan son la de fibra hueca y la de arrollamiento en espiral.

Una propiedad interesante de estas membranas es la ligera carga superficial que poseen. La interacción de dicha carga con los solutos juega un papel importante en el proceso, ya que sirve para separar iones de diferente valencia, obteniéndose mejores resultados en la eliminación de iones divalentes que en la de monovalentes. Así las membranas de nanofiltración estuvieron inicialmente diseñadas para la separación de iones como el calcio, el magnesio o el sulfato, con objeto de descalcificar el agua.

Debido a que el tamaño de poro es mayor, la nanofiltración deja pasar una mayor cantidad de iones monovalentes que la ósmosis inversa, siendo la diferencia de presión osmótica entre las soluciones en cada lado de la membrana inferior a la ósmosis inversa ( $10^6$  a  $4 \cdot 10^6$  Pa). Esta situación resulta ser una de las principales ventajas de la nanofiltración frente a la ósmosis para la eliminación de compuestos orgánicos, que en su mayoría quedan retenidos por la membrana sin necesidad de aplicar altas presiones, con el correspondiente ahorro económico.

Por otra parte, estas membranas son una excelente barrera física para las moléculas orgánicas disueltas, y permiten la reducción de metales pesados, del carbono orgánico total (COT), de la turbidez y el color, de pesticidas y de los precursores de los trihalometanos (THM). No obstante, la mayoría de los gases disueltos, como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), pasan a través de las membranas.

Además, la nanofiltración ha demostrado ser capaz de rechazar todo tipo de virus, bacterias, y otros organismos patógenos, pero raramente es utilizada con este fin, puesto que tanto la ultrafiltración como la microfiltración pueden alcanzar el mismo grado de rechazo patógeno con menores costes [19-21].

### 2.4.1. Aplicaciones de la nanofiltración

La nanofiltración se utiliza cuando se quieren retener iones divalentes y microsolutos con pesos moleculares comprendidos entre los 300 y los 1500 g/mol.

Dependiendo de la finalidad con la que se utilice la nanofiltración, puede ser tan interesante la obtención del rechazo como la del permeado, ya que esta tecnología

permite eliminar compuestos indeseables además de recuperar productos de interés. Al proceso de nanofiltración se le pueden atribuir numerosas aplicaciones, estando algunas de ellas recogidas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Aplicaciones industriales de la nanofiltración [21]

Industria	Aplicación
Alimentaria	Desmineralización parcial del lactosuero
	Concentración de proteínas
	Desmineralización de disoluciones azucaradas
	Reciclado de nutrientes en procesos fermentativos
	Separación de solventes de aceites vegetales
	Recuperación de soluciones de limpieza
	Purificación de ácidos orgánicos
	Concentración de zumos
Textil	Eliminación del color de los efluentes del tintado
	Separación de aminoácidos
	Recuperación de agua y de sales
	Recuperación de las aguas de blanqueo
Papelera	Eliminación de lignina, lignosulfatos y derivados clorados
	Recuperación de agua
Química	Eliminación de sulfatos
	Obtención de bromuro
	Recuperación de sosa
Galvanoplastia	Separación de metales pesados de disoluciones ácidas
	Recuperación de níquel, cromo y aluminio
	Separación de metales de baños concentrados
Agricultura	Eliminación de fosfatos, nitratos y sulfatos
	Eliminación de selenio en aguas residuales

### 2.4.2. Polarización por concentración

Cuando se desarrolla un proceso de separación por membranas, a medida que el permeado atraviesa la membrana y transcurre el tiempo de operación, van quedando solutos en las cercanías de la membrana, del lado de la alimentación, los cuales pertenecen a los compuestos disueltos que no han podido pasar al permeado. Dichos solutos deben ser arrastrados por la corriente de rechazo, pero al ser la velocidad existente en las proximidades de la superficie de la membrana casi nula, sólo pueden pasar a la corriente rápida del rechazo por difusión. Ésta se produce en sentido contrario a la del flujo de permeado, razón por la que se denomina retrodifusión, dando lugar a una zona en la que la concentración de especies es mayor que la del resto de la disolución. Esta zona es conocida como la capa límite.

Esta situación se denomina polarización de la membrana, y al aumento de la concentración que sufre la disolución en contacto con la superficie se le denomina concentración por polarización [22]. En la Figura 2.4 se aprecia la formación de la capa de polarización en la membrana.

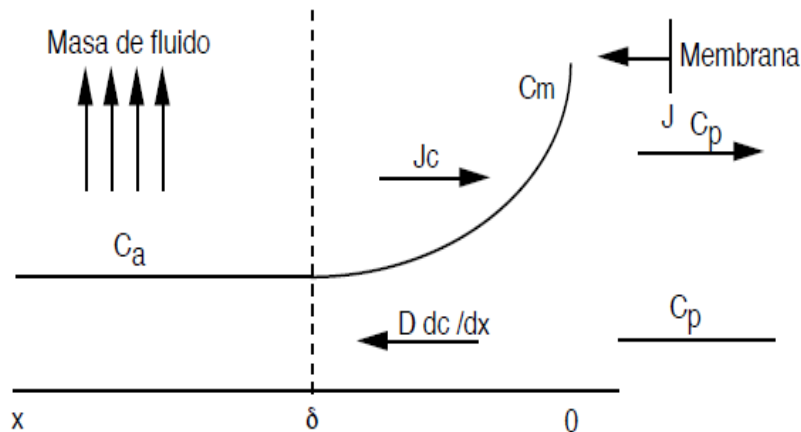


Figura 2.4. Formación de la capa de polarización

La polarización por concentración es uno de los principales problemas que surge cuando se trabaja con membranas accionadas por presión, ya que aumenta la resistencia al transporte. Con el tiempo esta concentración de soluto en las proximidades de la superficie de la membrana se incrementa, pero llega hasta un valor límite para el que los dos flujos opuestos se igualan y se llega al estado estacionario. Sin embargo puede suceder que la concentración de soluto en la capa de polarización se incremente hasta que llegue a formarse una capa de gel que se opone a la transferencia de materia.

La capa límite se forma rápidamente durante el proceso, pero desaparece cuando se suspende el gradiente de presión, pero la capa de gel se forma más lentamente, y suele ser permanente [20].

### 2.4.3. Ensuciamiento y limpieza de las membranas

El ensuciamiento de una membrana se define como la deposición de sólidos suspendidos o disueltos en la superficie externa de la membrana, o entre los poros de la misma, dando lugar a un reparto irregular de los flujos. Esto acelera la concentración por polarización de la membrana, con el consecuente aumento del consumo de energía, una mayor frecuencia de limpieza y la reducción de la vida útil de la membrana. Este ensuciamiento conlleva una disminución del rendimiento de la eliminación [15].

Por otra parte, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada define ensuciamiento u obstrucción como el proceso que resulta en una reducción del rendimiento de la membrana, causado por la deposición de sólidos, en suspensión o sólidos disueltos, en la superficie externa de la membrana, en los poros de la membrana o entre los poros de la membrana.

Durante los procesos de filtración con membranas el ensuciamiento de la membrana es inevitable incluso con un pretratamiento suficiente. Los tipos y las cantidades de suciedad dependen de muchos factores diferentes, tales como la calidad del agua, tipo de membrana, material de la membrana y diseño y control de los procesos.

Cuando las partículas obstruyen los poros de la membrana a esto se le llama bloqueo de los poros, también conocido como "scaling". La resistencia que aparece a consecuencia de la adsorción en o sobre la membrana se llama bioobstrucción.

Partículas, bioobstrucción y scaling harán que sea necesaria una mayor carga de trabajo, para mantener un cierto nivel de capacidad de filtración. Llegará el punto en que la presión se incrementará tanto que ya no será rentable económicamente [15].

A continuación se detallan algunas de las causas más importantes del ensuciamiento de las membranas:

- Precipitaciones: en las sales tales como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  al superar su producto de solubilidad se produce su precipitación. Además también pueden precipitar óxidos metálicos. Los metales que pueden precipitar son el hierro, el manganeso y el aluminio.
- Depósitos: Pueden producirse debido a partículas de gran tamaño, coloides o masas microbianas. Las partículas de mayor tamaño quedan retenidas, produciéndose una filtración mecánica. Los coloides son partículas muy pequeñas (0,01-10  $\mu\text{m}$ ) provistas de carga eléctrica superficial que atraen

iones, formando capas estables sobre la membrana. El problema ocurre cuando están presentes materiales biológicos que pueden disminuir el rendimiento de la instalación, destruyendo la capa activa, ensuciando las membranas y posibilitando la aparición de microorganismos en el permeado.

- Otras causas: Aparición de azufre coloidal que es difícil de eliminar, compuestos orgánicos que pueden destruir la membrana y aceites y grasas que forman películas sobre las membranas y reducen el porcentaje de rechazo.

Cuando una membrana sufre ensuciamiento, es posible recuperarla si se limpia inmediatamente. Por el contrario, si se sigue trabajando su recuperación puede ser irreversible.

Es necesario observar la evolución con el tiempo de los parámetros característicos en condiciones estacionarias para saber si se produce ensuciamiento. Como primera indicación del ensuciamiento se observa un aumento de la pérdida de carga en los módulos. Resumiendo, se puede decir que es necesario realizar una limpieza si:

- $\Delta$  paso de sales  $>15\%$
- Variación de la producción  $>10\%$
- Variación del caudal de rechazo  $>10\%$
- $\Delta$  pérdida de carga  $>20\%$
- $\Delta$  presión de alimentación  $>10\%$
- Se realizan periodos de parada superior a una semana
- Antes de aplicar reactivos de regeneración de membranas
- Antes de una parada superior a 24 horas

De entre las técnicas disponibles para llevar a cabo la limpieza de membranas destacan:

- ✓ Limpieza mecánica. Se necesita cepillo o esponja para desprender mecánicamente la suciedad. Se aplica a módulos de placas y también a los tubulares, haciendo circular por el interior bolas de esponja.
- ✓ Limpieza con permeado a presión (flushing). Consiste en lavar las membranas con agua permeada, desplazando así la disolución que se está tratando en el interior de las tuberías y en los módulos del sistema, impidiendo de esta manera la corrosión y la precipitación de sustancias sobre los mismos.



- ✓ Limpieza con chorro de aire. Se inyecta una mezcla de aire/agua por la tubería de abastecimiento. Con esta inyección de aire se forman burbujas, implicando un sistema de limpieza mucho más turbulento. Esta turbulencia hace que la suciedad se desprenda de la superficie de la membrana.
- ✓ Limpieza química. Se hace circular a través de los módulos en circuito cerrado una serie de productos químicos capaces de disolver las precipitaciones y de eliminar los depósitos existentes en las membranas. El producto químico a utilizar dependerá de las sustancias depositadas. Entre los productos que se suelen utilizar están la lejía, el ácido hipocloroso y el peróxido de hidrógeno.

Por lo general se combinan los métodos de limpieza. El método escogido depende de muchos factores. En la práctica el método a utilizar se determina con ensayos de prueba y error [15, 18].

## **2.5. Modelos matemáticos de transporte de membranas en procesos de nanofiltración**

La función de los modelos de transporte es relacionar las características de comportamiento (densidad de flujo y selectividad) con los parámetros de operación (presión o concentración de soluto). La característica más importante es que los datos experimentales se ajusten a él y poder aplicarlo bajo diferentes condiciones de operación, prediciendo así el comportamiento de la membrana.

Para que esto sea posible, los modelos deben incluir parámetros y variables que se correspondan con magnitudes que tengan una interpretación física, puesto que si sólo se basan en ajustes matemáticos no se podrá prever la evolución del sistema.

Los factores a tener en cuenta para la formulación de modelos eficaces son los siguientes:

- Flujo de permeado y porcentaje de rechazo en función de las variables de operación (presión, caudal, pH, temperatura y concentración).
- Mecanismo de transporte de las especies químicas iónicas y de los solutos no cargados a través de la membrana.
- Tamaño de poro, porosidad y espesor de la membrana.
- Densidad de carga, grado de ensuciamiento y de hinchamiento de la membrana [23].

Los modelos se pueden clasificar en cuatro categorías: modelos fenomenológicos, electrocinéticos, basados en los poros y basados en resistencias.

### 2.5.1. Modelos Fenomenológicos

Estos modelos se basan en la termodinámica de los procesos reversibles, los parámetros obtenidos son aplicables en una única situación, por lo que solo son válidos para unas condiciones concretas, no siendo extrapolables a otras condiciones.

Dentro de los modelos fenomenológicos se encuentran:

- Modelo de Solución-Difusión.
- Modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky.
- Modelo de la Teoría de la Película.
- Modelo de Solución-Difusión Modificado.
- Modelo de Solución-Difusión Imperfecto.
- Modelo combinado de Solución-Difusión y de la Teoría de la Película.

En este Trabajo Fin de Máster se ha hecho hincapié en dos de estos modelos, Spiegler-Kedem-Katchalsky y Solución-Difusión.

#### 2.5.1.1. Modelo Solución-Difusión

En este modelo tanto el soluto como el disolvente se disuelven en las capas de una superficie homogénea no porosa de la membrana y, cada uno de ellos, se difunde de manera desacoplada debido a su propio gradiente de potencial químico. Este gradiente resulta de las diferencias de concentración y de presión a través de la membrana.

Las diferencias de solubilidades y difusividades del soluto y el disolvente en la membrana son importantes en este modelo, ya que estas influyen sobre las velocidades de permeación en la misma. Este modelo, aunque es fundamental, no llega a representar la totalidad del flujo de permeado, puesto que no tiene en cuenta las imperfecciones de las membranas [20].

Según este modelo, el transporte de materia a través de la membrana se produce en tres etapas: adsorción, difusión y desorción. Las moléculas de disolvente que están en contacto con la membrana se disuelven en el polímero constituyente, luego difunden a través de la misma como moléculas individuales y finalmente, se desorben para formar la corriente de permeado.

### 2.5.1.2. Modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky

El modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky es un modelo propio de las membranas de nanofiltración que calcula los parámetros del sistema teniendo en cuenta que el transporte a través de la membrana también es consecuencia de la combinación entre un flujo difusivo y un flujo convectivo, pero además, tiene en cuenta las características de la membrana para rechazar los contaminantes, es decir, estudia mediante sus parámetros si existe una adsorción del contaminante en la membrana, o mejor dicho, si existe una reflexión de éste que lo aleja de la misma.

Este modelo tiene su punto de partida en los modelos basados en relaciones de transporte fenomenológicas, que expresan la relación entre la fuerza impulsora y el flujo de componente de forma lineal.

### 2.5.2. Modelos Electrocinéticos

De entre los diferentes modelos electrocinéticos, el modelo basado en la ecuación Nerst-Planck es el más utilizado. Estos modelos parten de que la naturaleza de la membrana es porosa y la ecuación de la densidad de flujo de los distintos iones ( $J_i$ , mol/m<sup>2</sup>·s) a través de los poros se expresa mediante la Ecuación 2.1:

$$J_i = -K_{i,d} \cdot D_s \cdot \left(\frac{dC}{dx}\right) - \left(\frac{z_i \cdot C_m \cdot K_{i,d} \cdot D_s}{R \cdot T}\right) \cdot F \cdot \left(\frac{d\Psi}{dx}\right) + K_{i,c} \cdot C_m \cdot v \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Dónde:

$C_m$ : concentración en la membrana (mol/m<sup>3</sup>).

$D_s$ : Difusividad del soluto (m<sup>2</sup>/s).

$F$ : constante de Faraday (9,648·10<sup>4</sup> C/mol).

$K_{i,c}$ : factor de retardo para la convección.

$K_{i,d}$ : factor de retardo para la difusión.

$R$ : constante de los gases (8,314 J/molK).

$T$ : temperatura absoluta (K).

$v$ : velocidad del fluido (m/s).

$z_i$ : carga del ión.

$d\Psi$ : diferencia de potencial (V).

### 2.5.3. Modelos Basados en los Poros

Los modelos basados en los poros tienen en cuenta que las membranas son porosas y que las sustancias que cruzan las membranas, lo hacen infiltrándose a través de los poros de la misma.

En este modelo se considera la hipótesis de que los poros son cilíndricos y que tienen un mismo diámetro. En la realidad esta hipótesis no sucede, ya que los poros son "tortuosos" y de diferentes tamaños. Dentro de los Modelos basados en los Poros, se pueden encontrar los siguientes tipos:

- Modelo de flujo en los poros
- Modelo de poros finos
- Modelo combinado de poro fino y de la Teoría de la Película
- Modelo SHP (Steric hidrante Pore Model)

En la Figura 2.5 se puede observar las diferencias entre el potencial químico, la presión y la actividad del solvente antes, durante y después del paso a través de las membranas para un modelo de solución-difusión y un modelo basado en los poros.

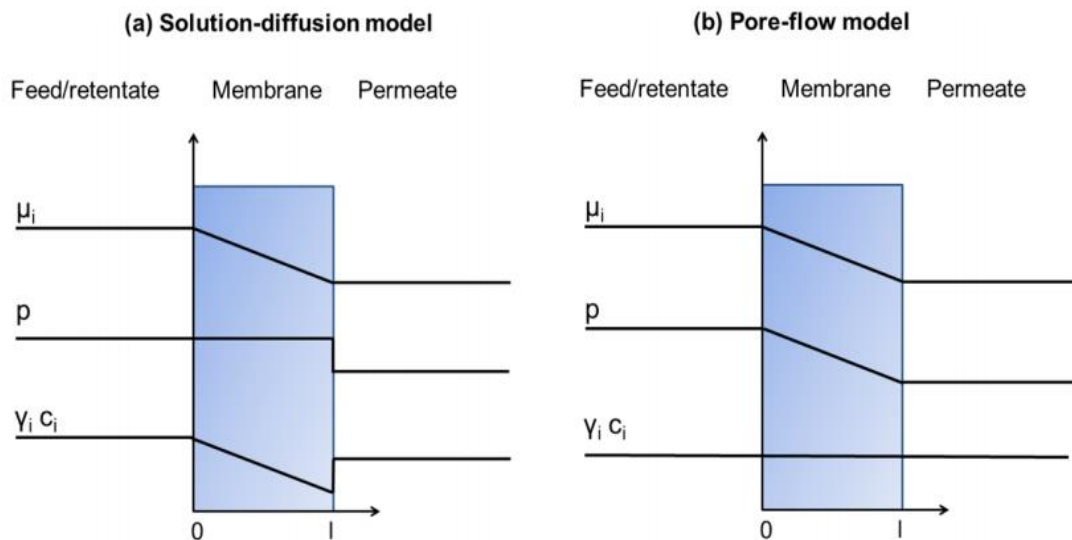


Figura 2.5. Perfiles del potencial químico, presión y actividad del solvente característicos para una filtración impulsada por presión de una disolución de un solo componente a través de una membrana de acuerdo con a) modelo Solución-Difusión b) modelo basado en los poros [24]

#### 2.5.4. Modelos Basados en Resistencias

Los modelos basados en resistencias consideran que el transporte del disolvente al cruzar la membrana se puede descomponer en varias resistencias, similar a lo que ocurre en los fenómenos de transferencia de calor.

Estos modelos parten de la ley de Darcy [25], según la cual el proceso de filtración a través de la membrana viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q_p = \frac{A \cdot dP}{\eta \cdot R_t} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Siendo:

A: área de filtración de la membrana

$Q_p$ : caudal de permeado obtenido

$R_t$ : suma de las distintas resistencias

$\eta$ : viscosidad del disolvente

dP: presión transmembrana

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Materiales

##### 3.1.1. Membranas

En el estudio realizado se han utilizado cuatro membranas de diferentes características y fabricantes, todas ellas de nanofiltración. Sus especificaciones técnicas más importantes se muestran en las Tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

Tabla 3.1. Características más importantes de la membrana Alfa Laval NF 99-HF [26-28]

<b>MEMBRANA NF 99-HF</b>	
Firma suministradora	Alfa Laval
Fabricante	Dow Chemical
Denominación del producto	NF 99-HF
Tipo de membrana	Compuesta de capa fina en poliéster
Composición química	Poliamida
Área superficial (cm <sup>2</sup> )	30
Máxima presión tolerada (bar)	55
Rechazo al MgSO <sub>4</sub> (%)	≥98
Rango de pH	3-9
Temperatura máxima (°C)	50

Tabla 3.2. Características más importantes de la membrana Alfa Laval NF [26-27]

<b>MEMBRANA NF</b>	
Firma suministradora	Alfa Laval
Fabricante	Dow Chemical
Denominación del producto	NF
Tipo de membrana	Compuesta de capa fina en poliéster
Composición química	Poliamida
Área superficial (cm <sup>2</sup> )	30
Máxima presión tolerada (bar)	55
Rechazo al MgSO <sub>4</sub> (%)	≥98
Rango de pH	3-9
Temperatura máxima (°C)	50

Tabla 3.3. Características más importantes de la membrana Desal 5-DL [29-31]

<b>MEMBRANA DL</b>	
Firma suministradora	Indeven
Fabricante	Osmonics
Denominación del producto	Desal 5-DL
Tipo de membrana	Compuesta de capa fina en polisulfona
Composición química	Polipiperazinamida
Área superficial (cm <sup>2</sup> )	30
Máxima presión tolerada (bar)	40
Rechazo al MgSO <sub>4</sub> (%)	96
Rango de pH	1-11
Temperatura máxima (°C)	90

Tabla 3.4. Características más importantes de la membrana Desal 5-DK [30-32]

<b>MEMBRANA DK</b>	
Firma suministradora	Indeven
Fabricante	Osmonics
Denominación del producto	Desal 5-DK
Tipo de membrana	Compuesta de capa fina en polisulfona
Composición química	Polipiperazinamida
Area superficial (cm <sup>2</sup> )	30
Máxima presión tolerada (bar)	34,5
Rechazo al MgSO <sub>4</sub> (%)	98,5
Rango de pH	2-11
Temperatura máxima (°C)	50

### 3.1.2. Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados durante la experimentación han sido los siguientes:

- Acid Brown-83 (3-Amino-4-methoxy benzene sulfonic acid; N° CAS: 13011-68-2), con fórmula química  $C_{18}H_{13}N_6NaO_8S$  de peso molecular 496,39 g/mol, suministrado por Alfa Industries.
- Cloruro sódico (NaCl), de peso molecular 58,4 kg/kmol, suministrado por Panreac.
- Hidróxido sódico (NaOH), de peso molecular 40 kg/kmol, del 97% de riqueza, suministrado por Tecnoquim S.L.

