



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

EVIDENCIA DEL FLUX CRÍTICO PARA LA
ANTICIPACIÓN Y CONTROL DEL
ENSUCIAMIENTO EN MEMBRANAS DE
NANOFILTRACIÓN

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A :
I.C. FABIÁN ALFREDO NEIRA RUIZ

TUTORA:
DRA. BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS

2010

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pedro Martínez Pereda

Secretario: Dr. Jesús Gracia Fadrique

Vocal: Dra. Blanca Jiménez Cisneros

1^{er}. Suplente: Dr. Eduardo Vega González

2^{do}. Suplente: Dra. Alma Chávez Mejía

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE BIOPROCESOS E INGENIERÍA AMBIENTAL, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTORA DE TESIS:

Dra. BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS

A mis Padres:

Sin ustedes nada habría sido posible. Gracias a ustedes soy lo que soy. Los amo con toda el alma.

“Muchos dirán que soy un aventurero, y...lo soy, sólo que de un tipo diferente, de los que ponen el pellejo para demostrar sus verdades” (Dr. Ernesto Guevara De La Serna, “Che”)

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología de la República del Ecuador (SENACYT) por la beca de otorgada para mis estudios de posgrado.

A la Organización de Estados Americanos (OEA), por la beca otorgada a través de su Departamento de Desarrollo Humano y administrada por LASPAU-Harvard.

Al Instituto de Crédito Educativo y Becas del Ecuador (IECE), por el apoyo financiero otorgado.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM, por todas las facilidades brindadas para poder realizar esta investigación.

A la Escuela de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Santiago de Guayaquil (UCSG), por haberme auspiciado, y por la formación recibida. Estoy muy orgulloso de ser Ingeniero Civil egresado de esta Escuela.

Al Gobierno del Ecuador, Sr. Presidente Econ. Rafael Correa, por el enorme esfuerzo realizado para la formación y especialización de profesionales ecuatorianos en todo el mundo. Su visión dará muy pronto los frutos merecidos.

A la Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros, mi asesora, por el apoyo y orientación recibida durante estos dos años.

Al Dr. Pedro Martínez Pereda, miembro de mi comité, sin su asesoría y sobre todo sus consejos, no hubiera podido terminar la maestría. Es usted un gran amigo.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique, miembro de mi comité, por su asesoría y las facilidades brindadas en el Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química de la UNAM, fundamentales para hacer de este un buen trabajo de investigación.

A mis asesoras académicas de Laspau-Harvard, Paulina Savage y Ana Paola Cueva, por el apoyo recibido desde el inicio de mis estudios hasta el día de hoy.

A mis Padres, Lcdo. Egberto Neira Carvajal y Norma Ruiz de Neira. Sin ellos nada habría sido posible, por el apoyo económico cuando fue necesario, moral y sobre todo espiritual todos los días de estos dos años y de la vida. Gracias Madre por enseñarme que nunca debo decir “no se puede”.

A mi hermano Iván Neira por su ayuda cuando fue necesario durante estos dos años.

A mi compañero y amigo, Ing. David Martínez, por su amistad, lealtad y ayuda desinteresada, la cual fue fundamental para poder terminar esta investigación.

A mis compañeros y amigos del programa de Maestría en Ingeniería Ambiental, Arnold Arcos, Iris Cureño, Edgar Doroteo, Juan Fernando Muñoz, Magaly Miss, Marcos Martínez, Nicolás Cordero, Thania Felix, Víctor García. Su amistad es uno de los mejores recuerdos que tendré de estos dos años en México.

A mis compañeros en el Instituto de Ingeniería, Grupo de Tratamiento y reúso, M.I. Andrés Aguilar Ortega, M. I. María Eugenia Hernández, Oriana Landa, Karina Acosta, Diana Saucedo, Jorge Martínez, Marc-Antoine Soulis, Wendy Galván.

Al M. I. Javier Plaza y su esposa Sra. Gloria Bastidas de Plaza, por los grandes momentos que pasamos juntos en este gran país. Ustedes fueron mi familia acá y siempre representarán algo especial en mi vida.

A mi gran amigo Ing. Xavier Arboleda, por todos los esfuerzos realizados para convertir en realidad algo que a todas luces parecía imposible y por el apoyo fundamental recibido en los momentos difíciles.