### 3.1.3. Otros materiales

Otros materiales que se han utilizado como material de laboratorio: cubetas de cuarzo de tres ml de capacidad y un paso óptico de 1 cm, probetas de diferentes tamaños para medir volúmenes de permeado, matraces para la preparación de las distintas disoluciones, tubos de ensayo para posterior medida de la absorbancia y vasos de precipitados para la medida de la conductividad.

## 3.2. Equipos

El trabajo se ha realizado principalmente en el módulo de membranas de la casa comercial INDEVEN CF. Dicho módulo está diseñado a escala de laboratorio para poder obtener así información del comportamiento de membranas planas con un área superficial pequeña. Además del módulo de membranas, se han utilizado otra serie de equipos con el fin de obtener parámetros de los que se pueda extraer información, para posteriormente comparar y discutir entre las diferentes membranas utilizadas.

### 3.2.1. Módulo de membranas

La instalación consta de tres partes fundamentalmente: depósito de alimentación, bomba de impulsión del fluido de trabajo y el conjunto donde se coloca la membrana. Además posee un rotámetro y un manómetro que indica la presión de rechazo. En la Figura 3.1 se puede observar el esquema general de la instalación.



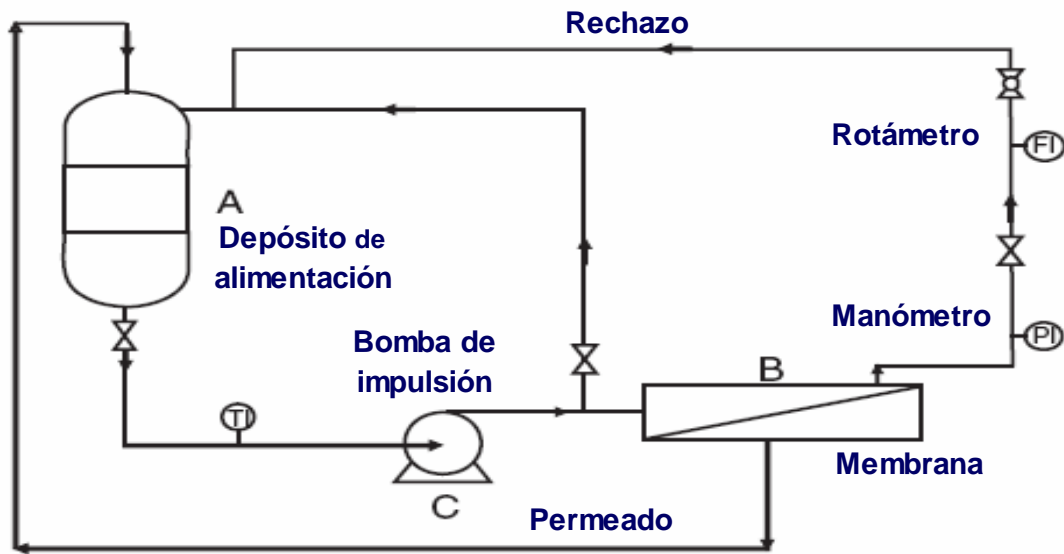


Figura 3.1. Esquema general de la instalación

El depósito de alimentación es un tanque cilíndrico, con un serpentín interno para mantener el fluido del interior a una temperatura constante. Posee múltiples entradas y salidas, tanto para fluidos como para instrumentos auxiliares como puede ser por ejemplo una sonda de temperatura. Cuenta con una capacidad de 12 litros. En la Figura 3.2 se puede observar el tanque anteriormente descrito.

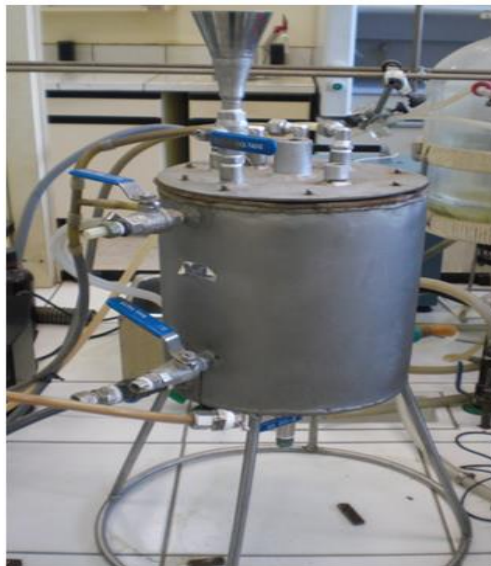


Figura 3.2. Tanque de alimentación

El fluido pasa desde el tanque hasta la bomba de impulsión a través de una tubería de goma flexible. La bomba es de triple pistón, de la casa Flowmax. Consta de tres válvulas de acero AISI 316 y de colectores dobles resistentes a la corrosión. El caudal se regula a través de una válvula manual de aguja. En la figura 3.3 se muestra una imagen de la bomba donde se puede apreciar la entrada y salida del fluido en la bomba.



Figura 3.3. Bomba de impulsión

La corriente de llegada a la membrana se divide en dos, corriente de permeado y corriente de rechazo que es recirculada al tanque. Además, al tanque llega otra corriente procedente de la bomba de impulsión, que sirve para la descarga de la válvula de desaireación y control del caudal.

La disposición de la membrana en el módulo se presenta en la Figura 3.4:



Figura 3.4. Disposición de la membrana en el módulo

La membrana tiene un área superficial útil de 30 cm<sup>2</sup>, se coloca junto al espaciador de la alimentación con la capa brillante hacia la placa base (superficie donde se sitúa la capa activa). El siguiente paso es colocar el espaciador de permeado y por último la placa de cierre. El conjunto queda cerrado mediante dos juntas tóricas, con un apriete logrado por dos tornillos de sujeción. Esto hará que no se fugue el fluido mientras se realizan los ensayos.

El rechazo de la membrana va hacia el tanque de alimentación para asegurar así un funcionamiento en continuo. En el trayecto existe un manómetro y una válvula para ajustar la presión de trabajo. Además, hay situado un rotámetro de la casa comercial Tecfluid, puede medir caudales en un rango de 50 a 400 l/h.

### 3.2.2. Espectrofotómetro

Para la medida de la absorbancia en las muestras, se utiliza el espectrofotómetro de la marca Shimadzu modelo UV-160. La medida se realiza a la longitud de onda específica del colorante, que en nuestro trabajo es 443 nm. Seguidamente, se calcula la concentración a partir de las medidas de absorbancia obtenidas.

### 3.2.3. pHmetro

El pHmetro usado es el modelo micropH 2000 de la marca Crison. Con él se medirá el valor del pH, con el fin de ajustar dicho valor en los ensayos de variación del pH.

### **3.2.4. Conductímetro**

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo con un conductímetro de sobremesa de la marca Crison, modelo EC-Metro GLP 31. Posteriormente, se calcula la concentración de la disolución salina. Mediante este equipo se puede hacer una caracterización de la membrana usada.

### **3.2.5. Termopar**

El seguimiento de la temperatura se ha realizado mediante un termopar de la marca Eurech, modelo XS PT-100 con sonda.

### **3.2.6. Balanza de precisión**

Con el fin de medir con precisión, se ha utilizado la balanza marca Sartorius, modelo CP224S, con un error de precisión de  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  g.

### **3.2.7 Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable**

Para realizar el estudio del ensuciamiento de las membranas utilizadas tras los ensayos realizados, se utilizó el microscopio electrónico de barrido de la casa Hitachi, modelo S-3500N, propiedad de la Universidad Politécnica de Cartagena, cuyas características se muestran a continuación:

- Resolución: 3 nm (modo de alto vacío) o 4,5 nm (modo de bajo vacío)
- Aumentos: 15 - 300.000
- Tensión de aceleración: 0,3 - 30 Kv
- Rango de presión variable: 1 - 270 Pa
- Detector de electrones secundarios
- Detector de electrones retrodispersados Robinson
- Detector de electrones secundarios en presión variable
- Detector de rayos X
- Platina eucéntrica con control por ordenador y movimientos motorizados en X,Y,Z, R y T
- Platina de enfriamiento para crio-SEM (-190°C  $\pm$ 60°C)
- Portamuestras de enfriamiento por Peltier (-15  $\pm$ 50 °C)

- Resolución digital de la imagen de hasta 2560 x 1920 pixels

Además en la figura 3.5 Se muestra una imagen del equipo utilizado [33].



Figura 3.5. Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable

La técnica de microscopía se utilizó como complemento para obtener información sobre la geometría superficial de las membranas estudiadas que logre facilitar la interpretación de los resultados obtenidos en los ensayos encaminados a caracterizar el comportamiento de las membranas utilizadas.

### 3.3. Métodos

#### 3.3.1. Método de operación

Previamente a la colocación de la membrana, se debe realizar una limpieza de todos los conductos para lograr así que todo esté completamente limpio. Para conseguir esto, se debe llenar el tanque con agua de red y mantener el sistema en funcionamiento durante unos veinte minutos. Una vez realizada la limpieza previa, el primer paso a realizar es la colocación de la membrana, tal y como se describió en el apartado 3.2.1. Seguidamente, según el ensayo a realizar se llenará el tanque en las condiciones necesarias. Una vez realizado esto, se comprobará que todas las válvulas estén abiertas. Entonces se procederá al arranque de la bomba y también del sistema de refrigeración del tanque.

Para poder comenzar con cada uno de los ensayos, el equipo debe estar en funcionamiento al menos 20 minutos para alcanzar el estado estacionario de los valores de caudal, presión y temperatura.

Cada uno de los ensayos tiene una duración de treinta minutos y la recogida de muestras se realiza al inicio del ensayo y cada diez minutos hasta la finalización del mismo. Se recogen muestras del tanque de alimentación, del rechazo y del permeado, por otro lado también se anota la temperatura a los mismos tiempos que se recogen las muestras, con el fin de asegurar que no hay variaciones importantes de temperatura durante la duración de los ensayos. Siendo esta variación máxima fijada para cada uno de los ensayos de 1°C.

### 3.3.2. Método de análisis

#### 3.3.2.1. Ensayos con disoluciones patrón de cloruro de sodio.

Se realiza una recta de calibrado a partir de diferentes disoluciones de Cloruro de sodio con concentraciones comprendidas entre 0,01-2 g/L. Las medidas de conductividad se han realizado con el conductímetro descrito en el apartado 3.2.4. Del ensayo se obtiene la ecuación que relaciona la conductividad y la concentración de la sal. A continuación, en la Figura 3.6 se muestra la recta de calibrado, su ecuación y los datos del ensayo:

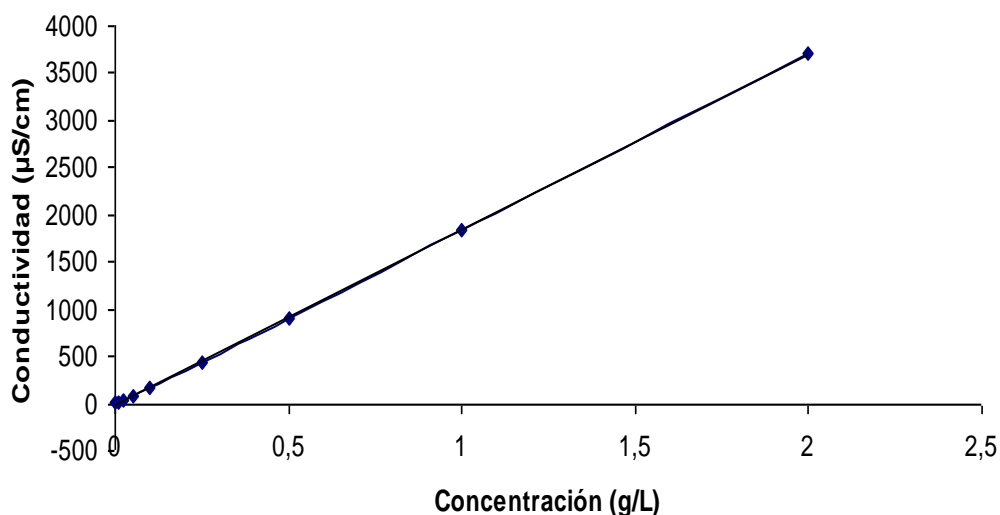


Figura 3.6. Recta de calibrado de NaCl

$$\Lambda = 1852.9C_{\text{NaCl}} - 8.5929 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Con unos coeficientes de determinación y correlación:  $r^2 = 0,9999$  y  $r = 0,9999$

Siendo  $\Lambda$  la conductividad y  $C_{\text{NaCl}}$  la concentración de cloruro de sodio.

### 3.3.2.2. Ensayos con el colorante

El análisis del colorante Acid Brown-83 se ha llevado a cabo mediante espectrofotometría ultravioleta/visible, utilizando el espectrofotómetro Shimadzu UV-160 A, descrito en el apartado 3.2.2. El método utilizado es el recomendado por el Standard Methods de 1995 [34].

Previamente a la realización de la recta de calibrado del Acid Brown-83 a diferentes concentraciones, se hizo un espectro de absorción que determinó que el máximo de absorbancia se presenta a una longitud de onda igual a 443 nm. Por lo que se procedió a obtener una recta de calibrado a dicha longitud de onda mostrada en la Figura 3.7.

Las concentraciones de las diferentes disoluciones del colorante Acid Brown-83 estaban comprendidas entre 0-100 ppm, es decir, 0-0,1 g/L.

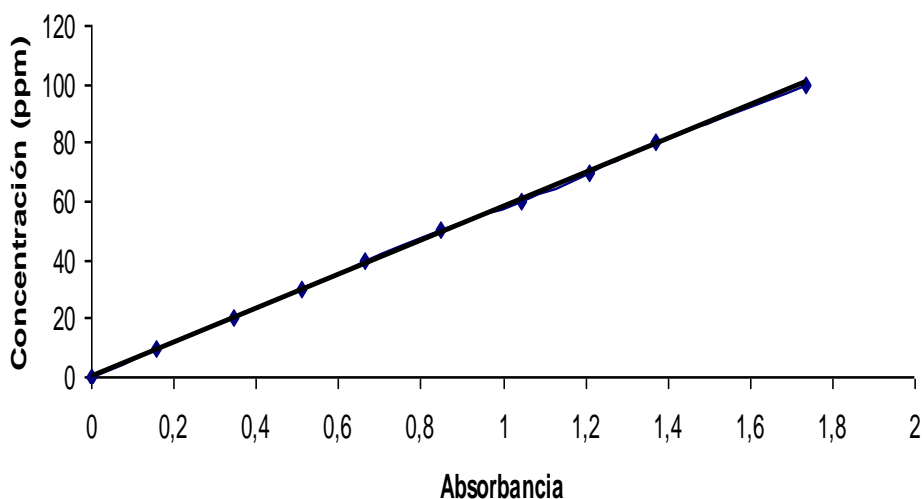


Figura 3.7. Recta de calibrado Acid Brown-83

De la recta de calibrado se obtiene la ecuación que relaciona la absorbancia y la concentración del contaminante.

$$A = 58,08C_{\text{Acid Brown-83}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Con unos coeficientes de determinación y correlación:  $r^2 = 0,9994$  y  $r = 0,9997$

Siendo A la Absorbancia y  $C_{\text{Acid Brown-83}}$  la concentración del colorante Acid Brown-83.

### 3.3.3. Series experimentales

Para poder analizar exhaustivamente el comportamiento de cada una de las membranas, se han realizado series experimentales variando en cada caso un parámetro de operación y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados de estas series experimentales se pueden ver en el Anexo 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5.

Para comparar el coeficiente de permeabilidad antes y después de los ensayos con las diferentes membranas se llevaron a cabo ensayos con agua destilada, variando la presión de 10-30 bar y manteniendo constante el caudal a 150 l/h.

Para caracterizar la membrana y estudiar el rechazo de sales se realizaron ensayos con una concentración de 1 g/L de NaCl, en los que se variaba la presión entre 10-30 bar y se mantenía constante el caudal a 150 l/h.

Para observar la eliminación del contaminante Acid Brown-83 a diferentes condiciones de operación, se optó por realizar tres series experimentales:

- La primera de ellas consistió en variar la presión en el rango de 10-30 bar, con un caudal de 150 l/h, una concentración de 100 ppm (0,1g/l) y con un pH igual a 5.
- Después se mantuvieron la presión y caudal constantes a 20 bar y 150 l/h respectivamente, variando el pH mediante la adición de hidróxido sódico hasta realizar tres ensayos a pH= 5 (inicial), 7 y 9.
- Por último, se estudió el comportamiento de las membranas a distintas concentraciones entre 25-200 ppm (0,025-0,2 g/l), siendo constantes la presión (20 bar), el caudal (150 l/h) y siendo el pH igual a 5.

Una vez realizado este estudio, se volvieron a repetir los dos primeros ensayos, es decir, ensayo con agua destilada y con la disolución de NaCl, con el objetivo de apreciar el cambio en el comportamiento de la membrana después del paso del contaminante.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. Parámetros técnicos del proceso de nanofiltración

Para poder evaluar el proceso de nanofiltración en la eliminación de compuestos, se suele utilizar una serie de parámetros técnicos, que están relacionados con la eficacia del proceso. Esos parámetros son los siguientes:

- **Permeado.** Es la corriente de líquido que pasa a través de la membrana y que contiene una menor cantidad de soluto. Dependiendo de la membrana utilizada y de las condiciones del proceso, se obtendrá un efluente con mayor o menor concentración de contaminante, que es lo que se pretende eliminar del agua.
- **Rechazo.** Es la corriente que no logra atravesar la membrana. Esta corriente presenta una mayor concentración de soluto. Se define el coeficiente de rechazo como la relación existente, expresado en tanto por ciento, entre la concentración de la disolución de alimentación menos la del permeado y la concentración de la disolución de la alimentación.

$$R (\%) = \left( \frac{C_a - C_p}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$C_a$ : concentración de soluto en la alimentación (ppm)

$C_p$ : concentración de soluto en el permeado (ppm)

Este parámetro es el que define la capacidad de la membrana para eliminar un determinado soluto y la calidad del permeado. En el diseño de membranas poliméricas, los fabricantes seleccionan polímeros con altas prestaciones para obtener valores de rechazo altos de sales divalentes para las membranas de nanofiltración (tomando  $\text{MgSO}_4$  como referencia) [20].

La variación del rechazo de solutos no suele ser muy crítica por cambios en la presión, temperatura o la concentración de alimentación, salvo en casos especiales. En cambio, en el caso de solutos orgánicos, se ha observado que dichas variables ejercen una influencia significativa en el rechazo de las membranas.

- **Velocidad tangencial de flujo.** Este término se relaciona con el caudal de alimentación, ya que depende de la velocidad tangencial de flujo y de la superficie transversal, según la siguiente expresión:

$$Q_a = v \cdot S \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

$Q_a$ : caudal de alimentación ( $m^3/s$ )

$v$ : velocidad tangencial de flujo ( $m/s$ )

$S$ : superficie transversal atravesada ( $m^2$ )

- **Flujo de permeado ( $J_w$ )**. Es el flujo de líquido que fluye a través de la membrana. Viene determinado por el caudal, la salinidad del líquido y el tamaño de poro de la membrana. El flujo de permeado es el volumen de disolución que pasa por unidad de tiempo y área de la membrana, y se define de la siguiente forma:

$$J_w = \frac{V}{(t \cdot S)} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$J_w$ : flujo de permeado en unidades volumétricas  $m^3/(m^2 \cdot h)$

$V$ : volumen de permeado ( $m^3$ )

$t$ : tiempo (h)

$S$ : superficie útil de la membrana ( $m^2$ )

Las variables que afectan a los parámetros técnicos mencionados anteriormente son los siguientes:

- Presión osmótica: presión que ejerce una disolución salina, dependiente de la diferencia de concentración de iones a ambos lados de la membrana y de la temperatura.
- Presión hidráulica ( $P$ ): es la variable que más influencia ejerce en los ensayos de nanofiltración y debe ser la necesaria para vencer la presión osmótica diferencial entre las disoluciones existentes a ambos lados de la membrana y para dar un caudal suficiente [35].
- Caudal de alimentación ( $Q_a$ ): También determina la velocidad de alimentación en dirección tangencial a la membrana. Un aumento de la velocidad tangencial provoca una mayor turbulencia en el entorno de la membrana, la cual reduce la concentración de sólidos a su alrededor, evitando así la obstrucción de los poros. En los ensayos realizados el caudal de alimentación se mantuvo constante en 150 l/h, por tanto no se ha estudiado la influencia de esta variable.

- Concentración de soluto en la alimentación ( $C_a$ ). En la corriente de entrada a la membrana, cuanto menor sea el caudal de alimentación, mayor dificultad encontrará el líquido para atravesarla, debido a la polarización por concentración [36]. Esto ocasiona que la concentración del soluto en la superficie sea mayor que en el seno de la disolución de alimentación. Asimismo, una mayor cantidad de soluto a la entrada puede acelerar el ensuciamiento de la membrana, al depositarse sustancias sobre la misma.
- pH de la disolución. El efecto de la concentración y el rechazo de la membrana hacia los distintos tipos de iones depende en muchos casos del pH. Los valores de pH de la disolución pueden modificar la carga superficial de la membrana influyendo en el rechazo de los iones de la disolución debido al mecanismo de atracción-repulsión eléctrica. En las membranas poliméricas de nanofiltración, que normalmente poseen grupos funcionales, el pH del sistema podría afectar a la estructura polimérica, que estaría más expandida cuando los grupos funcionales están ionizados, debido a interacciones de repulsión. Estos cambios en la estructura del polímero afectan a la permeabilidad de la membrana, variando la densidad de flujo. Dos de las membranas estudiadas son membranas de poliamidas aromáticas, con lo que cabe esperar que existan grupos funcionales carboxílicos y amino ionizables, y que presenten carga positiva para valores de pH inferiores al punto isoeléctrico de las mismas y carga negativa para valores superiores. En la mayoría de las membranas comerciales de NF, el punto isoeléctrico se encuentra a valores de pH entre 3 y 6 [37].
- Temperatura. Esta magnitud debe ser controlada porque un aumento de la misma provoca un aumento de la permeabilidad de la membrana. Esto ocurre debido a que un aumento de la temperatura reduce la viscosidad del disolvente y además, reduce la resistencia de la membrana polimérica al flujo, aumentando la velocidad de filtración [20]. En todos los ensayos, la temperatura ha oscilado entre 15 y 20 °C.

## 4.2. Caracterización de los procesos

Para realizar la caracterización de las membranas se ha realizado el cálculo de la permeabilidad de cada una de ellas al disolvente antes y después de los ensayos con el colorante. Además, se ha realizado un estudio del comportamiento de la membrana respecto a la eficacia del rechazo de distintas disoluciones salinas, utilizando esta eficacia como método de comparación de las membranas antes y después del paso del colorante.

La ecuación 4.4 expresa el flujo de agua a través de la membrana mediante una fuerza impulsora, que es el gradiente de presión:

$$J_w = A_w \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Siendo:

$A_w$ : coeficiente de permeabilidad de la membrana al agua (h/m).

$J_w$ : flujo de agua en el permeado ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).

$\Delta P$ : gradiente de presión hidráulica a través de la membrana (bar).

$\Delta \Pi$ : gradiente de presión osmótica a través de la membrana (bar).

La ecuación 4.5 hace referencia al flujo de sales a través de la membrana:

$$J_s = J_w \cdot C_p = B_s \cdot (C_m - C_p) + M \cdot J_w \cdot C_m = B_s \cdot \Delta C + M \cdot J_w \cdot C_m \quad (\text{Ec.4.5})$$

Siendo:

$J_s$ : flujo de soluto ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).

$J_w$ : flujo de disolvente ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).

$B_s$ : coeficiente de permeabilidad de la membrana en el soluto (h/m)

$C_m$ : concentración de soluto en la superficie de la membrana ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$C_p$ : concentración de soluto en el permeado ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\Delta C$ : diferencia o gradiente de concentraciones a través de la membrana ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

#### 4.2.1. Determinación de la permeabilidad mediante ensayos con agua destilada

Experimentalmente, se observa que existe una relación lineal entre el flujo de disolvente y el gradiente de presión a través de la membrana, cuando realizamos los ensayos con agua. En ese caso, no hay sales ni solutos orgánicos en la alimentación. Cuando las concentraciones de soluto son bajas, el gradiente de presión osmótica es muy bajo, y se puede despreciar frente al gradiente de presión hidráulica. Así pues, la ecuación (4.4) quedará reducida a la (4.6):

$$J_w = A_w \cdot \Delta P \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Al representar el flujo de permeado ( $J_w$ , en  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) frente a la presión hidráulica (bar) y realizar un ajuste mediante regresión lineal, obtendremos una recta cuya pendiente será igual a la permeabilidad de la membrana al agua ( $A_w$ , en h/m). Hay que tener en cuenta, a la hora de realizar los cálculos, que el área útil de la membrana acoplada en el módulo es de  $30 \text{ cm}^2$ .

Se han realizado varios ensayos con agua para determinar experimentalmente la permeabilidad ( $A_w$ ) de las membranas Alfa Laval NF, Alfa Laval NF 99-HF, Desal 5-DK y Desal 5-DL. Para ellos, se varió la presión de operación entre 10-30 bar, para un caudal de alimentación de 150 l/h para todas las membranas, ya que otros autores observaron que no influía de manera significativa la variación de caudal en la permeabilidad en un rango de 100-300 l/h [38].

Con los datos experimentales obtenidos, se realizó la representación gráfica y el ajuste lineal pertinente, obteniéndose así las permeabilidades de las membranas mostradas en la Figura 4.1 que corresponden a la pendiente de las rectas de cada membrana.

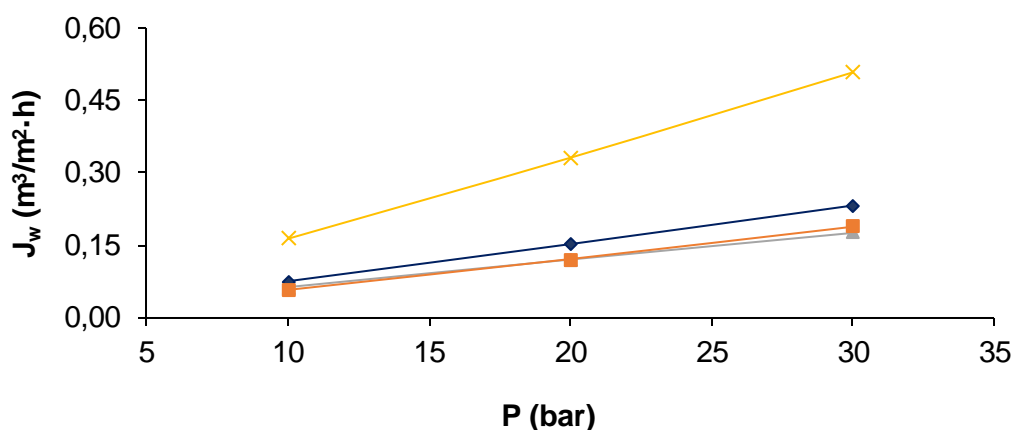


Figura 4.1. Representación del flujo de permeado frente a la presión para determinar la permeabilidad de las membranas mediante paso de agua destilada. Membranas: Alfa Laval NF=▲, Alfa Laval NF 99-HF=x, Desal 5-DK=▼ y Desal 5-DL=■

Además se ha realizado un estudio comparativo entre los datos experimentales obtenidos de permeabilidad para cada membrana, antes y después del paso de las sales y del colorante. Se ha comparado con la bibliografía dos de las membranas utilizadas (Desal 5-DK y Desal 5-DL).

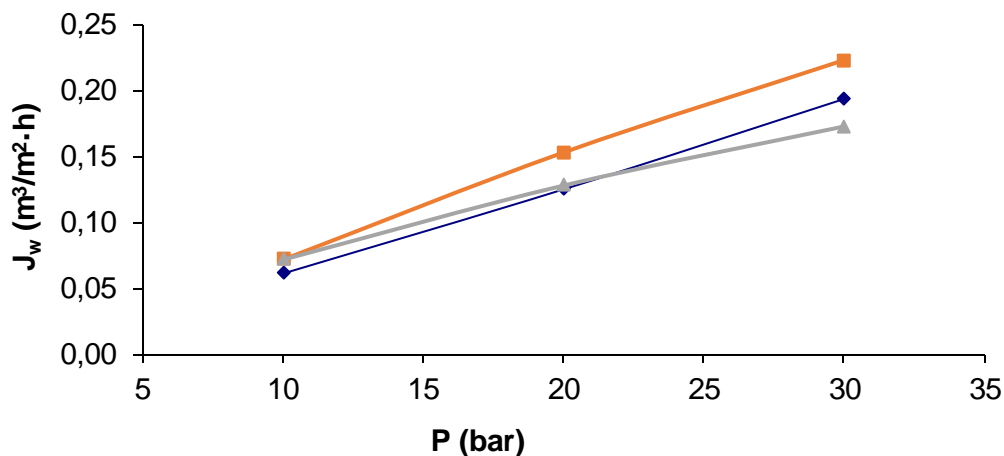


Figura 4.2. Representación del flujo de permeado frente a la presión tras el paso de las sales y el colorante para determinar la permeabilidad de las membranas mediante paso de agua destilada. Membranas: Alfa Laval NF= ▲ , Desal 5-DK=◆ y Desal 5-DL=■

En la tabla 4.1, se muestran los valores de permeabilidad de las membranas ensayadas y la bibliografía consultada para los ensayos con agua destilada. En ella, se observa, que los valores de los coeficientes de permeabilidad obtenidos experimentales y los consultados en la bibliografía son del mismo orden excepto para la membrana Alfa Laval NF 99-HF que tiene un coeficiente de permeabilidad mayor. Debido principalmente a su estructura ya que, como indica su propio nombre, 'HF' que significa flujo alto. No se encontraron valores bibliográficos de permeabilidad para las membranas Alfa Laval NF y Alfa Laval NF 99-HF.

Tabla 4.1. Comparación de los coeficientes de permeabilidad de las distintas membranas (los obtenidos experimentalmente y los consultados en la bibliografía) al inicio y final de los ensayos con agua destilada

MEMBRANA		Experimental $A_w$ (h/m)	Bibliografía $A_w$ (h/m)
NF	Inicio	$4,32 \cdot 10^{-12}$	-
	Final	$3,86 \cdot 10^{-12}$	-
NF 99-HF	Inicio	$1,33 \cdot 10^{-11}$	-
	Final	-	-
Desal 5-DL	Inicio	$6,02 \cdot 10^{-12}$	$7,00 \cdot 10^{-12}$
	Final	$5,09 \cdot 10^{-12}$	-
Desal 5-DK	Inicio	$5,10 \cdot 10^{-12}$	$9,00 \cdot 10^{-12}$
	Final	$5,86 \cdot 10^{-12}$	-

Otros autores (Hidalgo et al. 2013) utilizaron las membranas Desal 5-DK y Desal 5-DL para la eliminación de atrazina en disolución acuosa, obteniendo valores del coeficiente de permeabilidad ( $A_w$ ) en s/m del mismo orden de magnitud que los presentados en la tabla 4.1 para dichas membranas.

#### 4.2.2. Determinación de la permeabilidad y del porcentaje de rechazo mediante ensayos con disoluciones salinas de cloruro de sodio.

En la Tabla 4.2, se muestran los valores de permeabilidad de las membranas ensayadas para los ensayos con disolución salina de cloruro de sodio. En ella, se observa, que los valores de los coeficientes de permeabilidad obtenidos experimentales son del mismo orden excepto para la membrana Alfa Laval NF 99-HF que tiene un coeficiente de permeabilidad mayor. Debido al igual que en el apartado anterior, principalmente a su estructura ya que, como indica su propio nombre, 'HF' significa flujo alto. No se encontraron valores bibliográficos de permeabilidad para las membranas con ensayos de paso de disolución salina de cloruro de sodio.

Tabla 4.2. Comparación de los coeficientes de permeabilidad de las distintas membranas estudiadas al inicio y final de los ensayos con disoluciones salinas de cloruro de sodio

MEMBRANA	Experimental $A_w$ (h/m)	
<b>NF</b>	Inicio	$4,40 \cdot 10^{-12}$
	Final	$4,24 \cdot 10^{-12}$
<b>NF 99-HF</b>	Inicio	$1,27 \cdot 10^{-11}$
	Final	-
<b>Desal 5-DL</b>	Inicio	$5,48 \cdot 10^{-12}$
	Final	$7,02 \cdot 10^{-12}$
<b>Desal 5-DK</b>	Inicio	$6,17 \cdot 10^{-12}$
	Final	$5,56 \cdot 10^{-12}$

Si comparamos con los valores de permeabilidad al paso con agua destilada se observa que son del mismo orden de magnitud, y que por tanto no existe un gran cambio en el comportamiento de la permeabilidad entre ambos ensayos.



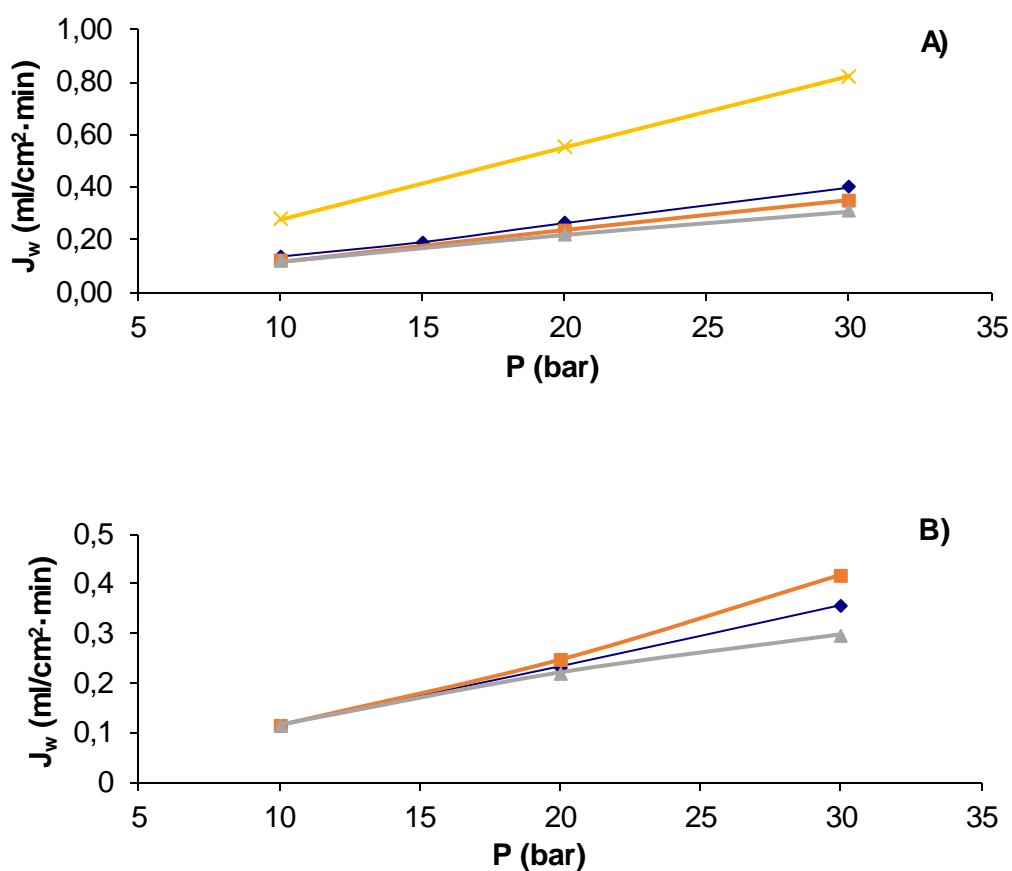


Figura 4.3. Representación del flujo de permeado frente a la presión para determinar la permeabilidad de las membranas mediante el paso de disolución salina de cloruro de sodio A) Antes del paso del colorante B) Después del paso del colorante. Membranas: Alfa Laval NF= ▲, Alfa Laval NF 99-HF= ×, Desal 5-DK= ◆ y Desal 5-DL= ■

En ambos casos, tanto para los ensayos con agua destilada, como para los ensayos con disoluciones salinas, las membranas con la capa activa de polipiperazinamida (obviando la membrana Alfa Laval NF 99-HF) poseen mayores coeficientes de permeabilidad que la membrana Alfa Laval NF, cuya capa activa está compuesta por poliamida aromática.

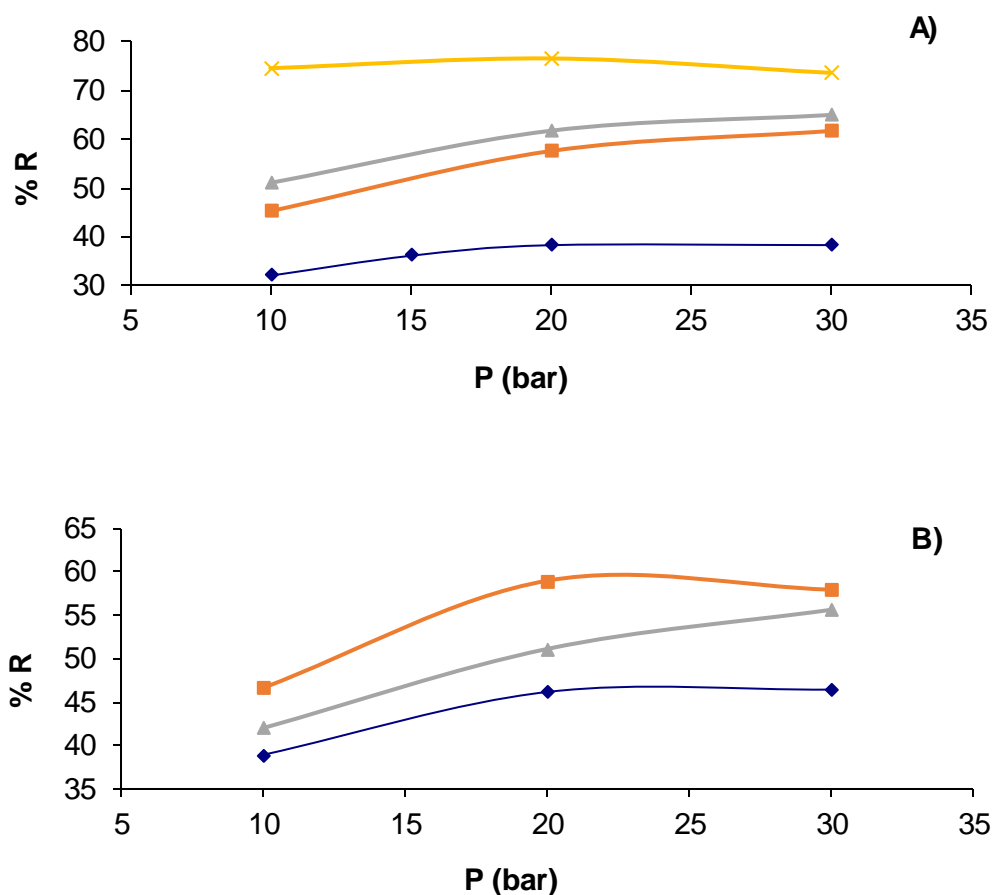


Figura 4.4. Representación del porcentaje de rechazo frente a la presión para determinar el porcentaje de rechazo de las membranas mediante el paso de disolución salina de cloruro de sodio A) Antes del paso del colorante B) Después del paso del colorante. Membranas: Alfa Laval NF=▲, Alfa Laval NF 99-HF=x, Desal 5-DK=◆ y Desal 5-DL=■

En todos los casos se observa que el porcentaje de rechazo alcanza un máximo en torno a una presión de 20 bar. En La Figura 4.4 A) este aumento no es tan acusado, debido probablemente a que la membrana al no haber pasado aún el colorante no tiene ningún tipo de ensuciamiento.

Cabe destacar que para las membranas de la casa Osmonics (Desal 5-DK y Desal 5-DL) después del paso del colorante, disminuye el poder de rechazo a la disolución salina utilizada, mientras que la membrana Alfa Laval NF, no sólo no mantiene el porcentaje de rechazo sino que lo aumenta. Esto puede ser ocasionado por un menor ensuciamiento de la membrana al trabajar con el colorante.

### **4.3. Influencia de las condiciones de operación**

Se ha realizado un estudio del comportamiento de las cuatro membranas utilizadas en diferentes condiciones de operación para alcanzar un óptimo en la eliminación del colorante Acid Brown-83. Las variables que se han estudiado son la presión de operación, el pH de la disolución de alimentación y la concentración del colorante Acid Brown-83 en la alimentación.

Para poder evaluar el efecto de las condiciones de operación sobre las membranas, se ha comparado la influencia de dichos parámetros sobre dos variables: flujo de permeado y porcentaje de rechazo.

En los anexos 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5 del capítulo 7 “Anexos”, se recogen cada uno de los ensayos realizados, así como los valores experimentales obtenidos en cada uno de ellos. Las variables medidas a lo largo del tiempo de cada ensayo han sido la temperatura, caudal de permeado, caudal de alimentación, presión de trabajo y la concentración de alimentación, permeado y rechazo.

#### **4.3.1. Influencia de la presión**

La presión es la variable que más afecta al proceso de nanofiltración. Para que exista flujo de permeado se debe aplicar al sistema una presión mínima, a partir de la cual se supera la presión osmótica. Después, el flujo de permeado irá en aumento con la presión.

El porcentaje de rechazo del contaminante se obtiene mediante la Ecuación (4.1), donde los valores de concentración se calculan a partir de la absorbancia medida y las rectas de calibrado obtenidas en la sección 3.3.2 Métodos de análisis.

Las condiciones de los ensayos realizados para el estudio de la influencia de la presión fueron las siguientes:

- Presión: 10-30 bar
- Concentración en la alimentación: 100 ppm
- pH: 5
- Caudal de alimentación: 150 l/h

En la Figura 4.5 se comparan respectivamente los valores del flujo permeado A) y del porcentaje de rechazo B) de cada uno de los ensayos realizados a las cuatro membranas estudiadas frente a la presión.