A mi gran amigo Ing. Gabriel Andrade A., por la visita recibida acá en México, por su apoyo y amistad en los momentos difíciles.

A mis amigos Ing. Luis Espinoza G., Marcos Cervantes C, por su amistad y el apoyo recibidos. Su apoyo y confianza fueron factor decisivo para que haya podido viajar a realizar mis estudios de posgrado.

A todos mis amigos y colegas en Guayaquil, Ecuador y acá en México, que de alguna manera contribuyeron para poder convertir en realidad una meta.

A este hermoso país, por haberme recibido como a un hijo más durante estos dos años.
Gracias México!

CONTENIDO E ÍNDICE:

CAPÍTULO	Pág
i. Resumen	13
ii. Introducción	15
iii. Hipótesis, Objetivos y alcances	17
a) Hipótesis	17
b) Objetivo general	17
c) Objetivos específicos	17
d) Alcances	18
1. ANTECEDENTES	19
1.1. Justificación del estudio	20
2. MARCO TEÓRICO	22
2.1. Los procesos de filtración por membrana	22
2.2. Membranas de nanofiltración	26
2.2.1. <i>Selectividad y rechazo en membranas de nanofiltración</i>	26
2.2.2. <i>Condiciones de operación y sus efectos en la nanofiltración</i>	29
2.2.2.1 <i>Efectos de la presión y de la recuperación</i>	29
2.2.2.2 <i>Efectos de las condiciones hidrodinámicas</i>	30
2.2.3. <i>Parámetros para la selección de las membranas de nanofiltración</i>	30
2.2.4. <i>Permeabilidad hidráulica de las membranas</i>	33
2.2.5. <i>Determinación del flux de permeado en membranas de nanofiltración</i>	34
2.3. Ensuciamiento en membranas de nanofiltración	35
2.3.1. <i>Definiciones</i>	35
2.3.2. <i>Causas de ensuciamiento en membranas de nanofiltración</i>	36
2.3.3. <i>Mecanismos de ensuciamiento en membranas de nanofiltración</i>	37
2.3.4. <i>Modelos matemáticos para determinar el ensuciamiento en membranas</i>	40
2.4. Flux Crítico en membranas de nanofiltración	44
2.4.1. <i>Definiciones de flux crítico</i>	44
2.4.1.1 <i>Flux crítico, formas débil y fuerte</i>	44
2.4.2. <i>Flux crítico, evolución del concepto a través del tiempo</i>	45
2.4.3. <i>Flux crítico y sostenibilidad de los procesos de membrana</i>	46
2.4.4. <i>Determinación del flux crítico en membranas de nanofiltración</i>	47
2.4.4.1 <i>Mediciones Flux-Presión</i>	47
2.4.4.2 <i>Balance de masas de partículas</i>	50
2.4.4.3 <i>Observación directa a través de la membrana</i>	50
2.4.4.4 <i>Análisis de la tasa de ensuciamiento de la membrana</i>	50
2.4.4.5 <i>Comparación de los diferentes métodos para determinación del flux crítico</i>	51
2.5. Modelos para evaluar la adsorción en membranas	53
2.5.1 <i>Modelo de adsorción de Langmuir</i>	53
2.5.2 <i>Modelo de adsorción de Freundlich</i>	53
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	55
3.1. Muestreos de campo y recolección y transporte de muestras	55
3.2. Caracterización del agua del manantial de Cerro Colorado	56
3.2.1. <i>Evaluación del potencial de ensuciamiento del agua</i>	58
3.2.2. <i>Índice de Densidad Salina</i>	58
3.2.3. <i>Índice Modificado de Ensuciamiento</i>	59

3.3.	Preselección de las membranas de nanofiltración a utilizar	60
3.4.	Caracterización de las membranas preseleccionadas	61
3.4.1.	<i>Pruebas de permeabilidad hidráulica con agua destilada</i>	61
3.4.2.	<i>Micrografías de las membranas sin utilizar</i>	62
3.4.3.	<i>Medición del ángulo de contacto</i>	63
3.5.	Pruebas de filtración	64
3.5.1.	<i>Modulo experimental</i>	64
3.5.2.	<i>Pruebas de flux vs Presión con agua de Cerro Colorado</i>	65
3.5.3.	<i>Pruebas de flux crítico de las membranas</i>	65
3.6.	Evaluación del ensuciamiento de las membranas que experimentaron reducción en su flux de permeado	66
3.6.1.	<i>Evaluación de la pérdida de flux respecto al tiempo, pruebas de ensuciamiento a corto plazo</i>	66
3.6.2.	<i>Evaluación del proceso de adsorción</i>	66
3.6.3.	<i>Evaluación de la recuperación del flux</i>	69
3.6.4.	<i>Micrografías de las membranas utilizadas</i>	70
3.6.5.	<i>Evaluación cualitativa de los componentes adsorbidos en la membrana</i>	70
3.7.	Selección de las membranas para utilizar en el proceso de potabilización del agua del manantial de Cerro Colorado	71
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
4.1.	Caracterización del agua del manantial de Cerro Colorado	73
4.1.1.	<i>Potencial de ensuciamiento del agua</i>	75
4.2.	Caracterización de las membranas nuevas	76
4.2.1.	<i>Permeabilidad hidráulica de las membranas</i>	76
4.2.2.	<i>Micrografías de las membranas limpias</i>	80
4.2.3.	<i>Medición del ángulo de contacto de las membranas limpias</i>	82
4.3.	Permeabilidad de las membranas con el agua del manantial de Cerro Colorado	84
4.4.	Flux Crítico	88
4.5.	Evaluación del ensuciamiento	95
4.5.1.	<i>Ensuciamiento en condiciones subcríticas y supercríticas</i>	95
4.5.2.	<i>Evaluación del proceso de adsorción</i>	98
4.5.2.1	<i>Materia orgánica natural (medida como carbón orgánico disuelto)</i>	98
4.5.2.2	<i>(Ca²⁺) Calcio divalente, causante de la dureza</i>	101
4.6.	Evaluación de la recuperación del flux de permeado	103
4.7.	Imágenes SEM de las membranas utilizadas	107
4.8.	Evaluación cualitativa de los componentes adsorbidos en las membranas	112
4.9.	Selección de la mejor membrana para la potabilización del agua del Manantial de Cerro Colorado	115
5.	CONCLUSIONES	123
6.	REFERENCIAS	126

ANEXOS:

ANEXO 1. Resultados de las caracterizaciones del agua de Cerro Colorado.....	136
ANEXO 2. Permeabilidad hidráulica de las membranas con agua destilada	137
ANEXO 3. Determinación del $MFI_{0.45}$	145
ANEXO 4. Fotografías ángulo de contacto.....	148
ANEXO 5. Mediciones de Flux Crítico.....	154
ANEXO 6. Evaluación del ensuciamiento, ajuste a modelos empíricos.....	159
ANEXO 7. Balance de masas para adsorción de carbón orgánico disuelto (COD) y Ca^{2+}	163
ANEXO 8. Ajustes Lineales de las Isotermas para la adsorción de COD.....	175
ANEXO 9. Ajustes Lineales de las Isotermas para la adsorción de Ca^{2+}	178
ANEXO 10. Principios de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	181
ANEXO 11. Determinación de contaminantes emergentes.....	182