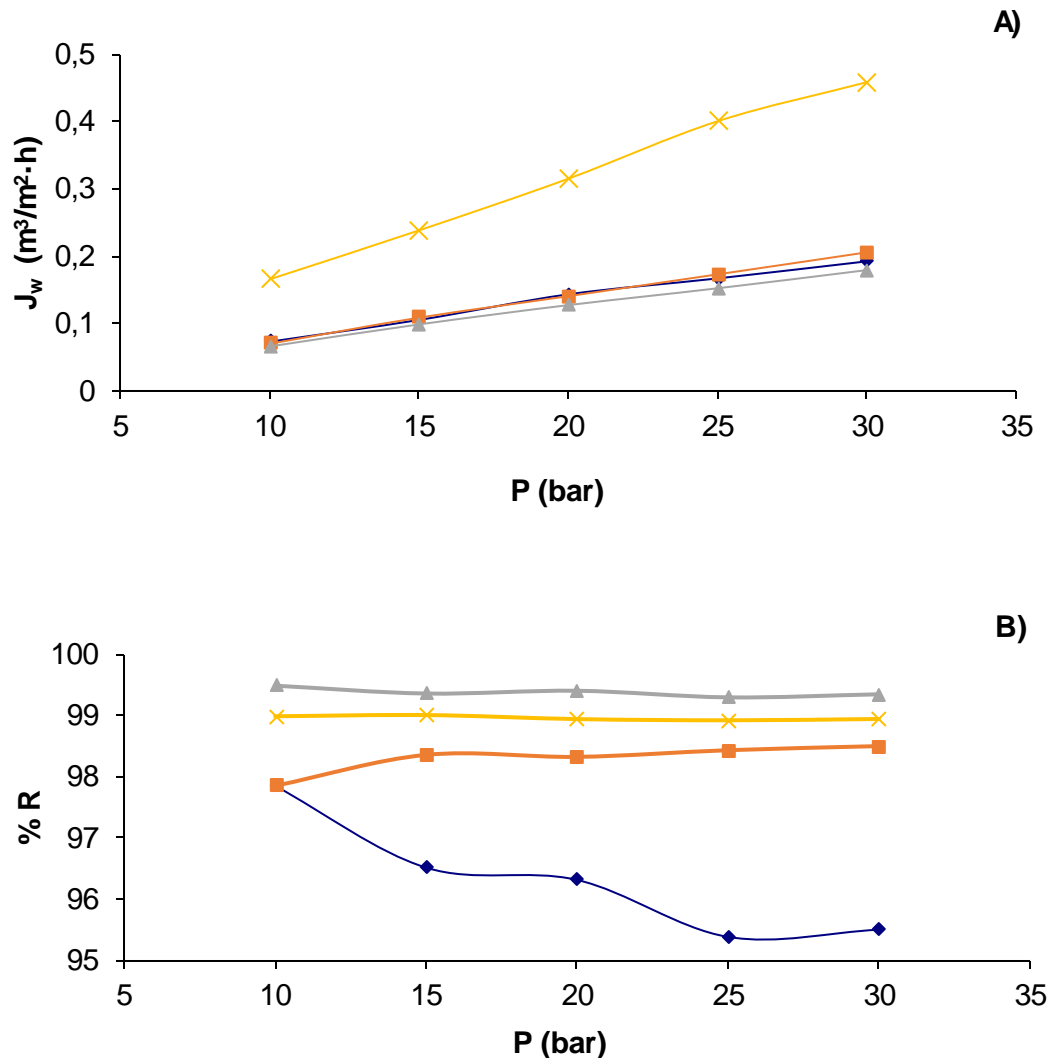


Figura 4.5. Influencia de la presión sobre: el flujo de permeado A) y el porcentaje de rechazo B). Membranas: Alfa Laval NF=▲, Alfa Laval NF 99-HF=×, Desal 5-DK=◆ y Desal 5-DL=■

Se aprecia en la Figura 4.5 A) que conforme aumenta la presión aumenta el flujo de permeado para todas las membranas estudiadas, siendo la membrana Alfa Laval NF 99-HF la que más se ve afectada.

A nivel experimental y de acuerdo con el modelo de Solución-Difusión propuesto para explicar la transferencia de masa en membranas de poliamida, el flujo de permeado de soluto depende solo de la difusividad, por lo que un aumento de la presión provoca un

incremento en la cantidad de disolvente que atraviesa la membrana, obteniendo mayores flujos.

También se observa que el porcentaje de rechazo para las distintas membranas se mantiene constante con el aumento de la presión de operación, excepto para la membrana Desal 5-DK que disminuye.

Esta situación es anómala, ya que al aumentar la presión debería de ocurrir lo contrario, esto puede ser debido a diversos factores relacionados con las características moleculares (solubilidad, acidez, habilidad de formación y destrucción de puentes de hidrógeno, etc.). Estos factores favorecen que los solutos sean adsorbidos en la membrana y, por tanto, son más fácilmente transportados a través de ellas, obteniendo unos valores de rechazo inferiores [39].

#### 4.3.2. Influencia del pH de la disolución de alimentación

El pH de las disoluciones es una variable que afecta en gran medida a los equilibrios de disociación de las diferentes especies, así como a la carga de la membrana. La membrana estudiada está compuesta de poliamidas aromáticas que presentan grupos carboxílicos y amino ionizables. Este tipo de membranas comerciales tienen un punto isoeléctrico entre 3 y 6 [37]. Para valores de pH inferiores al pI de la membrana, ésta presentará una carga superficial positiva, pasando los grupos (-NH<sub>2</sub>) a (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) y rechazando cationes. Para valores de pH superiores al pI, la membrana presentará carga negativa, pasando los grupos (-COOH) a (-COO<sup>-</sup>) y rechazando aniones. Este comportamiento reversible de la carga superficial de la membrana puede afectar considerablemente a los flujos de permeado y a los porcentajes de rechazo obtenidos.

Según la ecuación de Henderson-Hasselbach la relación entre el pH y el pKa viene determinada por la ecuación siguiente:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde [HA] y [A<sup>-</sup>] son las concentraciones del reactivo y la de su especie disociada.

Las condiciones en las que se han llevado a cabo los ensayos para determinar la influencia del pH son las siguientes:

- pH: 5-9
- Presión: 20 bar
- Caudal de alimentación: 150 L/h
- Concentración en la alimentación: 100 ppm

Se recogieron las fracciones de permeado provenientes del módulo de membranas y se analizó, de nuevo, su absorbancia. De la misma forma que en el apartado anterior, se calculó el flujo de permeado ( $J_w$ ) y el porcentaje de rechazo del contaminante.

En la figura 4.6 se compara respectivamente los valores de flujo de permeado A) y del porcentaje de rechazo B) obtenido para cada uno de los ensayos realizados en las membranas al variar el pH.

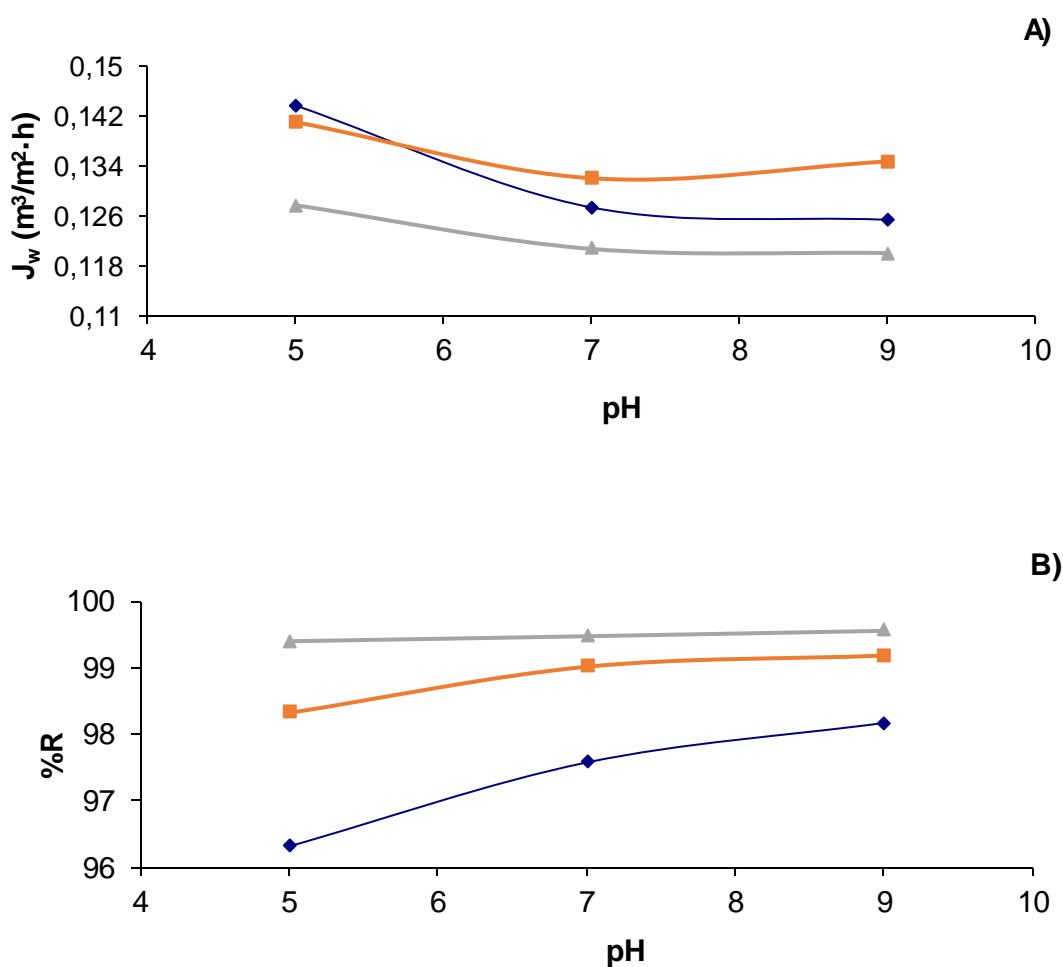


Figura 4.6. Influencia del pH de la corriente de alimentación sobre: el flujo de permeado A) y el porcentaje de rechazo B). Membranas: Alfa Laval NF=▲, Desal 5-DK=◆ y Desal 5-DL=■

En la Figura 4.6 A) se observa que al aumentar el valor de pH, el flujo de permeado disminuye, para todas las membranas. Al trabajar en un rango de pH 5-9 y ser el punto

isoelectrico de las membranas entre 3-6 nos encontramos fuera del rango prácticamente en la totalidad de ensayo. Además, como se ha comentado antes, valores de pH superiores al pI, la membrana presentará carga negativa, pasando los grupos (-COOH) a (-COO-) y rechazando aniones.

Por otro lado, en la Figura 4.6 B) se aprecia que al aumentar el pH, aumenta el porcentaje de rechazo para las membranas compuestas de polipiperazinamida, mientras que para la que la capa activa es de poliamida se mantiene constante con el pH. Otros estudios sobre eliminación de colorantes mediante membranas de NF obtienen los valores más altos de porcentaje de rechazo también a pH básico, y algo menores a pH neutro y ácido [40].

#### **4.3.3. Influencia de la concentración del colorante Acid Brown-83 en la alimentación**

- Concentración en la alimentación: 25-200 ppm
- pH: 5
- Presión: 20 bar
- Caudal de alimentación: 150 l/h

Se recogieron las fracciones de permeado provenientes del módulo de membranas y se analizó, una vez más, su absorbancia. De la misma forma que en el apartado anterior, se calculó el flujo de permeado ( $J_w$ ) y el porcentaje de rechazo (%R) del contaminante.

A continuación, se muestra en la Figura 4.7 la influencia de la concentración sobre el flujo de permeado y sobre el porcentaje de rechazo.

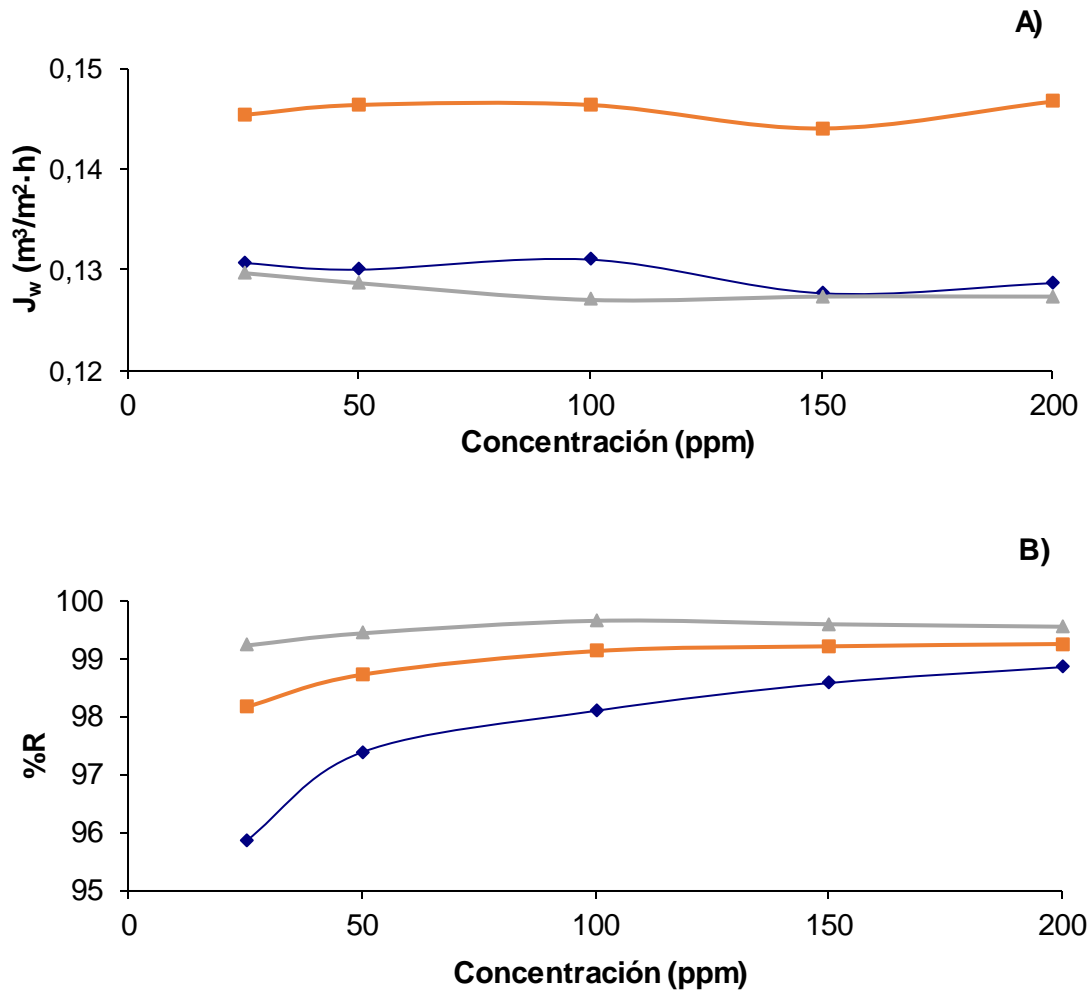


Figura 4.7. Influencia de la variación de la concentración de alimentación sobre: el flujo de permeado A) y el porcentaje de rechazo B). Membranas: Alfa Laval NF=▲, Desal 5-DK=◆ y Desal 5-DL=■

En la figura 4.7 A) se puede observar que los flujos permanecen prácticamente constantes al aumentar la concentración. Siendo el flujo de la membrana desal 5-DL superior al resto.

Existe una ligera disminución de los flujos de permeado para  $C=150$  ppm que puede ser debida al ensuciamiento de la membrana ya que estos compuestos son poco solubles en agua y provocan el ensuciamiento de la misma. Además, estos compuestos suelen adsorberse en la superficie de la membrana provocando una mayor resistencia al flujo, y por tanto, una disminución de éste [41]. Cabe destacar que a medida que aumenta la concentración de las disoluciones la membrana experimenta un comportamiento más regular en el tiempo, debido a que aumenta la cantidad de soluto disuelta en contacto



con la membrana y ésta alcanza rápidamente un estado de saturación y comienza a funcionar de manera estacionaria [42].

Si analizamos ahora la Figura 4.7 B), se aprecia un aumento del porcentaje de rechazo con la concentración. Esto puede ser debido en gran medida a las oscilaciones de la temperatura y del aumento de presión osmótica de la disolución.

#### **4.4. Estudio morfológico de las membranas utilizadas**

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite obtener imágenes de una muestra por emisión de un haz de electrones sobre una muestra conductora. Según sea la interacción de los electrones con la muestra (elástica o inelástica), los electrones formados contendrán información útil para entender el porqué del deterioro de las membranas tras su uso.

Los microscopios electrónicos de barrido poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los MEB sólo requieren que estas sean conductoras.

Aunque se pueden utilizar distintas técnicas de microscopía para obtener información sobre la morfología de las membranas, tanto de la capa activa como de la subcapa que la sustenta, una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de membranas de nanofiltración es la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM).

En este trabajo se enviaron muestras a analizar de dos de las membranas utilizadas al SAIT que es el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena.

A continuación se muestran cuatro figuras, dos pertenecientes a la membrana Alfa Laval NF 99-HF (Figuras 4.8 y 4.9 antes de comenzar los ensayos y después de los mismos) y las otras dos corresponden a la membrana Alfa Laval NF (Figuras 4.10 y 4.11 en las mismas condiciones que las figuras anteriores). En cada una de las figuras se puede observar dos partes, a la izquierda se presenta una imagen al microscopio electrónico de barrido (100x) y a la derecha un gráfico que indica los elementos mayoritarios presentes.

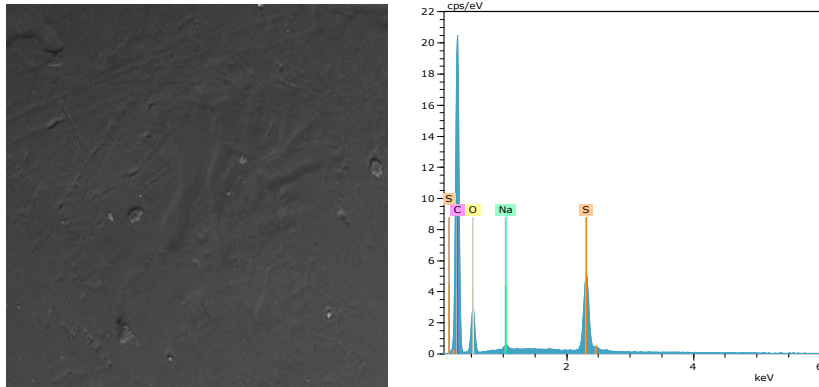


Figura 4.8. SEM para la membrana Alfa Laval NF 99-HF antes de los ensayos

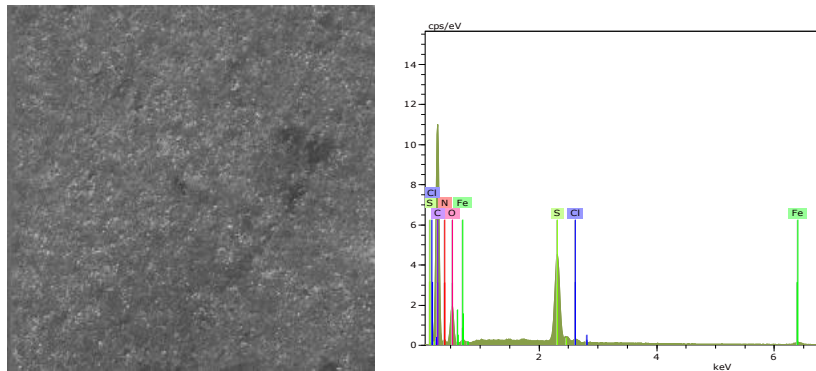


Figura 4.9. SEM para la membrana Alfa Laval NF 99-HF despues de los ensayos

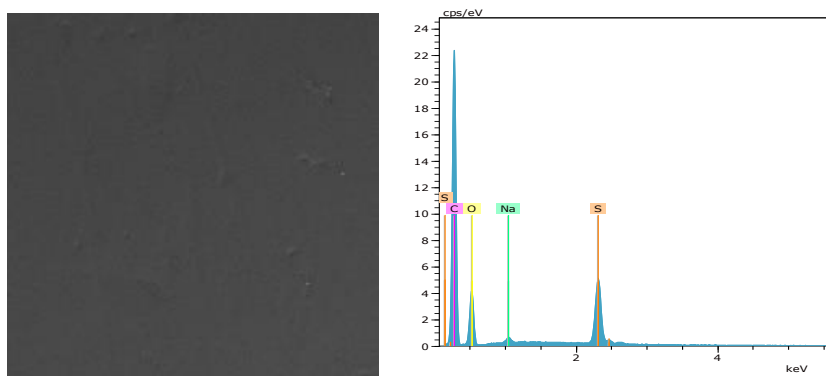


Figura 4.10. SEM para la membrana Alfa Laval NF antes de los ensayos

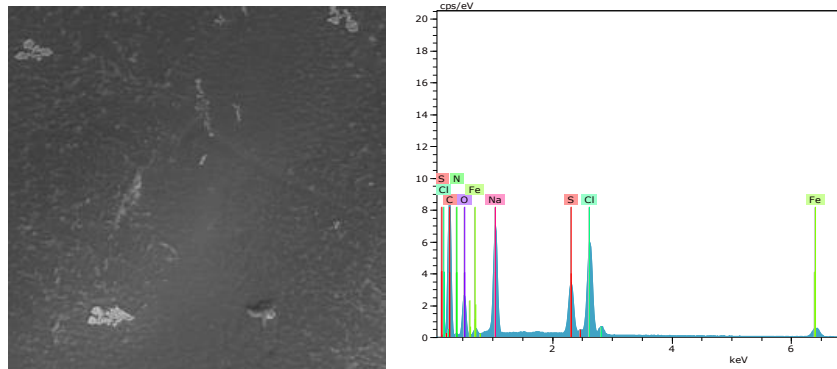


Figura 4.11. SEM para la membrana Alfa Laval NF después de los ensayos

Si se compara las Figuras 4.8 y 4.9 para estudiar cual ha sido la evolución de la membrana Alfa Laval NF 99-HF tras su uso, se aprecia que la imagen al microscopio nos revela que hay un elevado grado de ensuciamiento, esto puede ser debido a los altos flujos que presentaba, y causa de ello la rapidez con la que colapsó dicha membrana, no pudiendo terminar completamente todos los ensayos previstos para la membrana. Por otro lado, se observa que tras los ensayos aparecen nuevos elementos presentes como son el cloro, el hierro y el nitrógeno. Estos compuestos son debido al paso del cloruro de sodio de los ensayos realizados, al paso del colorante y a posibles restos metálicos de la instalación.