LISTA DE TABLAS

Tabla 1:	Características generales de los procesos de membrana.....	23
Tabla 2:	Valores típicos de consumo energético y recuperación de producto.....	24
Tabla 3:	Comparación de los porcentajes de remoción de los diferentes procesos de membrana.....	24
Tabla 4:	Estrategias de control relacionadas con el tipo de ensuciamiento.....	37
Tabla 5:	Diferentes consideraciones y relaciones del flux crítico.....	46
Tabla 6:	Métodos para determinar el flux crítico, ventajas y desventajas.....	52
Tabla 7:	Obtención, preservación y métodos análisis de las muestras	57
Tabla 8:	Criterios de evaluación del potencial de ensuciamiento del agua.....	58
Tabla 9:	Características de las membranas preseleccionadas.....	61
Tabla 10:	Concentraciones de contaminantes emergentes en el agua de Cerro Colorado antes y después de la fortificación.....	72
Tabla 11:	Resultados de la caracterización físico-química del agua de Cerro Colorado.....	73
Tabla 12:	Permeabilidades hidráulicas calculadas para las membranas estudiadas.....	77
Tabla 13:	Resultados de la medición de ángulo de contacto de las membranas limpias con agua destilada y con agua de Cerro Colorado.....	83
Tabla 14:	Resultados de J/PTM con el agua de Cerro Colorado.....	85
Tabla 15:	Resultados de las pruebas de filtración con agua de Cerro Colorado.....	89
Tabla 16:	Coefficientes de regresión de los ajustes de los modelos lineales empleados para COD.....	98
Tabla 17:	Constantes del modelo de adsorción de Freundlich para adsorción de materia orgánica natural en las membranas NF90 y TFC-SR3.....	101
Tabla 18:	Coefficientes de regresión de los ajustes de los modelos lineales empleados para Ca^{2+}	101
Tabla 19:	Constantes del modelo de adsorción de Freundlich para adsorción de cationes divalentes Ca^{2+} en las membranas NF90 y TFC-SR3.....	103
Tabla 20:	Recuperación de flux, membrana TFC-SR3.....	104
Tabla 21:	Recuperación de flux, membrana NF90.....	105
Tabla 22:	Calidad de los permeados producidos con las membranas estudiadas.....	117
Tabla 23:	Porcentajes de remoción de las membranas estudiadas.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Manantial de Cerro Colorado.....	21
Figura 2:	Espectro de la filtración.....	25
Figura 3:	Definición de un proceso filtración por membrana.....	27
Figura 4:	Procesos de membrana en los que el mecanismo de transporte está definido por la aplicación de una diferencia de presión.....	28
Figura 5:	Determinación experimental de la permeabilidad de una membrana.....	33
Figura 6:	Mecanismos de ensuciamiento de acuerdo al tamaño del soluto.....	38
Figura 7:	Formas de Flux Crítico, de acuerdo a Fiel <i>et al.</i> , 1995.....	45
Figura 8:	Métodos para determinación del flux crítico.....	47
Figura 9:	Determinación del flux crítico mediante el uso de gráficas Flux (J) – Presión (TMP).....	48
	a) midiendo la desviación de la linealidad.....	48
	b) midiendo el incremento de presión a flux constante.....	48
Figura 10:	Determinación del flux crítico mediante el uso de gráficas Flux (J) – Presión (TMP) y realizando ciclos de incremento y disminución del flux.....	48
Figura 11:	Método propuesto por Espinasse <i>et al.</i> (2002) para la determinación del flux crítico en procesos regulados por presión.....	48
	a) Presión vs Tiempo.....	49
	b) Flux vs Presión.....	49
Figura 12:	Muestreos de campo Manantial de Cerro Colorado.....	56
Figura 13:	Equipo AutoSDI, de OSMONIC adaptado al módulo experimental.....	59
Figura 14:	Gráfica típica de MFI.....	60
Figura 15:	a) Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	63
	b) Esquema mostrando los componentes más importantes y operación de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	62
Figura 16:	Goniómetro para determinación de ángulo de contacto del agua, Laboratorio de Superficies de la facultad de Química de la UNAM.....	64
Figura 17:	Esquema de funcionamiento del módulo de NF OSMONIC.....	65
Figura 18:	Balance de masas, módulo de NF en el instante 0.....	68
Figura 19:	Balance de masas, módulo de NF en el instante i.....	68
Figura 20:	Ensuciamiento y recuperación de flux en membranas de NF.....	69
Figura 21:	Permeabilidad membrana 302986 (Thomapor) con agua destilada.....	78
Figura 22:	Permeabilidad membrana NF270 (Dow-Filmtec) con agua destilada.....	78
Figura 23:	Permeabilidad membrana NF90 (Dow-Filmtec) con agua destilada.....	79
Figura 24:	Permeabilidad membrana TFC-SR3 (KOCH) con agua destilada.....	79
Figura 25:	Permeabilidad membrana ESNA1-LF (Hydranautic) con agua destilada.....	80
Figura 26:	Imagen SEM, Membrana NF90 sin utilizar.....	80
	a) 1000 x.....	80
	b) 15000 x.....	80
Figura 27:	Imagen SEM, Membrana TFC-SR3 sin utilizar.....	81

	a) 1000 x.....	81
	b) 50000 x.....	81
Figura 28:	Imagen SEM, Membrana NF270 sin utilizar, 2000 x.....	81
Figura 29:	Imagen SEM, Membrana 302986 sin utilizar, 500 x.....	81
Figura 30:	Imagen SEM, Membrana ESNA1-LF sin utilizar, 500 x.....	81
Figura 31:	Angulo de Contacto vs Permeabilidad, con los valores obtenidos para las cinco membranas.....	84
Figura 32:	Variación de la curva J vs PTM, con agua destilada y agua de C.C.	
	a) membrana 302986.....	85
	b) membrana NF270.....	86
	c) membrana NF90.....	86
	d) membrana TFC-SR3.....	87
	e) membrana ESNA1-LF.....	87
Figura 33:	a) Curva Flux vs PTM, membrana NF270.....	90
	b) Ciclos de presión vs tiempo, membrana NF270.....	90
Figura 34:	a) Curva Flux vs PTM, membrana 302986.....	91
	b) Ciclos de presión vs tiempo, membrana 302986.....	91
Figura 35:	a) Curva Flux vs PTM, membrana NF90.....	92
	b) Ciclos de presión vs tiempo, membrana NF90.....	92
Figura 36:	a) Curva Flux vs PTM, membrana TFC-SR3.....	93
	b) Ciclos de presión vs tiempo, membrana TFC-SR3.....	93
Figura 37:	a) Curva Flux vs PTM, membrana ESNA1-LF.....	94
	b) Ciclos de presión vs tiempo, membrana ESNA1-LF.....	94
Figura 38:	Ensuciamiento a corto plazo.....	97
	a) membrana TFC-SR3.....	97
	b) membrana NF90.....	97
Figura 39:	Isotermas para la adsorción de materia orgánica natural (medida como COD).....	99
	a) modelo de Freundlich, membrana NF90.....	99
	b) modelo de Freundlich, membrana TFC-SR3.....	99
Figura 40:	Isotermas para la adsorción de materia orgánica natural (medida como COD).....	102
	a) modelo de Freundlich, membrana NF90.....	102
	b) modelo de Freundlich, membrana TFC-SR3.....	102
Figura 41:	Pruebas de recuperación de flux en operación supercrítica y subcrítica.....	106
	a) membrana NF90.....	106
	b) membrana TFC-SR3.....	106
Figura 42:	Imágenes SEM de la membrana TFC-SR3 utilizada en condiciones subcríticas.....	108
	a) 100 x.....	108
	b) 2000 x.....	108
	c) 5000 x.....	108
Figura 43:	Imágenes SEM de la membrana TFC-SR3 utilizada en condiciones supercríticas...	109

	a) 100 x.....	109
	b) 2000 x.....	109
	c) 5000 x.....	109
	d) 15000 x.....	109
Figura 44:	Imágenes SEM de la membrana NF90 utilizada en condiciones subcríticas.....	110
	a) 100 x.....	110
	b) 1000 x.....	110
	c) 2000 x.....	110
Figura 45:	Imágenes SEM de la membrana NF90 utilizada en condiciones supercríticas.....	111
	a) 100 x.....	111
	b) 1000 x.....	111
	c) 2000 x.....	111
	d) 5000 x.....	111
	e) Depósitos de MON, 15000 x.....	111
Figura 46:	Análisis EDS, membrana NF90.....	113
	a) condiciones subcríticas.....	113
	b) condiciones supercríticas.....	113
Figura 47:	Análisis EDS, membrana TFC-SR3.....	114
	a) condiciones subcríticas.....	114
	b) condiciones supercríticas.....	114
Figura 48:	Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas.....	119
	a) Durezas y alcalinidad.....	119
	b) Contaminantes Emergentes: nonilfenoles.....	119
Figura 49:	Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas.....	120
	a) Contaminantes emergentes: Carbamazepina y Butilbenzilftalato.....	120
	b) Contaminantes Emergentes: Bisfenol-A y Triclosán.....	120
Figura 50:	Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas.....	121
	a) SDT.....	121
	b) COT.....	121
Figura 51:	Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas.....	122
	a) AUV ₂₅₄	122
	b) Turbiedad.....	122