Si se hace el mismo análisis que antes pero ahora para las Figuras 4.10 y 4.11 correspondientes a la membrana Alfa Laval NF, aparecen los mismos elementos (Cl, Fe y N), por las mismas razones que aparecían en la otra membrana. Ahora las imágenes al microscopio no difieren tanto como para la anterior membrana, pero también se nota claramente la deposición (ensuciamiento) sobre la capa activa de la membrana.

#### 4.5. Aplicación de modelos al sistema de nanofiltración

Como se ha puesto de manifiesto en el capítulo “Antecedentes”, existen una gran cantidad de modelos de transporte, destinados a predecir y simular el comportamiento de las membranas y los sistemas de nanofiltración.

Dos de estos modelos son el de Spiegler-Kedem-Katchalsky y el de Solución-Difusión. El primero de ellos calcula los parámetros del sistema teniendo en cuenta que el transporte que tiene lugar a través de la membrana es consecuencia de la combinación entre un flujo difusivo y un flujo convectivo [43].

En los apartados anteriores, se han estudiado y comparado los resultados obtenidos tras realizar los distintos ensayos con las disoluciones salinas y el colorante. Estos resultados, se han representado, por un lado, como los flujos de permeado y por otro,

como el porcentaje de rechazo, ambos frente a la variable estudiada. Aunque, tras los ensayos realizados, se ha observado un ensuciamiento de la membrana. Por ello, con la intención de encontrar una explicación al fenómeno observado, y la de obtener parámetros que permitan estudiar el estado de la membrana después de su uso, se ha aplicado el modelo de Solución-Difusión para encontrar los coeficientes que relacionan el flujo permeado con el porcentaje de rechazo del colorante.

#### 4.5.1. Modelo de Solución-Difusión

Tal y como se ha comprobado hasta ahora experimentalmente, el flujo de permeado (caudal por unidad de superficie) es proporcional al gradiente de la presión efectiva a través de la membrana, es decir, a la diferencia entre la variación de la presión externa aplicada y a la variación de la presión osmótica, tal y como quedó definida en la ecuación 4.4. Además, como se acaba de definir en el apartado anterior, el flujo másico de soluto,  $J_s$ , obtenido como producto del flujo volumétrico de permeado,  $J_w$ , por la concentración del soluto en el mismo,  $C_p$ , puede desarrollarse según la Ecuación 4.5.

La ecuación 4.5 muestra que el flujo de soluto es la suma de dos contribuciones: la primera,  $B \cdot \Delta C$ , que es debida a la difusión molecular y es proporcional al gradiente de concentraciones a través de la membrana. La segunda, convectiva, es debida al arrastre que produce el disolvente. Dividiendo la ecuación 4.5 entre la ecuación 4.4, se obtiene:

$$C_p = \frac{J_s}{J_w} = \frac{B \cdot \Delta C}{A_w \cdot (\Delta P - \Delta \Pi)} + M \cdot C_m \quad (\text{Ec. 4.8})$$

La ecuación 4.8 indica que la concentración del soluto en el permeado es directamente proporcional al gradiente de concentraciones a través de la membrana e inversamente proporcional al gradiente de presiones efectivas a través de la misma suponiendo que la concentración de soluto en la alimentación,  $C_a$ , es la misma que la de la superficie de la membrana,  $C_m$ , puesto que no se producen apenas fenómenos de polarización, y recordando la ecuación 4.1 que define el porcentaje de rechazo, se opera la ecuación 4.8 con la finalidad de encontrar una ecuación que relacione los dos parámetros que se han estudiado anteriormente,  $J_w$  y  $R$ , obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{1-M} + \frac{B}{(1-M) \cdot J_w} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Siendo  $r$  el rechazo de soluto en tanto por uno. Esta ecuación muestra que, si se representa gráficamente el inverso del rechazo de soluto en función del inverso del flujo de permeado, se obtiene una recta, cuya pendiente y ordenada en el origen permiten conocer el valor del coeficiente de permeabilidad de la membrana al soluto,  $B$ , y del coeficiente de acoplamiento,  $M$ .

4.5.1.1. Ajuste del ensayo realizado con cloruro de sodio

En la Figura 4.12 se ha representado gráficamente el resultado de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación del proceso (Ec. 4.9) para el cloruro sódico (inicial y final). Los flujos de permeado se han expresado en unidades del sistema internacional para que el coeficiente B se encuentre en (m/s).

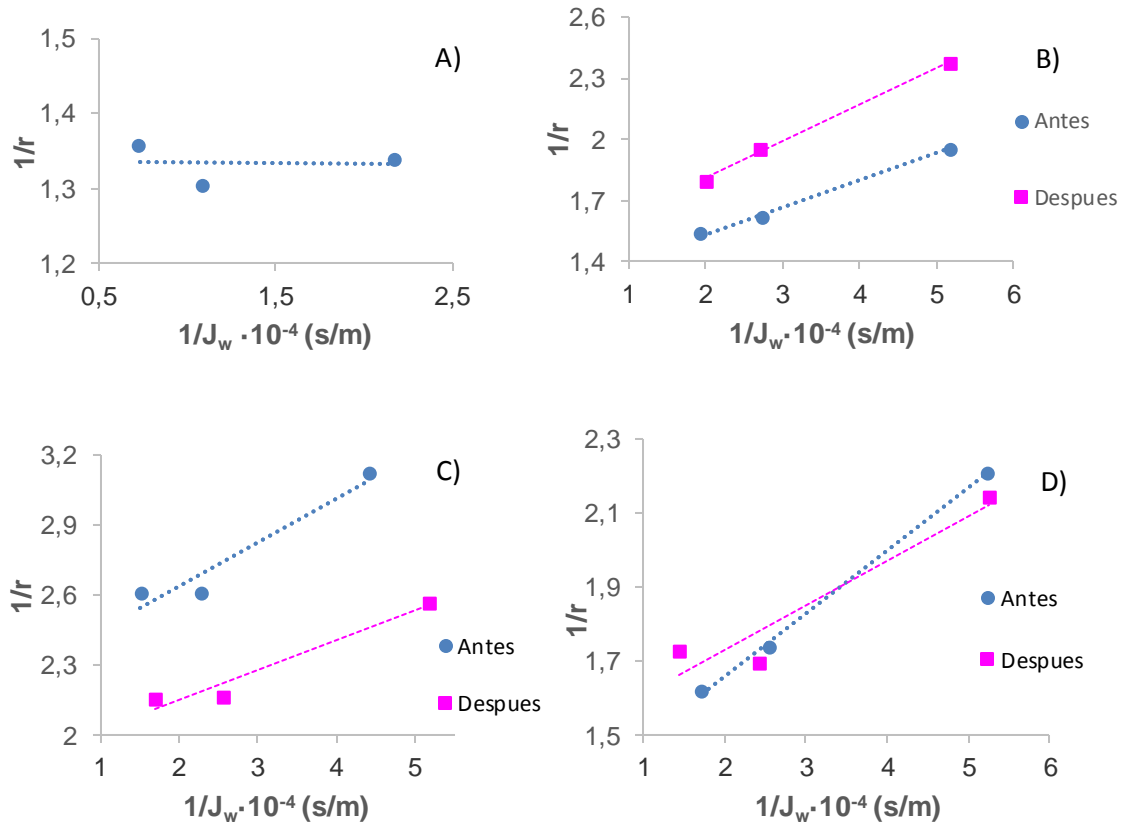


Figura 4.12. Ajuste de los ensayos iniciales y finales realizados con cloruro de sodio. A) Membrana Alfa Laval NF 99-HF. B) Membrana Alfa Laval NF. C) Membrana Desal 5-DK. D) Membrana Desal 5-DL

En la Tabla 4.3, se recogen los valores de la pendiente y la ordenada en el origen de cada recta obtenida, y los valores del coeficiente de permeabilidad de la membrana al soluto, B, en sus unidades correspondientes, y del coeficiente de acoplamiento, M.

También se ha obtenido el módulo adimensional  $B/A_w$ . Con este módulo, se puede calcular un factor de ensuciamiento para la membrana,  $E_m$ , con el que determinar, mediante la siguiente ecuación, si el rendimiento del sistema mejora o empeora; el subíndice 0, corresponde al valor inicial y el subíndice f con el valor final.

$$Em(\%) = \frac{\left(\frac{B}{A_w}\right)_0 - \left(\frac{B}{A_w}\right)_f}{\left(\frac{B}{A_w}\right)_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Tabla 4.3. Coeficientes del modelo solución-difusión de los ensayos con cloruro de sodio

Membrana	Inicio/final	Pendiente	Ordenada en el origen	M	B · 10 <sup>6</sup> (m/s)	B/A <sub>w</sub>	E <sub>m</sub> (%)
Alfa Laval NF	inicio	1,00·10 <sup>-5</sup>	1,2692	0,212	7,88	4,98·10 <sup>2</sup>	81,53
	final	2,00·10 <sup>-5</sup>	1,4492	0,310	13,8	9,03·10 <sup>2</sup>	
Desal 5-DK	inicio	2,00·10 <sup>-5</sup>	2,2624	0,558	8,84	3,98·10 <sup>2</sup>	33,79
	final	1,00·10 <sup>-5</sup>	1,8984	0,473	5,27	2,63·10 <sup>2</sup>	
Desal 5-DL	inicio	2,00·10 <sup>-5</sup>	1,3191	0,242	15,2	7,69·10 <sup>2</sup>	65,44
	final	1,00·10 <sup>-5</sup>	1,4889	0,328	6,72	2,66·10 <sup>2</sup>	

Estos valores de  $M$  indican que hay un cierto acoplamiento de las sales en la membrana, es decir, el soluto que no consigue atravesar la membrana queda retenido en la superficie de la membrana, produciendo así flujo convectivo.

Además, existe una clara disminución del coeficiente de permeabilidad al soluto,  $B$ ; para las membranas cuya capa activa es de poliperazinamida, y dado que este coeficiente hace referencia a la difusión del soluto a través de la membrana, es probable que se deba a una modificación de las propiedades físico-químicas de la membrana, causada, al parecer, por una adsorción de los contaminantes estudiados.

Por último, los resultados obtenidos al comparar el módulo adimensional  $B/A_w$ , obtenido de los coeficientes de permeabilidad de la membrana al paso del soluto y del solvente respectivamente, confirman un empeoramiento del rendimiento del sistema reflejado en un valor alto de  $E_m$ , siendo la membrana Alfa Laval NF la que más se ve afectada.

#### 4.5.1.2. Ajuste del ensayo realizado con el Acid Brown-83

Con la intención de estudiar si la variación de flujo de permeado y del porcentaje de rechazo se debe a una adsorción del colorante en la membrana, también se ha representado gráficamente el resultado de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación del proceso 4.9 para el colorante Acid Brown-83, en las Figuras 4.13 a 4.15, para cada una de las membranas.

En la Tabla 4.4 se repite el proceso realizado en el apartado anterior para obtener los valores del coeficiente de permeabilidad de la membrana al soluto,  $B$ , en sus unidades correspondientes, y del coeficiente de acoplamiento,  $M$ .

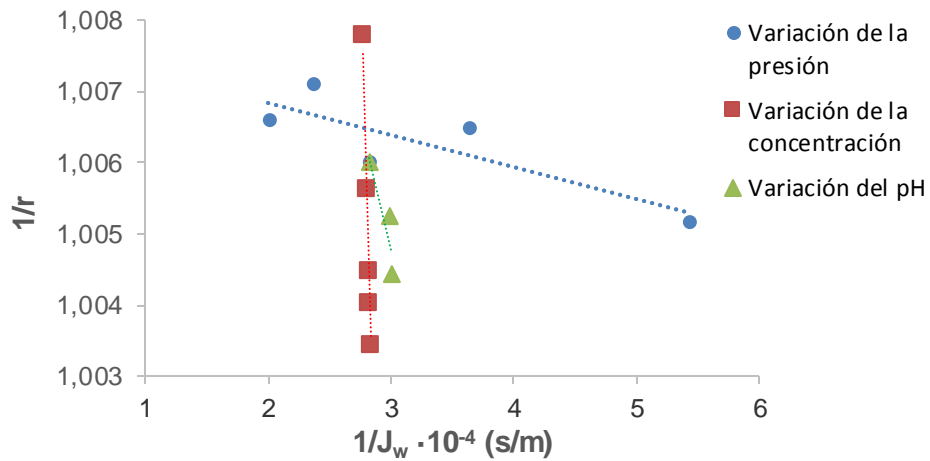


Figura 4.13. Ajuste de los ensayos realizados con Acid Brown-83 para la membrana Alfa Laval NF

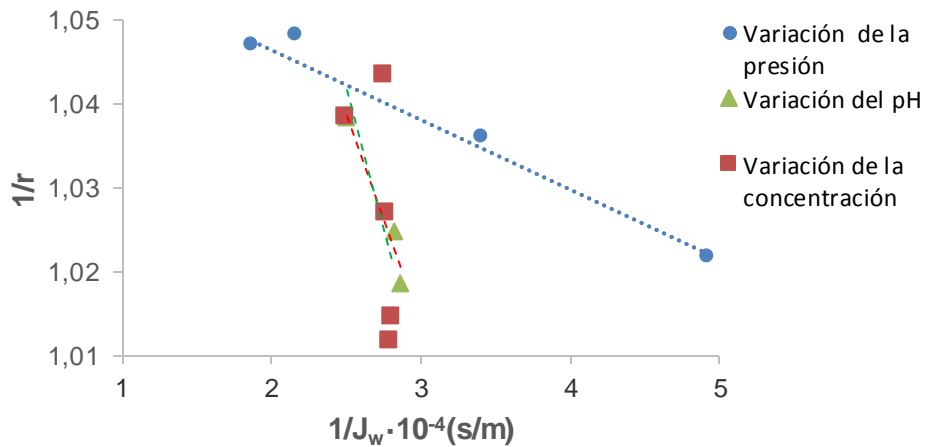


Figura 4.14. Ajuste de los ensayos realizados con Acid Brown-83 para la membrana Desal 5-DK

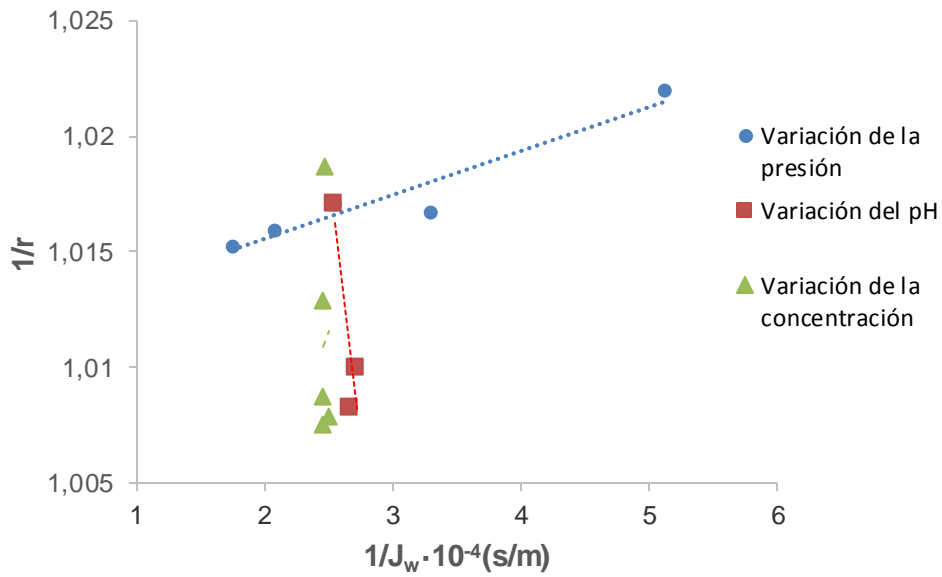


Figura 4.15. Ajuste de los ensayos realizados con Acid Brown-83 para la membrana Desal 5-DL

Los ajustes realizados ponen de manifiesto que la influencia de la presión afecta más al flujo de permeado que al porcentaje de rechazo, pero sin ser indiferente a él. Por otra parte, la influencia de la concentración de alimentación y la influencia del pH, apenas afectan al flujo de permeado pero si tienen una gran repercusión en el porcentaje de rechazo. Esto ocurre en las tres membranas estudiadas.



Tabla 4.4. Coeficientes del modelo solución-difusión de los ensayos con el colorante Acid Brown-83

Variación de la presión					
Membrana	Pendiente	O. Origen	M	B (s/m)	B·10 <sup>6</sup> (s/m)
Alfa Laval NF	-5,00·10 <sup>-8</sup>	1,0077	0,00764	-4,96·10 <sup>-8</sup>	-4,96·10 <sup>-2</sup>
Desal 5-DK	-8,00·10 <sup>-7</sup>	1,0632	0,05944	-7,52·10 <sup>-7</sup>	-0,75
Desal 5-DL	2,00·10 <sup>-7</sup>	1,0118	0,01166	1,98·10 <sup>-7</sup>	0,20
Variación de la concentración					
Membrana	Pendiente	O. Origen	M	B (s/m)	B·10 <sup>6</sup> (s/m)
Alfa Laval NF	-7,00·10 <sup>-6</sup>	1,1966	0,16429	-5,85·10 <sup>-6</sup>	-5,85
Desal 5-DK	-7,00·10 <sup>-6</sup>	1,2071	0,17156	-5,80·10 <sup>-6</sup>	-5,80
Desal 5-DL	1,00·10 <sup>-06</sup>	0,9777	-0,02281	1,02·10 <sup>-6</sup>	1,02
Variación del pH					
Membrana	Pendiente	O. Origen	M	B (s/m)	B·10 <sup>6</sup> (s/m)
Alfa Laval NF	-7,00·10 <sup>-7</sup>	1,0262	0,02553	-6,82·10 <sup>-7</sup>	-0,68
Desal 5-DK	-5,00·10 <sup>-6</sup>	1,1618	0,13926	-4,30·10 <sup>-6</sup>	-4,30
Desal 5-DL	-5,00·10 <sup>-6</sup>	1,1348	0,11879	-4,41·10 <sup>-6</sup>	-4,41

Se observa que el valor de  $M$ , es inferior al observado en las sales, indicando un menor flujo convectivo, y al parecer, una menor adsorción del colorante en la superficie de la membrana y un menor arrastre por el solvente.

#### 4.5.2. Modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky

Este modelo tiene su punto de partida en los modelos basados en relaciones de transporte fenomenológicas [23]. Dichos modelos expresan la relación entre la fuerza impulsora y el flujo de componente de forma lineal:

$$J_i = L_{i,j} \cdot X_j \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Siendo:

$J_i$ : densidad de flujo del componente  $i$

$X_j$ : fuerza impulsora

$L_{i,j}$ : coeficiente de proporcionalidad

En procesos de membrana, las fuerzas impulsoras que gobiernan la transferencia de materia son diferencias de presión y diferencias de concentración a ambos lados de la membrana.

El modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky fue desarrollado en principio para procesos de ósmosis inversa, aunque diversos autores han comprobado que también es aplicable en determinados procesos de nanofiltración [44]. Este modelo asume que los coeficientes de transporte son independientes de la concentración de soluto. Sin embargo, para disoluciones iónicas en membranas de nanofiltración, estos coeficientes sí que dependen de la concentración de soluto. Por dicho motivo, varios autores han introducido modificaciones para tener en cuenta este hecho [45].

Los parámetros a determinar del modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky son dos:

- Coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ). Indica la capacidad que tiene la membrana para ser atravesada por el soluto. Un valor de  $\sigma=0$  indica que la membrana es totalmente permeable al soluto, mientras que un valor de  $\sigma=1$  indica que el soluto no puede atravesar la membrana, ya que es totalmente impermeable a él (reflexión total).
- Coeficiente de permeabilidad de la membrana al soluto ( $P_s$ ). Se define como la velocidad a la cual el soluto atraviesa la membrana. Es diferente para cada compuesto y para cada membrana. Se mide en m/s.

El flujo de soluto a través de la membrana es consecuencia a su vez de la suma de dos tipos de flujo: uno convectivo, debido a la aplicación de un gradiente de presión a través de la membrana, y otro difusivo, debido a la diferencia de concentración a ambos lados de la misma. El coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ) también es indicativo del tipo de flujo: cuanto más próximo a 1 esté, más dificultado estará el transporte por convección [46].

El rechazo observado viene dado por la siguiente expresión:

$$R_{obs} = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Siendo  $F$  un parámetro que depende del flujo de disolvente, el coeficiente de rechazo y el coeficiente de permeabilidad del soluto [47]:

$$F = \exp\left(1 - \frac{1-\sigma}{P_s} \cdot J_v\right) \quad (\text{Ec. 4.13})$$

En realidad, el transporte que tiene lugar a través de la membrana será una combinación entre convección, solución y difusión. En ese caso, podemos describir el

proceso de transporte como un fenómeno termodinámico irreversible. Spiegler, Kedem y Katchalsky propusieron las siguientes relaciones entre los parámetros del proceso ( $\sigma$  y  $P_s$ ), el flujo de disolvente ( $J_v$ ) y el rechazo observado ( $R_{obs}$ ):

$$\ln[X] = 1 - \frac{(1-\sigma)}{P_s} \cdot J_v \quad (\text{Ec. 4.14})$$

$$X = \left( \frac{1}{(1-\sigma)} - \frac{1}{1-R_{obs}} \right) \cdot \frac{(1-\sigma)}{\sigma} \quad (\text{Ec. 4.15})$$

Combinando las ecuaciones 4.14 y 4.15, obtenemos:

$$\ln \left[ \left( \frac{1}{(1-\sigma)} - \frac{1}{1-R_{obs}} \right) \cdot \frac{(1-\sigma)}{\sigma} \right] = 1 - \frac{(1-\sigma)}{P_s} \cdot J_v \quad (\text{Ec. 4.16})$$

El  $R_{obs}$  promedio de cada ensayo se ha calculado y aparece en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7, por tanto es un dato conocido, y podemos llamar  $z$  al término  $\frac{1}{1-R_{obs}}$ .

#### 4.5.2.1 Determinación de los parámetros del modelo

Las dos ecuaciones que se aplican para determinar el coeficiente de rechazo ( $\sigma$ ) y el coeficiente de permeabilidad ( $P_s$ ) serán las siguientes:

$$J_s = P_s \cdot (C_0 - C_p) + (1-\sigma) \cdot J_v \cdot C_s \quad (\text{Ec. 4.17})$$

$$\ln \left[ \left( \frac{1}{(1-\sigma)} - z \right) \cdot \frac{(1-\sigma)}{\sigma} \right] = 1 - \frac{(1-\sigma)}{P_s} \cdot J_v \quad (\text{Ec. 4.18})$$

Se ha tenido en cuenta que la concentración de soluto en la alimentación coincide con la concentración en la membrana ( $C_m \approx C_0$ ), puesto que no se producen apenas fenómenos de polarización.

De todas las variables, se conocen las siguientes:  $J_s$  (mol/m<sup>2</sup>s),  $J_v$  (m/s) y  $C_0$  y  $C_p$  (mol/m<sup>3</sup>)

Al sustituir  $J_s$ ,  $J_v$ ,  $C_0$  y  $C_p$  en la ecuación (4.13), y tras despejar  $P_s$ , obtendremos este parámetro en función de  $\sigma$ :

$$P_s = \frac{J_s - J_v \cdot C_s \cdot (1-\sigma)}{C_0 - C_p} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

Esto dará una ecuación del tipo:  $P_s = a - b \cdot (1 - \sigma)$ , por lo que la ecuación 4.18 quedará de la siguiente forma:

$$\ln \left[ \left( \frac{1}{(1 - \sigma)} - z \right) \cdot \frac{(1 - \sigma)}{\sigma} \right] - 1 + \frac{(1 - \sigma)}{a - b \cdot (1 - \sigma)} \cdot J_v = 0 \quad (\text{Ec. 4.20})$$

Siendo  $a = \frac{J_s}{C_0 - C_p}$  y  $b = \frac{J_v \cdot C_s}{C_0 - C_p}$ .

Para resolver esta ecuación, en la que se tiene una incógnita,  $\sigma$ , es necesario utilizar algún método numérico. Para ello se ha utilizado el programa *Advanced Grapher*®, el cual obtiene los ceros de la función que introduzcamos. La Figura 4.16 muestra el funcionamiento del programa.

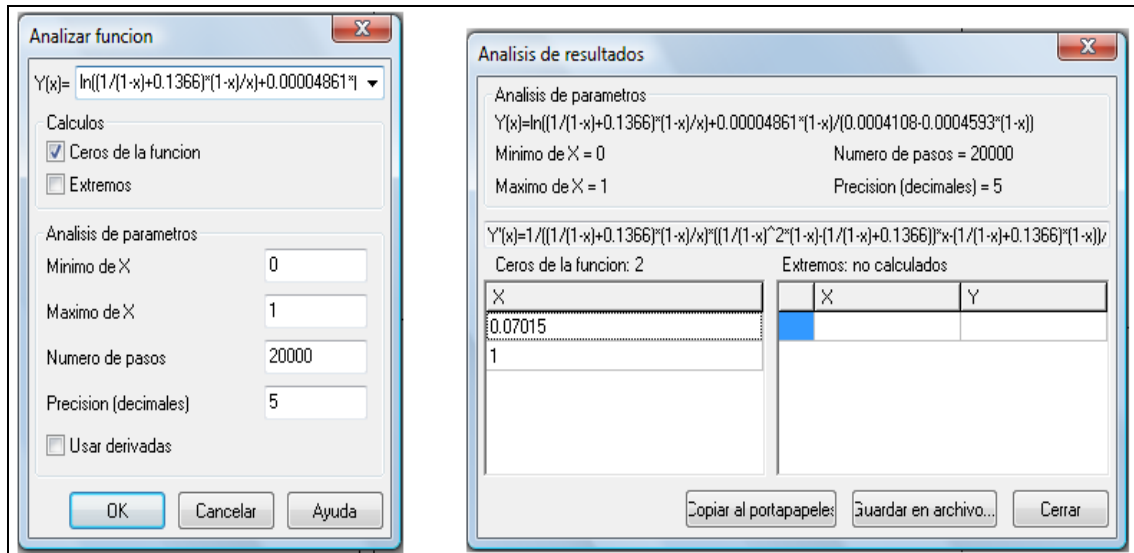


Figura 4.16. Programa *Advanced Grapher*® para obtener los ceros de una función

De esta forma, en cada caso, se obtiene los parámetros  $\sigma$  y  $P_s$ . Los resultados se recogen en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7 para las membranas distintas membranas.

Tabla 4.5. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Alfa Laval NF

Ensayo	$C_o$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_s$ (mol/m <sup>3</sup> )	$J_v$ (m/s)	$J_s$ (mol/m <sup>2</sup> s)	$R_{obs}$	$z$	$\sigma$	$P_s$ (m/s)
10 bar	0,18	0,0009	0,034	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	0,995	-0,01	0,996	$8,02 \cdot 10^{-8}$
15 bar	0,18	0,0011	0,035	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-8}$	0,994	-0,01	0,995	$1,49 \cdot 10^{-7}$
20 bar	0,19	0,0011	0,034	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-8}$	0,994	-0,01	0,995	$1,77 \cdot 10^{-7}$
25 bar	0,17	0,0012	0,033	$4,24 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-8}$	0,993	-0,01	0,994	$2,51 \cdot 10^{-7}$
30 bar	0,17	0,0011	0,033	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$	0,993	-0,01	0,995	$2,75 \cdot 10^{-7}$
pH=5	0,18	0,0011	0,034	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-8}$	0,994	-0,01	0,995	$1,79 \cdot 10^{-7}$
pH=7	0,26	0,0014	0,050	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-8}$	0,995	-0,01	0,996	$1,48 \cdot 10^{-7}$
pH=9	0,27	0,0012	0,049	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-8}$	0,996	-0,01	0,996	$1,25 \cdot 10^{-7}$
25ppm	0,06	0,0005	0,012	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	0,992	-0,01	0,994	$2,32 \cdot 10^{-7}$
50ppm	0,11	0,0006	0,021	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	0,994	-0,01	0,995	$1,68 \cdot 10^{-7}$
100ppm	0,21	0,0007	0,036	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-8}$	0,997	-0,01	0,997	$1,03 \cdot 10^{-7}$
150ppm	0,29	0,0012	0,053	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$4,14 \cdot 10^{-8}$	0,996	-0,01	0,997	$1,21 \cdot 10^{-7}$
200ppm	0,39	0,0017	0,071	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$6,07 \cdot 10^{-8}$	0,996	-0,01	0,996	$1,33 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.6. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Desal 5-DK

Ensayo	$C_o$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_s$ (mol/m <sup>3</sup> )	$J_v$ (m/s)	$J_s$ (mol/m <sup>2</sup> s)	$R_{obs}$	$z$	$\sigma$	$P_s$ (m/s)
10 bar	0,18	0,0039	0,046	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-8}$	0,978	-0,01	0,983	$3,56 \cdot 10^{-7}$
15 bar	0,16	0,0057	0,047	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	0,965	-0,01	0,973	$8,23 \cdot 10^{-7}$
20 bar	0,16	0,0060	0,047	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	0,963	-0,01	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$
25 bar	0,16	0,0072	0,048	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-7}$	0,954	-0,01	0,964	$1,71 \cdot 10^{-6}$
30 bar	0,16	0,0070	0,048	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$	0,955	-0,01	0,965	$1,92 \cdot 10^{-6}$
pH=5	0,16	0,0060	0,047	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	0,963	-0,01	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$
pH=7	0,22	0,0054	0,058	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	0,976	-0,01	0,981	$6,96 \cdot 10^{-7}$
pH=9	0,23	0,0041	0,055	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	0,982	-0,01	0,985	$5,20 \cdot 10^{-7}$
25ppm	0,05	0,0022	0,016	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$7,92 \cdot 10^{-8}$	0,958	-0,01	0,968	$1,21 \cdot 10^{-6}$
50ppm	0,11	0,0028	0,028	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$9,99 \cdot 10^{-8}$	0,974	-0,01	0,979	$7,70 \cdot 10^{-7}$
100ppm	0,16	0,0060	0,047	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	0,963	-0,01	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$
150ppm	0,30	0,0042	0,069	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	0,986	-0,01	0,988	$4,13 \cdot 10^{-7}$
200ppm	0,40	0,0045	0,087	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	0,989	-0,01	0,991	$3,38 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.7. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Desal 5-DL

Ensayo	$C_o$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_s$ (mol/m <sup>3</sup> )	$J_v$ (m/s)	$J_s$ (mol/m <sup>2</sup> s)	$R_{obs}$	$z$	$\sigma$	$P_s$ (m/s)
10 bar	0,18	0,0039	0,047	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-8}$	0,979	-0,01	0,983	$3,42 \cdot 10^{-7}$
15 bar	0,18	0,0030	0,044	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$9,092 \cdot 10^{-8}$	0,984	-0,01	0,987	$4,08 \cdot 10^{-7}$
20 bar	0,18	0,0030	0,043	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	0,983	-0,01	0,986	$5,38 \cdot 10^{-7}$
25 bar	0,18	0,0028	0,042	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	0,984	-0,01	0,987	$6,20 \cdot 10^{-7}$
30 bar	0,18	0,0027	0,041	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$	0,985	-0,01	0,988	$7,05 \cdot 10^{-7}$
pH=5	0,18	0,0030	0,043	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	0,983	-0,01	0,986	$5,38 \cdot 10^{-7}$
pH=7	0,28	0,0027	0,060	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	0,990	-0,01	0,992	$3,00 \cdot 10^{-7}$
pH=9	0,28	0,0023	0,058	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$8,64 \cdot 10^{-8}$	0,992	-0,01	0,993	$2,55 \cdot 10^{-7}$
25ppm	0,06	0,0011	0,015	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-8}$	0,982	-0,01	0,985	$6,06 \cdot 10^{-7}$
50ppm	0,12	0,0015	0,026	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$6,02 \cdot 10^{-8}$	0,987	-0,01	0,990	$4,27 \cdot 10^{-7}$
100ppm	0,21	0,0018	0,044	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$7,45 \cdot 10^{-8}$	0,991	-0,01	0,993	$2,93 \cdot 10^{-7}$
150ppm	0,30	0,0024	0,062	$4 \cdot 10^{-5}$	$9,51 \cdot 10^{-8}$	0,992	-0,01	0,993	$2,62 \cdot 10^{-7}$
200ppm	0,40	0,0030	0,081	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	0,993	-0,01	0,994	$2,53 \cdot 10^{-7}$

Como ya se ha comentado, cuanto más próximo a uno sea el valor del coeficiente de reflexión,  $\sigma$ , más difícil será para el soluto atravesar la membrana debido a las interacciones de la membrana con el mismo, estableciendo una relación directamente proporcional entre el porcentaje de rechazo y el valor de  $\sigma$ . Por lo que si se observa dichos valores de  $\sigma$  y de porcentaje de rechazo obtenidos para las membranas estudiadas, se aprecia claramente que están ambos muy próximos a la unidad, lo que quiere decir que apenas el soluto atraviesa la membrana.

#### 4.5.2.2 Verificación del modelo

Para contrastar si los valores obtenidos de forma analítica de los parámetros  $\sigma$  y  $P_s$  del modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky son correctos, se procede a calcular, para cada ensayo, un valor de porcentaje de rechazo teórico. Para ello, se utilizará las ecuaciones 4.12 y 4.13, que son las siguientes:

$$R_{obs} = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

$$F = \exp\left(1 - \frac{1 - \sigma}{P_s} \cdot J_v\right) \quad (\text{Ec. 4.13})$$

A partir de la ecuación 4.13, se introducen los valores de  $\sigma$  y  $P_s$  calculados, que aparecen en las Tablas 4.5 - 4.7, además del valor de  $J_v$ . De esta forma se obtiene el valor del parámetro adimensional  $F$ . A continuación, en la ecuación 4.12 se introducen los valores de  $F$  y de  $\sigma$  para obtener el porcentaje de rechazo teórico.

En cada una de las membranas analizadas se ha calculado, para cada serie experimental (concentración, presión y pH), los valores de rechazo teóricos, y se ha comparado con los datos experimentales obtenidos.

Tabla 4.5. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Alfa Laval NF

Ensayo	$J_v$ (m/s)	$\sigma$	$P_s$ (m/s)	F	$R_{obs}(\%)$ Experimental	$R_{obs}(\%)$ Teórico
<b>10 bar</b>	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,996	$8,02 \cdot 10^{-8}$	1,0053	99,48	99,23
<b>15 bar</b>	$2,75 \cdot 10^{-5}$	0,995	$1,49 \cdot 10^{-7}$	1,0048	99,36	127,77
<b>20 bar</b>	$3,55 \cdot 10^{-5}$	0,995	$1,77 \cdot 10^{-7}$	1,0058	99,40	92,57
<b>25 bar</b>	$4,24 \cdot 10^{-5}$	0,994	$2,51 \cdot 10^{-7}$	1,0058	99,29	84,90
<b>30 bar</b>	$4,99 \cdot 10^{-5}$	0,995	$2,75 \cdot 10^{-7}$	1,0047	99,34	109,39
<b>pH=5</b>	$3,55 \cdot 10^{-5}$	0,995	$1,79 \cdot 10^{-7}$	1,0058	99,40	92,57
<b>pH=7</b>	$3,35 \cdot 10^{-5}$	0,996	$1,48 \cdot 10^{-7}$	1,0038	99,48	81,68
<b>pH=9</b>	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,996	$1,25 \cdot 10^{-7}$	1,0049	99,56	76,56
<b>25ppm</b>	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,994	$2,32 \cdot 10^{-7}$	1,0056	99,23	117,76
<b>50ppm</b>	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,995	$1,68 \cdot 10^{-7}$	1,0050	99,44	81,52
<b>100ppm</b>	$3,53 \cdot 10^{-5}$	0,997	$1,03 \cdot 10^{-7}$	1,0039	99,66	73,08
<b>150ppm</b>	$3,54 \cdot 10^{-5}$	0,997	$1,21 \cdot 10^{-7}$	1,0036	99,60	89,67
<b>200ppm</b>	$3,54 \cdot 10^{-5}$	0,996	$1,33 \cdot 10^{-7}$	1,0036	99,56	86,13

Tabla 4.6. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Desal 5-DK

Ensayo	$J_v$ (m/s)	$\sigma$	$P_s$ (m/s)	F	$R_{obs}(\%)$ Experimental	$R_{obs}(\%)$ Teórico
10 bar	$2,04 \cdot 10^{-5}$	0,983	$3,56 \cdot 10^{-7}$	1,0177	97,85	94,18
15 bar	$2,94 \cdot 10^{-5}$	0,973	$8,23 \cdot 10^{-7}$	1,0283	96,52	96,40
20 bar	$3,99 \cdot 10^{-5}$	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$	1,0299	96,32	95,54
25 bar	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,964	$1,71 \cdot 10^{-6}$	1,0372	95,39	94,15
30 bar	$5,35 \cdot 10^{-5}$	0,965	$1,92 \cdot 10^{-6}$	1,0362	95,50	97,53
pH=5	$3,99 \cdot 10^{-5}$	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$	1,0304	96,32	95,54
pH=7	$3,54 \cdot 10^{-5}$	0,981	$6,96 \cdot 10^{-7}$	1,0197	97,58	100,08
pH=9	$3,48 \cdot 10^{-5}$	0,985	$5,20 \cdot 10^{-7}$	1,0148	98,17	95,83
25ppm	$3,63 \cdot 10^{-5}$	0,968	$1,21 \cdot 10^{-6}$	1,0340	95,84	92,15
50ppm	$3,61 \cdot 10^{-5}$	0,979	$7,70 \cdot 10^{-7}$	1,0217	97,39	93,18
100ppm	$3,99 \cdot 10^{-5}$	0,971	$1,17 \cdot 10^{-6}$	1,0304	96,32	95,54
150ppm	$3,55 \cdot 10^{-5}$	0,988	$4,13 \cdot 10^{-7}$	1,0116	98,58	104,93
200ppm	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,991	$3,38 \cdot 10^{-7}$	1,0096	98,86	92,01

Tabla 4.7. Determinación de los parámetros del modelo para la membrana Desal 5-DL

Ensayo	$J_v$ (m/s)	$\sigma$	$P_s$ (m/s)	F	$R_{obs}(\%)$ Experimental	$R_{obs}(\%)$ Teórico
10 bar	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,983	$3,42 \cdot 10^{-7}$	1,0180	97,85	100,17
15 bar	$3,02 \cdot 10^{-5}$	0,987	$4,08 \cdot 10^{-7}$	1,0140	98,36	96,12
20 bar	$3,91 \cdot 10^{-5}$	0,986	$5,38 \cdot 10^{-7}$	1,0139	98,32	98,95
25 bar	$4,81 \cdot 10^{-5}$	0,987	$6,20 \cdot 10^{-7}$	1,0131	98,43	90,26
30 bar	$5,72 \cdot 10^{-5}$	0,988	$7,05 \cdot 10^{-7}$	1,0120	98,50	101,28
pH=5	$3,91 \cdot 10^{-5}$	0,986	$5,38 \cdot 10^{-7}$	1,0139	98,32	98,95
pH=7	$3,66 \cdot 10^{-5}$	0,992	$3,00 \cdot 10^{-7}$	1,0086	99,02	92,77
pH=9	$3,74 \cdot 10^{-5}$	0,993	$2,55 \cdot 10^{-7}$	1,0070	99,19	85,07
25ppm	$4,03 \cdot 10^{-5}$	0,985	$6,06 \cdot 10^{-7}$	1,0152	98,16	106,59
50ppm	$4,06 \cdot 10^{-5}$	0,990	$4,27 \cdot 10^{-7}$	1,0103	98,73	106,51
100ppm	$4,06 \cdot 10^{-5}$	0,993	$2,93 \cdot 10^{-7}$	1,0065	99,13	97,45
150ppm	$4 \cdot 10^{-5}$	0,993	$2,62 \cdot 10^{-7}$	1,0064	99,22	93,67
200ppm	$4,07 \cdot 10^{-5}$	0,994	$2,53 \cdot 10^{-7}$	1,0062	99,26	105,04



Se puede observar que los rechazos tanto experimental como teórico son muy cercanos, estando la mayoría de los ensayos en un 5-10% de desviación. En algunos ensayos el rechazo teórico aparece superior al 100%, esto es debido a que al estar el rechazo experimental tan próximo al 100%, cualquier mínima variación hace que el rechazo teórico supere el valor de 100%.

## 5. CONCLUSIONES

- Los ensayos realizados en la unidad de nanofiltración han puesto de manifiesto que mediante esta técnica es posible la reducción de la cantidad de colorante Acid Brown-83 presente en un efluente líquido, consiguiéndose en todos los ensayos porcentajes de eliminación superiores al 95%.
- Los ensayos realizados para determinar la permeabilidad de las membranas al disolvente ponen de manifiesto que la membrana NF 99-HF es la que posee un mayor coeficiente de permeabilidad, siendo los valores obtenidos en dicha membrana como mínimo el doble respecto a las otras membranas.
- En cuanto a la influencia del pH de alimentación se puede observar que las membranas de polipiperazinamida (Desal-5 DK y Desal-5 DL) se ven más afectadas a un aumento de pH, obteniendo mejores porcentajes de rechazo por un lado, pero con el consecuente descenso de flujo de permeado, mientras que la membrana de poliamida se mantiene invariable prácticamente al aumento de pH, tanto el porcentaje de rechazo medio como el flujo de permeado.
- Todas las variables han influido sobre el porcentaje de rechazo siendo la membrana Desal-5 DK la que se ha visto más afectada. En cuanto al flujo de permeado, la variable que más le afecta es la presión.
- Las imágenes al microscopio nos revelan que hay un elevado grado de ensuciamiento, y causa de ello la rapidez con la que colapsó la membrana Alfa Laval NF 99-HF, no pudiendo terminar completamente todos los ensayos previstos para la membrana.
- Además, se observa que tras los ensayos realizados aparecen nuevos elementos como son el cloro, el hierro y el nitrógeno. Estos compuestos son debido al paso del cloruro de sodio de los ensayos realizados, al paso del colorante y a posibles restos metálicos de la instalación.
- El modelo de Solución-Difusión aplicado a las sales, indica que hay un cierto acoplamiento de las sales en la membrana, es decir, el soluto que no consigue

atravesar la membrana queda retenido en la superficie, produciendo así flujo convectivo. Además, para las membranas cuya capa activa es de poliperazinamida, es probable que exista una modificación de las propiedades físico-químicas de la membrana, causada, al parecer, por una adsorción del contaminante estudiado.