i. Resumen

El riego de zonas agrícolas en el Valle de Tula con agua residual proveniente de la Ciudad de México ha resultado en el surgimiento de nuevos manantiales debido a la infiltración. De estos Manantiales, el más importante por la cantidad de agua que produce es el de Cerro Colorado (2160 m³/h) y se estima que es fuente de abastecimiento de agua para cerca de 130,000 habitantes, recibiendo únicamente el tratamiento de desinfección con cloro. Debido al origen del agua, se considera que puede contener contaminantes emergentes, de potencial peligro para la salud humana y por tanto existe la necesidad de su tratamiento y eliminación. El tratamiento con membranas de nanofiltración se considera una alternativa adecuada para la eliminación de estos contaminantes, sin embargo es necesario definir las condiciones de operación adecuadas para evitar que el ensuciamiento encarezca el proceso. Por ello, en esta tesis se evaluaron las condiciones de operación de cinco diferentes membranas con agua de Cerro Colorado, operando debajo del flux crítico para minimizar el ensuciamiento. Las membranas evaluadas fueron: 302986 (Thomapor), NF270 (Dow-Filmtec), NF90 (Dow-Filmtec), ESNA1-LF (Hydranautics), TFC-SR3 (Koch). Para las membranas ESNA1-LF, NF90 y TFC-SR3 se determinó experimentalmente que hay un valor crítico de flux de operación debajo del cual el ensuciamiento tarda en producirse, siendo este valor: 75.4, 69.5 y 56.9 L.m⁻².h⁻¹ respectivamente, con presiones de operación inferiores a las máximas recomendadas por los fabricantes. Las membranas NF270 y 302986 no perdieron flux de permeado en experimentos similares, el flux de operación seleccionado para estas membranas fue de 87.8 y 22.4 L.m⁻².h⁻¹.

Se probaron las membranas NF90 y TFC-SR3 en condiciones subcríticas y supercríticas, evidenciándose que operando sobre el flux crítico existe un proceso de adsorción e incrustación de iones de calcio (Ca²⁺) en la superficie. La isoterma de Freundlich describió la adsorción de calcio en las dos membranas, por lo que se considera que el proceso es físico, lo que concuerda con investigaciones similares realizadas.

Además, se evaluó la remoción de contaminantes emergentes y parámetros convencionales con las membranas NF270 y TFC-SR3, es decir, una que no experimentó ensuciamiento y otra operando bajo el flux crítico. Los contaminantes emergentes evaluados fueron: Carbamazepina, Nonilfenoles, Triclosán, Bisfenol-A y Butilbenzilftalato, seleccionados en base a estudios

anteriores que sugieren su presencia en el agua de Cerro Colorado. En ambos casos se obtuvieron remociones sobre el 90% para estos contaminantes y en cuanto a parámetros convencionales el permeado fue de buena calidad también. Debido a que la membrana NF270 tiene una permeabilidad mayor que la membrana TFC-SR3 se determinó que es la más adecuada para el tratamiento del agua de Cerro Colorado.

ii. Introducción

En los últimos quince años, los procesos de membrana han demostrado diversas ventajas frente a otros procesos de tratamiento de aguas, como son producir confiablemente un agua de alta calidad a un costo económico bajo en el largo plazo. No obstante a estas ventajas, existe todavía un problema crítico para su aplicación exitosa (Van der Bruggen *et al.*, 2008). Este problema tiene que ver con el ensuciamiento de las membranas, el cual se deriva de las interacciones específicas entre éstas y los solutos “ensuciantes” que se encuentran presentes en el agua a tratar. El ensuciamiento es un fenómeno inevitable que provoca la pérdida de eficiencia e incrementa el costo de operación. Koros *et al.* (2000), definen el ensuciamiento como “el proceso que provoca la pérdida de rendimiento de una membrana debido a la deposición de sólidos suspendidos o disueltos en su superficie externa, en las aperturas de sus poros, o dentro de estos”. Cuando el ensuciamiento es irreversible, el flux de permeado inicial no se recupera aún cuando se utilicen procesos de limpieza química. Por ello, es importante desarrollar e implementar parámetros de control que ayuden a mantener el ensuciamiento dentro de un nivel aceptable o reversible. Un parámetro de operación que se usa para ello, es el denominado “flux crítico”. El concepto de flux crítico fue propuesto a mediados de los 90’s para evaluar y controlar el ensuciamiento en procesos de ultrafiltración; y, desde entonces, ha estado en constante evolución, gracias a diversas investigaciones (Benkahla *et al.*, 1995; Field, 1995; Howell, 1995; Espinasse *et al.*, 2002; Van der Brüggen *et al.*, 2008 entre otros). En lo que respecta a la nanofiltración, la información disponible con respecto al uso del flux crítico como variable de operación es escasa. Mänttari y Nyström (2000) aplicaron los métodos descritos para ultrafiltración en el tratamiento de efluentes secundarios de la industria del papel con membranas de nanofiltración y encontraron que si se opera por debajo del flux crítico, la capa de ensuciamiento formada es completamente reversible. Otros investigadores como Stoller (2008), han encontrado que en condiciones subcríticas, se reduce significativamente el ensuciamiento de las membranas de nanofiltración, incrementando así su vida útil y reduciendo el costo de producción de agua. Por otra parte, las investigaciones de Vrouwenvelder *et al.* (2008) descartaron la utilización del flux crítico como parámetro de control del bioensuciamiento en membranas de nanofiltración.