- El modelo de Solución-Difusión aplicado al colorante, pone de manifiesto que la influencia de la presión afecta más al flujo de permeado que al porcentaje de rechazo, pero sin ser indiferente a él. Por otra parte, la influencia de la concentración de alimentación y la influencia del pH, apenas afectan al flujo de permeado pero si tienen una gran repercusión en el porcentaje de rechazo. Esto ocurre en las tres membranas estudiadas.
- Al observar los valores de sigma y porcentajes de rechazos obtenidos utilizando el modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky para las membranas ensayadas, se aprecia que ambos son muy próximos a la unidad, lo que significa que el soluto apenas atraviesa las membranas.
- Al aplicar el modelo de Spiegler-Kedem-Katchalsky a las diferentes membranas ensayadas las desviaciones de los rechazos obtenidos entre los valores experimentales y teóricos estuvieron comprendidas entre el 5 y el 10% en la mayoría de los casos.
- Finalmente, se han seleccionado las membranas Alfa Laval NF y Desal 5-DL como las más adecuadas para el tratamiento de eliminación del colorante Acid Brown-83, atendiendo a los porcentajes de rechazo medio obtenidos y su comportamiento frente a las distintas variables del proceso.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barber, E. J. W. 1991. *Prehistoric Textiles*. Princeton University Press. ISBN 069100224X.
- [2] Bhattacharyya K. G & Sarma A. 2003. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments*. 57(3): 211-222.
- [3] Vandevivere P.C, Bianchi R & Verstraete W. 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 289.
- [4] Robinson T, McMullan G, Marchant R & Nigam P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77: 247-55.
- [5] Forgacs E, Cserhati T & Oros G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int.* 30:953–971.
- [6] Tiama Ballet, G.; Hafiane, A.; Dhahbi, M. 2007. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 290, 164-172.
- [7] Doré, M. 1989. *Chimie des oxydants & traitement des eaux*, Technique et Documentation-Lavoisier Edition.
- [8] Kumar, K. K.; Parameswaran, K. P., 1998. Characterisation of storage protein from selected varieties of foxtail millet (*Setaria italica*(L) Beauv). *J. Sci. Food Agric.*, 77: 535-542.
- [9] Reife A, Freeman H.S. 1996. *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*. ISBN: 978-0-471-58927-3.
- [10] Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M. 1997. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments* 37, 335-356.
- [11] Wang, X.L.; Tsuru, T.; Togoh, M.; Nakao, S.I; Kimura, S. 1995. Evaluation of pore structure and electrical properties of membranes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 (2) 186-192.
- [12] Gutiérrez, M. C. y Crespi, M. 1999. A review of electrochemical treatments for colour elimination. *Journal of Society of Dyers and Colourists* 115(11), 342-345.
- [13] Ibáñez Mengual, J.A. 1989. "Fundamentos de los procesos de transporte y separación en membranas". Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia.
- [14] Murcia Almagro, M.D. 2008. Aplicación de reactores continuos con peroxidasa inmovilizada y de reactores continuos con módulo de ultrafiltración a la eliminación de 4-Clorofenol. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- [15] Tecnología de membranas. Disponible en internet: <http://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>. Consultado: el 10/4/2016.

- [16] Ruiz Prieto, M.A. 2006. Comparación del proceso de ósmosis inversa con el de nanofiltración, utilizando membranas de poliamida en el tratamiento de eliminación de fenol en un efluente líquido. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Murcia.
- [17] Barbosa Trillos, D.S. 2009. Eliminación de compuestos fenólicos con peroxidasas en un bioreactor de membrana. Tesis de Máster en Ingeniería Ambiental. Universidad de Murcia.
- [18] Hidalgo Montesinos, A. M. 2008. "Curso de tratamiento de aguas, desalación y depuración. Membranas". Universidad de Murcia.
- [19] American Water Works Association Research Foundation; Lyonnaise des Eaux; Water Research Commission of South Africa. 1998. "Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones". McGraw-Hill.
- [20] García-Olmos, C.F. 2002. Aplicación de la ósmosis inversa y nanofiltración en el acondicionamiento de aguas para calderas. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.
- [21] Cuartas Uribe, B. E. 2005. "Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización del lactosuero dulce". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- [22] Fariñas Iglesias, M. 1999. "Ósmosis inversa. Fundamentos tecnología y aplicaciones". McGraw-Hill. Madrid.
- [23] López Cutillas, I. 2008. Utilización de membranas de nanofiltración para reducir la concentración de fenol en efluentes líquidos. Trabajo Fin de Carrera. Universidad de Murcia.
- [24] Marchetti, P., Jimenez, M.F., Szekely, G., Livingston, A.G. 2014. Molecular separation with Organic Solvent nanofiltration : A Critical Review. American Chemical Society. 114 10735-10806.
- [25] Zhang, X.; HU, Q.; Sommerfeld, M.; Puruhito, E.; Chen, Y. 2010. Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. *Bioresource Technology*. 101, 5297-5304.
- [26] Catálogo de membranas de nanofiltración. <http://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/spiral-membranes/NF-spiral/> Consultado el 10/4/2016.
- [27] Catálogo de membranas de nanofiltración. <http://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/membranes/spiral-membranes/nf-spiral/nf-pet-series-ese00626en-1410>. Consultado el 10/4/16.
- [28] Tecnología de membranas. [https://books.google.es/books?id=0tDBAAAQBAJ&pg=SA7PA10&lpg=SA7PA10&dq=alfa+lavalNF99HF+alfa+laval+NF99&source=bl&ots=en\\_EwIOTE&sig=S2BjSxTIFASOs27AQa8tl\\_U2Qhw&hl=es&sa=X&ved=0ahUKewi35a](https://books.google.es/books?id=0tDBAAAQBAJ&pg=SA7PA10&lpg=SA7PA10&dq=alfa+lavalNF99HF+alfa+laval+NF99&source=bl&ots=en_EwIOTE&sig=S2BjSxTIFASOs27AQa8tl_U2Qhw&hl=es&sa=X&ved=0ahUKewi35a)

6uwoTMAhWDtBoKHUiOBikQ6AEILTAC#v=onepage&q=alfa%20lavalNF99HF%20alfa%20laval%20NF99&f=false. Consultado el 10/4/16.

[29] Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G.X., Braeken, L., Vandecasteele, C. 2004. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*. 38, 163-172.

[30] Tanninen, J., Mänttari, M., Nyström, M. 2007. Effect of electrolyte strength on acid separation with NF membranes. *Journal of Membrane Science*. 294, 207-212.

[31] Ahmed Al-Amoudi, A., Williams, P., Al-Hobaib, A.S., Lovitt, R.W. 2008. Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection. *Applied Surface Science*. 254, 3983-3992.

[32] Bes-Piá, A., Cuartas-Urbe, B., Mendoza-roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Iborra-Clar, M.I., Alcaina-Miranda, M.I. 2008. Pickling wastewater reclamation by means of nanofiltration. *Desalination*. 221, 225-233.

[33] Información sobre equipos de análisis. Microscopio Electrónico de Barrido. <http://micro.icm.csic.es/es/site-page/hitachi-s-3500n>. Consultado el 27/7/2016.

[34] Eaton A.D.; Clesceri I.S.; Greenberg A.E. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, 19<sup>th</sup> ed. 5530 (5), 36-39.

[35] Ruiz, M.A. 2007. Eliminación de fenol en efluentes líquidos mediante membranas de ósmosis inversa. Trabajo Fin de Carrera. Ingeniero químico. Universidad de Murcia.

[36] Leyva Ramos, R. Remoción de arsénico de aguas. Separación por medio de membranas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Disponible en Internet: <https://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/taller08/presentaciones/5a%20Separacion%2020Membranas%20Roberto%20Leyva.pdf>. Consultado el 30/6/2016.

[37] Santafé, A. 2005. Estudio de la influencia del contenido iónico y el pH sobre el comportamiento de la nanofiltración en la potabilización de agua con exceso de nitratos. Tesis Doctoral. Ingeniero químico. Universidad politécnica de Valencia.

[38] Blanco Mendoza, P. 2008. Eliminación de atrazina mediante membranas de nanofiltración. Trabajo Fin de Carrera. Ingeniero químico. Universidad de Murcia.

[39] Kosarek, L.J. 1981. "Removal of various oxo metals and cyanide from water by membrane process". *Chemistry in Water Reuse*, 12, 261-280.

[40] Toyama, T.; Yu, N.; Kumada, H.; Sei, K.; Ike, M.; Fujita, M. 2006. "Accelerated aromatic compounds degradation in aquatic environment by use of interaction between *Spirodelia ptyriza* and bacteria in its rhizosphere". *Journal of Bioengineering*, 101 (4), p. 346-353.

[41] H. Jahangiri, A. Yunessnia Iehi, A. Akbari. 2015. Hierarchical nanostructures as novel antifouling agents in nanofiltration process. *Desalination*. 375, p. 116-120.

- [42] Sotto Díaz, A. 2008. "Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos". Tesis Doctoral. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos.
- [43] Pontié, M; Dach, H.; Leparç, J.; Hafsi, M.; Lhassani, A. 2008. Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. *Desalination* 221, 174-191.
- [44] Ben-David, A.; Bason, S; Jopp, J; Oren, Y; Freger, V. 2006. "Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation of rejection". *Journal of Membrane Science*, 281, 480-490.
- [45] Yaroshchuk, A.E. 2002. "Rejection of singles salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: Thermodynamic properties, model of constant coefficients, and its modification". *Journal of Membrane Science*, 198 (2), 285-297.
- [46] Pontié, M.; Buisson, H; Diawara, C.K.; Essis-Tome, H. 2003. "Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration application to selective defluorination of brackish drinking water".
- [47] Noraini, A.; Abdul Wahab, M. 1996. The development of predictive modeling of nanofiltration membrane properties: A review. Kolej Universiti Sains & Teknologi (Malaysia) and Universiti Kebangsaan (Malaysia).

## 7. ANEXOS

### 7.1. Ficha de seguridad del Acid Brown-83

Tabla 7.1. Ficha de seguridad del colorante Acid Brown-83

<b>MATERIAL SAFETY DATA SHEET</b>	
<b>ALFA INDUSTRIES</b> C-1,91/1,GIDC,Indl.Area, Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445.Gujarat,India Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576	<b>Page 1 of 6</b> <b>Revision Date:</b> July 19, 2012 <b>Product Name:</b> Acid Brown GG
<b>1. Product and Company Identification</b>	
<b>Product Name</b>	Synthetic Organic Dyes For industrial use
<b>C.I.No.</b>	Acid Brown 83
<b>Manufacturer Information</b>	ALFA INDUSTRIES C-1,91/1,GIDC,Indl.Area,Phase-1, Vatva, Ahmedabad-382445, Gujarat, India
<b>Manufacturer Contact Details</b>	<b>Tel:</b> +91-79-25831496 <b>Fax:</b> +91-79-25835576
<b>2. Information on Ingredients</b>	
<b>Substance Name</b>	
<b>CAS No.</b>	13011-68-2
<b>3. Hazards Identification</b>	
<b>Symptoms Relating to Use</b>	
<b>Inhalation</b>	May cause sensitization by inhalation
<b>Skin Contact</b>	Not expected to present a significant skin hazard under anticipated conditions of normal use.
<b>Eye Contact</b>	Not expected to present significant eye contact hazard under anticipated conditions of normal use.
<b>Ingestion</b>	Not expected to present a significant ingestion hazard under anticipated condition of normal use.
<b>4. First Aid Measures</b>	

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### ALFA INDUSTRIES

C-1,91/1,GIDC,IndlArea,  
Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445,Gujarat,India  
Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576

Page 2 of 6

Revision Date: July 19, 2012

Product Name: Acid Brown GG

<b>Inhalation</b>	Remove to fresh air
<b>Skin Contact</b>	Remove affected clothing and wash all exposed skin area with mild soap and water, followed by warm water and rinse.
<b>Eye Contact</b>	After contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
<b>Ingestion</b>	Treat Symptomatically

### 5. Fire-Fighting Measures

<b>Extinguishing Media</b>	Water, Spray, Dry Chemical, CO <sub>2</sub> , foam
<b>Special Exposure Hazards</b>	High temperature may liberate toxic gases when mixed with and exposed to an ignition source, dust may burn in the open or explode if confined.
<b>Protection Against Fire</b>	Wear proper protective equipment

### 6. Accidental Release measures

<b>Personal Precautions</b>	Wear suitable protective clothing and gloves
<b>Environmental Precautions</b>	Comply with local regulations for disposal. Notify authorities if product enters sewers or public waters. Avoid (reject) fire fighting water to enter environment.
<b>After Spillage/Leakage</b>	Sweep or shovel spills into appropriate container for disposal

### 7. Handling and Storage

<b>Storage</b>	Keep away from heat. Keep container closed when not in use.
<b>Handling</b>	Handle in accordance with good industrial hygiene



## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### ALFA INDUSTRIES

C-1,91/1,GIDC,Indl.Area,  
Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445,Gujarat,India  
Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576

Page 3 of 6

Revision Date: July 19, 2012

Product Name: Acid Brown GG

and safety procedures. Avoid all unnecessary exposure.

### 8. Exposure controls/Personal protection

#### Personal Protection

#### Respiratory Protection

Approved dust or mist respirator should be used if airborne particulate is generated when handling this material.

#### Skin Protection

Gloves

#### Eye Protection

Chemical Goggles or Safety Glasses

#### Ignition

When using, do not eat, drink or smoke

#### Industrial Hygiene

Local exhaust and general room ventilation are both essential to prevent accumulation of flammable vapor or dust moisture.

### 9. Physical and chemical properties

Appearance	Powder
Physical State	Powder
Color	Brown
Odour	Odorless
pH Value	4.5 – 6.5
Initial Boiling Point (0° C)	No data available
Density (kg/m <sup>3</sup> )	600 – 800
Vapor Pressure (hPa)	Not applicable
Solubility in Water (g/l)	>100 g/l (25° C)

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### ALFA INDUSTRIES

C-1,91/1,GIDC,Indl.Area,  
Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445,Gujarat,India  
Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576

Page 4 of 6

Revision Date: July 19, 2012

Product Name: Acid Brown GG

Flash Point (0° C)	Not applicable
Auto-ignition Temperature (0° C)	No data available
Explosion Limits-Lower(%)	No data available
Explosion Limits-Upper(%)	No data available

### 10. Stability and Reactivity

Hazardous Decomposition	On exposure to high temperature, may decompose, releasing toxic vapors
Hazardous Reactions	Stable
Hazardous Properties	None under normal conditions
Materials to Avoid	Strong reducing agents. Oxidizing agent

### 11. Toxicological Information

Rat Oral LD50 (mg/kg)	>5000
Rabbit Dermal LD50 (mg/kg)	No data available
Rat Inhalation LC50 (mg/l/4h)	No data available
Dermal Irritation (rabbit)	Not an irritant
Eyes Irritation	Slightly irritant

### 12. Ecological Information

L ives LC50 (mg/l)	1000 – 48h
WGK Class (Germany)	No data available
Biodegradation (%)	No data available

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### ALFA INDUSTRIES

C-1,91/1,GIDC,Indl.Area,  
Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445,Gujarat,India  
Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576

Page 5 of 6

Revision Date: July 19, 2012

Product Name: Acid Brown GG

AOX

0

### 13. Disposal considerations

Disposal

Dispose in a safe manner in accordance with local/national regulations. Completely empty contents of drums before discarding them.

### 14. Transport Information

General Information

By Air

### 15. Regulatory Information

Symbol (s)

Harmful

R Phrase (s)

None

S Phrase (s)

None

### 16. Other Information

Recommended uses

Restrictions sensitization in some individuals. And it is advisable to avoid breathing aerosol. And dust persons who suffer from asthmatic or breathing problems should not handle this dye.

The contents and format of this MSDS are in accordance with EEC Commission Directive 93/112/EEC

**DISCLAIMER OF LIABILITY:** The information in this MSDS was obtained from sources which we believe are reliable. However, the information is provided without any warranty, express or implied, regarding its correctness. The conditions or methods of handling, storage, use or disposal of the product are beyond our control and may be beyond our knowledge. For this, and other reasons we do not assume responsibility and expressly disclaim liability for loss, damage or expense arising out of or in any way

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

**ALFA INDUSTRIES**

C-1,91/1,GIDC,IndlArea,  
Phase-1,Vatva, Ahmedabad-382445,Gujarat,India  
Tel:+91-79-25831496 Fax:+91-79-25835576

**Page 6 of 6****Revision Date:** July 19, 2012**Product Name:** Acid Brown GG

connected with the handling, storage use or disposal of the product. This MSDS was prepared and is to be used only for this product. If the product is use as a component in another product, this MSDS information may not be applicable.

## 7.2. Ensayos de la membrana Alfa Laval NF

Tabla 7.2. Valores experimentales de los ensayos 1,2 y 3.

Alfa Laval NF - Agua destilada - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	1	2	3
Temperatura media (°C)	16,5	17,65	18,85
Presión (bar)	10	20	30
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)
1	3,25	6,5	9
2	6,5	12,75	18
4	13	25	35,25
6	19,25	37,25	53
8	25,5	48,5	70,5
10	31,75	60	88
12	37,75	72	105
15	46,5	90	131

Tabla 7.3. Resultados de los ensayos realizados con agua destilada.

Alfa Laval NF – Agua destilada – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	Presión (bar)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
1	10	0,063	4,32·10 <sup>-12</sup>
2	20	0,120	
3	30	0,175	

Tabla 7.4. Valores experimentales de los ensayos 4, 5 y 6

Alfa Laval NF – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	4				5				6			
Temperatura media (°C)	16,8				17,7				18,5			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1833				2005				2010
10	35	976	2020	1992	66	772	2020	2000	92	706	2020	2010
20	34,5	984	2020	2010	65	762	2020	2010	92	701	2030	2010
30	34,5	975	2020	2000	65	767	2020	2010	91,5	702	2030	2010

Tabla 7.5. Resultados de los ensayos de la caracterización de la membrana

Alfa Laval NF – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coficiente de permeabilidad (h/m)
1	10	51,10	0,069	4,39·10 <sup>-12</sup>
2	20	61,78	0,131	
3	30	65,03	0,184	



Tabla 7.6. Valores experimentales de los ensayos 7, 8, 9, 10 y 11

Alfa Laval NF –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5																
Número de ensayo	7			8			9			10			11			
Temperatura media (°C)	15,7			15,7			16,7			16,7			17,6			
Presión (bar)	10			15			20			25			30			
Vol. Permeado medio (ml)	33,2			49,5			63,8			76,3			89,8			
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	
To			1,558			1,504			1,506			1,425			1,419	
10	0,008	1,585	1,554	0,01	1,527	1,501	0,009	1,525	1,502	0,01	1,45	1,413	0,009	1,446	1,418	
20	0,008	1,585	1,553	0,01	1,524	1,503	0,009	1,521	1,504	0,01	1,446	1,417	0,009	1,446	1,425	
30	0,008	1,584	1,551	0,009	1,521	1,505	0,009	1,52	1,506	0,01	1,446	1,418	0,010	1,446	1,425	

Tabla 7.7. Resultados de los ensayos de la variación de la presión

Alfa Laval NF –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	7			8			9			10			11		
Presión	10			15			20			25			30		
Rechazo medio (%)	99,48			99,36			99,40			99,29			99,34		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -h)	0,066			0,099			0,128			0,153			0,180		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			90,489			87,352			87,468			82,764			82,416
10	0,465	92,057	90,256	0,581	88,688	87,178	0,523	88,572	87,236	0,581	84,216	82,067	0,523	83,984	82,357
20	0,465	92,057	90,198	0,581	88,514	87,294	0,523	88,340	87,352	0,581	83,984	82,299	0,523	83,984	82,764
30	0,465	91,999	90,082	0,523	88,340	87,410	0,523	88,282	87,468	0,581	83,984	82,357	0,581	83,984	82,764

Tabla 7.8. Valores experimentales de los ensayos 12,13 y 14

Alfa Laval NF – Variación del pH - Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	12			13			14		
Temperatura media (°C)	16,6			15,5			15,8		
pH	5			7			9		
Vol. Permeado medio (ml)	63,8			60,3			60		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			1,506			1,392			1,432
10	0,009	1,525	1,502	0,008	1,409	1,398	0,007	1,422	1,434
20	0,009	1,521	1,504	0,007	1,413	1,403	0,006	1,435	1,435
30	0,009	1,52	1,506	0,007	1,415	1,406	0,006	1,429	1,435

Tabla 7.9. Resultados de los ensayos de la variación del pH

Alfa Laval NF –Variación del pH- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	12			13			14		
pH	5			7			9		
Rechazo medio (%)	99,40			99,48			99,56		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,13			0,12			0,12		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			87,47			129,54			133,26
10	0,52	88,57	87,24	0,74	131,12	130,10	0,65	132,33	133,45
20	0,52	88,34	87,35	0,65	131,49	130,56	0,56	133,54	133,54
30	0,52	88,28	87,47	0,65	131,68	130,84	0,56	132,98	133,54

Tabla 7.10. Valores experimentales de los ensayos 15, 16, 17, 18 y 19

Alfa Laval NF – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	15			16			17			18			19		
Temperatura media (°C)	15,5			16			15,3			15,1			15,6		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Vol. Permeado medio (ml)	64,8			64,3			63,5			63,7			63,7		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R**	A**	P	R**	A**
To			0,52			0,96			1,75			1,23			3,33
10	0,004	0,53	0,52	0,005	0,97	0,95	0,005	1,78	1,75	0,01	1,25	1,24	0,016	3,40	3,28
20	0,004	0,52	0,52	0,006	0,96	0,96	0,007	1,77	1,76	0,01	1,26	1,25	0,014	3,40	3,32
30	0,004	0,52	0,52	0,005	0,97	0,96	0,006	1,78	1,75	0,01	1,25	1,25	0,014	3,42	3,33

\*\*Dilución 50% para medir Absorbancia de Rechazo y Alimentación en Concentraciones de 150 y 200 ppm

Tabla 7.11. Resultados de los ensayos de la variación de la concentración

Alfa Laval NF – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	15			16			17			18			19		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Rechazo medio (%)	99,2			99,4			99,7			99,6			99,6		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,13			0,13			0,13			0,13			0,13		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			30,26			55,47			101,76			142,76			193,52
10	0,23	30,72	30,14	0,29	56,05	55,41	0,29	103,21	101,81	0,58	145,66	144,15	0,93	197,59	190,50
20	0,23	30,32	30,14	0,35	55,87	55,47	0,41	102,69	101,93	0,58	146,36	145,08	0,81	197,47	192,83
30	0,23	30,26	30,09	0,29	56,11	55,47	0,36	103,09	101,81	0,58	145,32	145,32	0,81	198,63	193,41

Tabla 7.12. Valores experimentales de los ensayos 20, 21 y 22

<b>Alfa Laval NF - Agua destilada tras paso de sales y colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	20	21	22
<b>Temperatura media (°C)</b>	15	15,4	15,6
<b>Presión (bar)</b>	10	20	30
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Volumen Permeado (ml)</b>	<b>Volumen Permeado (ml)</b>	<b>Volumen Permeado (ml)</b>
1	3,75	6,5	9
2	7,5	13	18
4	15	25,5	35,5
6	21	38	53
8	28,5	51	70
10	36	64	86
12	43,5	77	104
15	53,5	96	130

Tabla 7.13. Resultados de los ensayos con agua destilada tras paso de sales y colorante.

<b>Alfa Laval NF – Agua destilada tras paso de sales y colorante – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Flujo de permeado medio (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)</b>	<b>Coefficiente de permeabilidad (h/m)</b>
1	10	0,072	3,86·10 <sup>-12</sup>
2	20	0,128	
3	30	0,173	



Tabla 7.14. Valores experimentales de los ensayos 23, 24 y 25

Alfa Laval NF – Caracterización de la membrana tras paso del colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	23				24				25			
Temperatura media (°C)	15,9				16,2				17,0			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (µS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (µS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (µS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1888				1889				1884
10	35	1096	1895	1887	67	918	1900	1884	89	844	1904	1887
20	34	1098	1904	1891	66	922	1895	1884	89	840	1900	1891
30	35	1090	1898	1887	66	926	1900	1892	90	830	1906	1889

Tabla 7.15. Resultados de la caracterización de la membrana tras paso del colorante.

Alfa Laval NF – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
1	10	42,03	0,069	4,24·10 <sup>-12</sup>
2	20	51,13	0,133	
3	30	55,64	0,179	

### 7.3. Ensayos de la membrana Alfa Laval NF 99-HF

Tabla 7.16. Valores experimentales de los ensayos 26, 27 y 28.

Alfa Laval NF 99-HF - Agua destilada - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	26	27	28
Temperatura media (°C)	15,8	17,1	18,1
Presión (bar)	10	20	30
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)
1	8,5	16,5	26
2	16,5	34,5	52
4	32,5	67	103
6	49,5	100	153
8	65,5	131	202
10	82	165	254
12	98	199	305
15	121	248	380

Tabla 7.17. Resultados de los ensayos realizados con agua destilada.

Alfa Laval NF 99-HF – Agua destilada – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	Presión (bar)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
26	10	0,163	1,33·10 <sup>-11</sup>
27	20	0,331	
28	30	0,508	

Tabla 7.18. Valores experimentales de los ensayos 29, 30 y 31

Alfa Laval NF 99-HF – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	29				30				31			
Temperatura media (°C)	15,1				15,2				15,9			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1930				1929				1935
10	84	486	1933	1929	164	453	1950	1930	248	505	1959	1933
20	82	493	1937	1929	166	452	1951	1932	245	513	1952	1938
30	82	490	1934	1927	166	450	1950	1931	247	510	1953	1931

Tabla 7.19. Resultados de los ensayos de la caracterización de la membrana

Alfa Laval NF 99-HF – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
29	10	74,61	0,165	1,27·10 <sup>-11</sup>
30	20	76,61	0,331	
31	30	73,66	0,493	

Tabla 7.20. Valores experimentales de los ensayos 32, 33, 34, 35 y 36

Alfa Laval NF 99-HF –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5																
Número de ensayo	32			33			34			35			36			
Temperatura media (°C)	15,1			15			16,5			17			16,1			
Presión (bar)	10			15			20			25			30			
Vol. Permeado medio (ml)	83			119,3			157,7			200,3			229,3			
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	
To			1,55			1,54			1,54			1,54			1,48	
10	0,016	1,55	1,55	0,015	1,57	1,54	0,016	1,56	1,54	0,017	1,56	1,54	0,016	1,51	1,47	
20	0,016	1,56	1,54	0,016	1,56	1,54	0,016	1,56	1,54	0,017	1,56	1,54	0,016	1,51	1,48	
30	0,015	1,56	1,54	0,015	1,56	1,54	0,017	1,56	1,54	0,016	1,56	1,54	0,015	1,50	1,49	

Tabla 7.21. Resultados de los ensayos de la variación de la presión

Alfa Laval NF 99-HF –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	32			33			34			35			36		
Presión	10			15			20			25			30		
Rechazo medio (%)	99			99			98,9			98,9			98,9		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,166			0,239			0,315			0,401			0,459		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			90,314			89,269			89,385			89,385			86,133
10	0,929	90,256	90,024	0,871	90,953	89,559	0,929	90,721	89,501	0,987	90,605	89,676	0,929	87,701	85,436
20	0,929	90,372	89,443	0,929	90,663	89,443	0,929	90,314	89,559	0,987	90,605	89,501	0,929	87,585	86,075
30	0,871	90,431	89,559	0,871	90,314	89,501	0,987	90,489	89,269	0,929	90,372	89,559	0,871	87,178	86,249



#### 7.4. Ensayos de la membrana Desal 5-DK

Tabla 7.22. Valores experimentales de los ensayos 37, 38 y 39.

Desal 5-DK - Agua destilada - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	37	38	39
Temperatura media (°C)	22,9	23	22,3
Presión (bar)	10	20	30
Tiempo (min)	Volumen Permeado (ml)	Volumen Permeado (ml)	Volumen Permeado (ml)
1	4	8,5	12
2	8	16	23
4	15,8	32	47
6	23,5	47,5	70
8	30,5	63	92
10	37,5	75	116
12	45	92	138
15	56,5	115	174

Tabla 7.23. Resultados de los ensayos realizados con agua destilada.

<b>Desal 5-DK – Agua destilada – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Flujo de permeado medio (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)</b>	<b>Coefficiente de permeabilidad (h/m)</b>
37	10	0,075	6,02·10 <sup>-12</sup>
38	20	0,152	
39	30	0,232	

Tabla 7.24. Valores experimentales de los ensayos 40, 41 y 42.

Desal 5-DK – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	40				41				42			
Temperatura media (°C)	19,9				19,4				20,2			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1798				1801				1807
10	40	1218	1813	1796	78	1115	1812	1806	120	1120	1817	1806
20	41	1240	1811	1811	79	1117	1813	1806	120	1119	1813	1807
30	41	1235	1814	1812	79,5	1121	1813	1807	118	1115	1811	1808

Tabla 7.25. Resultados de los ensayos de la caracterización de la membrana

Desal 5-DK – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
40	10	32,1	0,081	6,17·10 <sup>-12</sup>
41	20	36,2	0,114	
42	30	38,3	0,158	

Tabla 7.26. Valores experimentales de los ensayos 43, 44, 45, 46 y 47.

Desal 5-DK –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	43			44			45			46			47		
Temperatura media (°C)	18,2			17,3			18,6			19			19,2		
Presión (bar)	10			15			20			25			30		
Vol. Permeado medio (ml)	36,7			52,8			71,8			83,7			96,3		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			1,55			1,39			1,39			1,33			1,33
10	0,033	1,56	1,55	0,049	1,40	1,39	0,052	1,39	1,39	0,063	1,34	1,33	0,061	1,34	1,34
20	0,033	1,55	1,55	0,048	1,40	1,40	0,052	1,39	1,39	0,066	1,34	1,34	0,058	1,34	1,33
30	0,034	1,55	1,55	0,049	1,40	1,40	0,049	1,39	1,38	0,056	1,34	1,34	0,061	1,34	1,33

Tabla 7.27. Resultados de los ensayos de la variación de la presión.

Desal 5-DK –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	43			44			45			46			47		
Presión (bar)	10			15			20			25			30		
Rechazo medio (%)	97,8			96,5			96,3			95,4			95,5		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,073			0,106			0,144			0,167			0,193		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			90,08			80,44			80,44			77,48			77,19
10	1,92	90,37	89,91	2,85	81,54	80,96	3,02	80,44	80,50	3,66	78,00	77,48	3,54	77,94	77,65
20	1,92	90,14	90,14	2,79	81,25	81,25	3,02	80,44	80,50	3,83	77,77	77,65	3,37	77,83	77,36
30	1,98	90,08	90,02	2,85	81,20	81,14	2,85	80,38	80,15	3,25	77,94	77,71	3,54	77,77	77,42

Tabla 7.28. Valores experimentales de los ensayos 48, 49 y 50.

Desal 5-DK – Variación del pH - Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	48			49			50		
Temperatura media (°C)	18,6			17,4			17,6		
pH	5			7			9		
Vol. Permeado medio (ml)	71,8			63,7			62,7		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			1,385			1,172			1,198
10	0,052	1,385	1,386	0,032	1,186	1,176	0,023	1,201	1,197
20	0,052	1,385	1,386	0,028	1,191	1,187	0,021	1,212	1,205
30	0,049	1,384	1,38	0,026	1,19	1,187	0,022	1,211	1,208

Tabla 7.29. Resultados de los ensayos de la variación del pH

Desal 5-DK –Variación del pH- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	48			49			50		
pH	5			7			9		
Rechazo medio (%)	96,3			97,6			98,2		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,144			0,127			0,125		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			80,44			109,06			111,48
10	3,02	80,44	80,50	2,98	110,37	109,44	2,14	111,76	111,39
20	3,02	80,44	80,50	2,61	110,83	110,46	1,95	112,79	112,13
30	2,85	80,38	80,15	2,42	110,74	110,46	2,05	112,69	112,41



Tabla 7.30. Valores experimentales de los ensayos 51, 52, 53, 54 y 55.

Desal 5-DK – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	51			52			53			54			55		
Temperatura media (°C)	17,5			16,9			18,5			17,1			17,1		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Vol. Permeado medio (ml)	65,3			65			71,8			63,8			64,3		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R**	A**	P	R**	A**
To			0,44			0,88			1,39			1,28			1,69
10	0,020	0,45	0,45	0,024	0,92	0,91	0,052	1,39	1,39	0,037	1,28	1,27	0,040	1,69	1,68
20	0,018	0,45	0,45	0,025	0,91	0,90	0,052	1,39	1,39	0,035	1,28	1,27	0,039	1,69	1,70
30	0,018	0,45	0,45	0,022	0,91	0,91	0,049	1,38	1,38	0,036	1,30	1,27	0,037	1,69	1,69

\*\*Dilución 50% para medir Absorbancia de Rechazo y Alimentación en Concentraciones de 150 y 200 ppm

Tabla 7.31. Resultados de los ensayos de la variación de la concentración

Desal 5-DK – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	51			52			53			54			55		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Rechazo medio (%)	95,8			97,4			96,3			98,6			98,8		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,130			0,130			0,144			0,128			0,129		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			25,50			50,88			80,44			148,80			196,19
10	1,16	26,08	25,96	1,39	53,20	52,62	3,02	80,44	80,50	2,15	149,03	147,17	2,32	195,70	195,50
20	1,05	26,08	26,08	1,45	52,68	52,50	3,02	80,44	80,50	2,03	148,45	146,94	2,27	196,43	197,82
30	1,05	26,14	26,19	1,28	52,85	52,62	2,85	80,38	80,15	2,09	151,01	147,87	2,15	196,08	195,96

Tabla 7.32. Valores experimentales de los ensayos 56, 57 y 58.

<b>Desal 5-DK - Agua destilada tras paso de sales y colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	56	57	58
<b>Temperatura media (°C)</b>	16,9	17,3	18,3
<b>Presión (bar)</b>	10	20	30
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>
1	3	6,5	10
2	6,5	13	20
4	13	25,5	39,5
6	19	38,5	59
8	25	50	78
10	31	63	97,5
12	37	75	116
15	45,5	93,5	144,5

Tabla 7.33. Resultados de los ensayos con agua destilada tras paso de sales y colorante.

<b>Desal 5-DK – Agua destilada tras paso de sales y colorante – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Flujo de permeado medio (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)</b>	<b>Coefficiente de permeabilidad (h/m)</b>
56	10	0,061	5,09·10 <sup>-12</sup>
57	20	0,125	
58	30	0,194	

Tabla 7.34. Valores experimentales de los ensayos 59, 60 y 61.

Desal 5-DK – Caracterización de la membrana tras paso del colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	59				60				61			
Temperatura media (°C)	17,4				18,7				19,9			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1940				1935				1929
10	35	1160	1930	1925	69,5	1040	1933	1932	108	1037	1938	1933
20	34,5	1187	1930	1928	70,5	1040	1929	1928	106	1033	1937	1928
30	34,5	1184	1932	1930	70	1034	1931	1925	107	1031	1938	1929

Tabla 7.35. Resultados de la caracterización de la membrana tras paso del colorante.

Desal 5-DK – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
59	10	38,9	0,07	5,56·10 <sup>-12</sup>
60	20	46,2	0,14	
61	30	46,4	0,21	

## 7.5. Ensayos de la membrana Desal 5-DL

Tabla 7.36. Valores experimentales de los ensayos 62, 63 y 64.

Desal 5-DL - Agua destilada - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	62	63	64
Temperatura media (°C)	15,7	16,5	17
Presión (bar)	10	20	30
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)	Vol. Permeado (ml)
1	3,25	6,25	9,5
2	6,25	12,75	19
4	12	25,25	37,5
6	17,25	37,25	55,5
8	22,5	48,5	74,5
10	28,25	60,25	93,5
12	34	72,5	113
15	42,25	91	141

Tabla 7.37. Resultados de los ensayos realizados con agua destilada.

Desal 5-DL – Agua destilada – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5			
Número de ensayo	Presión (bar)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
62	10	0,057	5,09·10 <sup>-12</sup>
63	20	0,121	
64	30	0,188	



Tabla 7.38. Valores experimentales de los ensayos 65, 66 y 67

Desal 5-DL – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	65				66				67			
Temperatura media (°C)	16,3				15,9				16,3			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1903				1903				1904
10	35	1039	1909	1902	71	805	1911	1904	105	728	1916	1905
20	34	1040	1908	1902	70	808	1912	1904	105,5	728	1911	1904
30	34,5	1042	1909	1903	72	807	1911	1902	105	729	1912	1903

Tabla 7.39. Resultados de los ensayos de la caracterización de la membrana.

Desal 5-DL – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coefficiente de permeabilidad (h/m)
65	10	45,3	0,069	5,48·10 <sup>-12</sup>
66	20	57,6	0,142	
67	30	61,7	0,210	

Tabla 7.40. Valores experimentales de los ensayos 68, 69, 70, 71 y 72.

Desal 5-DL –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	68			69			70			71			72		
Temperatura media (°C)	16,9			16,8			17,3			17,1			17,4		
Presión (bar)	10			15			20			25			30		
Vol. Permeado medio (ml)	35,2			54,5			70,5			86,7			103,0		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			1,56			1,56			1,51			1,51			1,51
10	0,036	1,57	1,57	0,025	1,57	1,56	0,026	1,53	1,51	0,025	1,52	1,51	0,023	1,53	1,51
20	0,034	1,57	1,57	0,026	1,57	1,56	0,025	1,52	1,51	0,023	1,53	1,51	0,023	1,53	1,51
30	0,031	1,57	1,56	0,026	1,57	1,56	0,025	1,52	1,51	0,023	1,53	1,51	0,022	1,52	1,51

Tabla 7.41. Resultados de los ensayos de la variación de la presión.

Desal 5-DL –Variación de la presión- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – pH 5															
Número de ensayo	68			69			70			71			72		
Presión (bar)	10			15			20			25			30		
Rechazo medio (%)	97,9			98,4			98,3			98,4			98,5		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,070			0,109			0,141			0,173			0,206		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			90,61			90,55			87,82			87,64			87,76
10	2,091	91,24	91,13	1,452	91,24	90,66	1,510	88,63	87,82	1,452	88,46	87,59	1,336	88,75	87,70
20	1,975	91,30	91,01	1,510	91,01	90,61	1,452	88,40	87,53	1,336	88,69	87,64	1,336	88,57	87,70
30	1,800	91,36	90,72	1,510	91,07	90,66	1,452	88,34	87,82	1,336	88,75	87,64	1,278	88,34	87,64

Tabla 7.42. Valores experimentales de los ensayos 73, 74 y 75.

Desal 5-DL – Variación del pH - Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	73			74			75		
Temperatura media (°C)	17,3			17,6			17,5		
pH	5			7			9		
Vol. Permeado medio (ml)	70,5			66,0			67,3		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			1,512			1,48			1,503
10	0,026	1,526	1,512	0,016	1,49	1,486	0,013	1,515	1,513
20	0,025	1,522	1,507	0,014	1,497	1,495	0,012	1,516	1,515
30	0,025	1,521	1,512	0,014	1,496	1,495	0,012	1,516	1,516

Tabla 7.43. Resultados de los ensayos de la variación del pH

Desal 5-DL –Variación del pH- Caudal de alimentación 150 l/h – Concentración 100 ppm (0.1 g/l) – Presión 20 bar									
Número de ensayo	73			74			75		
pH	5			7			9		
Rechazo medio (%)	98,3			99,0			99,2		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,141			0,132			0,135		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			87,82			137,73			139,87
10	1,510	88,63	87,82	1,489	138,66	138,28	1,210	140,98	140,80
20	1,452	88,40	87,53	1,303	139,31	139,12	1,117	141,08	140,98
30	1,452	88,34	87,82	1,303	139,21	139,12	1,117	141,08	141,08

Tabla 7.44. Valores experimentales de los ensayos 76, 77, 78, 79 y 80.

Desal 5-DL – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	76			77			78			79			80		
Temperatura media (°C)	16,5			16,8			17,3			17			17		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Vol. Permeado medio (ml)	72,7			73,2			73,2			72,0			73,3		
Tiempo (min)	Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )			Absorbancia ( $\lambda=443\text{nm}$ )		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R**	A**	P	R**	A**
To			0,51			1,00			1,81			1,30			1,70
10	0,009	0,52	0,51	0,012	1,01	1,00	0,017	1,82	1,81	0,02	1,31	1,30	0,025	1,74	1,72
20	0,009	0,51	0,51	0,013	1,00	0,99	0,015	1,81	1,81	0,02	1,31	1,30	0,027	1,71	1,69
30	0,01	0,51	0,51	0,013	1,00	0,99	0,015	1,81	1,81	0,02	1,32	1,30	0,024	1,72	1,71

\*\*Dilución 50% para medir Absorbancia de Rechazo y Alimentación en Concentraciones de 150 y 200 ppm

Tabla 7.45. Resultados de los ensayos de la variación de la concentración.

Desal 5-DL – Variación de la concentración - Caudal de alimentación 150 l/h – Presión 20 bar – pH 5															
Número de ensayo	76			77			78			79			80		
Concentración (ppm)	25			50			100			150			200		
Rechazo medio (%)	98,2			98,7			99,1			99,2			99,3		
Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	0,145			0,146			0,146			0,144			0,147		
Tiempo (min)	Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)			Concentración (ppm)		
	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A	P	R	A
To			29,39			57,91			104,89			150,43			197,01
10	0,523	30,03	29,80	0,697	58,66	58,08	0,987	105,65	105,30	1,162	151,82	150,89	1,452	202,00	199,68
20	0,523	29,74	29,45	0,755	57,96	57,56	0,871	105,30	104,95	1,162	151,94	151,36	1,568	198,17	196,31
30	0,581	29,68	29,39	0,755	58,08	57,67	0,871	105,18	105,01	1,220	153,45	150,43	1,394	199,68	198,52



Tabla 7.46. Valores experimentales de los ensayos 81, 82 y 83.

<b>Desal 5-DL - Agua destilada tras paso de sales y colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	81	82	83
<b>Temperatura media (°C)</b>	14,8	15,6	16,3
<b>Presión (bar)</b>	10	20	30
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>	<b>Vol. Permeado (ml)</b>
1	4	7,75	11,5
2	7,25	16	22
4	15	31,5	45
6	22,5	46,75	66
8	29	61,75	88,5
10	35,75	76,75	111
12	42,5	91,75	134
15	54	114,75	168

Tabla 7.47. Resultados de los ensayos con agua destilada tras paso de sales y colorante.

<b>Desal 5-DL – Agua destilada tras paso de sales y colorante – Caudal alimentación 150 l/h – pH 5</b>			
<b>Número de ensayo</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Flujo de permeado medio (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)</b>	<b>Coefficiente de permeabilidad (h/m)</b>
81	10	0,072	5,86·10 <sup>-12</sup>
82	20	0,153	
83	30	0,223	

Tabla 7.48. Valores experimentales de los ensayos 84, 85 y 86.

Desal 5-DL – Caracterización de la membrana tras paso del colorante - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5												
Número de ensayo	84				85				86			
Temperatura media (°C)	15,0				15,8				16,7			
Presión (bar)	10				20				30			
Tiempo (min)	Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)			Vol. Permeado (ml)	Conductividad (μS/cm)		
		A	P	R		A	P	R		A	P	R
To				1911				1909				1923
10	34,5	1018	1915	1912	74	784	1921	1912	126	810	1934	1924
20	34	1021	1917	1912	74	787	1915	1913	125	811	1940	1932
30	34,5	1020	1915	1911	74	782	1916	1912	125	815	1941	1936

Tabla 7.49. Resultados de la caracterización de la membrana tras paso del colorante.

Desal 5-DL – Caracterización de la membrana - Caudal de alimentación 150 l/h – pH 5				
Número de ensayo	Presión (bar)	Rechazo medio (%)	Flujo de permeado medio (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h)	Coficiente de permeabilidad (h/m)
84	10	46,66	0,069	7,02·10 <sup>-12</sup>
85	20	58,99	0,148	
86	30	57,94	0,251	