En esta tesis se evaluó experimentalmente la aplicación del concepto de “flux crítico” a la nanofiltración. Ello con la finalidad de contribuir a optimizar el proceso de potabilización del agua del Manantial de Cerro Colorado, ubicado en el Valle de Tula, en el Estado de Hidalgo (México). El manantial, que se forma por la infiltración al acuífero, de las aguas residuales de la Ciudad de México empleadas para riego, está considerado como una fuente alterna de aprovisionamiento de agua para consumo humano de la Zona Metropolitana del Valle de México,. Las investigaciones realizadas por Trujillo (2006) y Gibson *et al.* (2007), demostraron que en esta fuente potencial de abastecimiento, se encuentran presentes varios compuestos considerados como “contaminantes emergentes”, que tienen efectos demostrados o por demostrar sobre la salud humana. Estos compuestos pueden ser removidos mediante nanofiltración (Snyder *et al.*, 2007; Aguilar *et al.*, 2008; Yangali-Quintanilla *et al.*, 2009; Braeken y Van der Bruggen, 2009). Sin embargo, el contenido considerable de materia orgánica natural disuelta (medido como carbón orgánico total) así como de los elementos causantes de la dureza, hace que las membranas de nanofiltración se ensucien y taponen, por lo que es necesario definir las condiciones óptimas de operación para reducir este fenómeno (Seidel y Elimelech, 2002), principalmente el flux crítico.

En el primer capítulo se describen los antecedentes que justifican la realización de este estudio. En el segundo capítulo, el estado del arte de la nanofiltración, así como los fundamentos teóricos necesarios para poder realizar esta investigación. En el tercer capítulo, correspondiente a la metodología experimental se describen los métodos de análisis y protocolos experimentales realizados para obtener los resultados que se detallan en el capítulo cuarto. En el capítulo cinco se detallan las conclusiones de este trabajo. Al final de esta tesis se encuentra el capítulo seis que detalla las referencias bibliográficas hechas a lo largo del texto y los anexos.

iii. Hipótesis, Objetivos y Alcances

a. Hipótesis

Dada una membrana específica de nanofiltración, existe un valor por debajo del “flux crítico”, el cual permite retrasar el ensuciamiento irreversible.

b. Objetivo general

Evaluar el tipo de ensuciamiento (reversible o irreversible) que se produce en membranas específicas de nanofiltración, seleccionadas para potabilizar el agua del manantial de Cerro Colorado.

c. Objetivos específicos

- Calcular el valor de flux crítico de operación para diferentes membranas de nanofiltración con el agua del manantial de Cerro Colorado
- Establecer la influencia de la presión de alimentación, velocidad de flujo tangencial y de las características del agua de alimentación en el ensuciamiento de las membranas de nanofiltración.
- Ajustar los datos obtenidos de la experimentación a un modelo matemático existente, para predecir la disminución del flux de permeado de las membranas de nanofiltración, en función del tiempo.
- Determinar la adsorción de contaminantes en la superficie de las membranas, mediante la elaboración de isothermas para materia orgánica natural medida como carbón orgánico disuelto (COD) y cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- Determinar el ángulo de contacto de las membranas de nanofiltración con el agua del manantial de Cerro Colorado para establecer el carácter hidrofóbico de la superficie de las mismas.
- Evaluar cualitativamente la composición de los “ensuciantes” adsorbidos en la superficie de la membrana.
- Evaluar la eficiencia de las membranas de nanofiltración en el rechazo de contaminantes emergentes.

d. Alcances

- Se realizó el estudio a nivel piloto y en laboratorio empleando agua obtenida por lotes del manantial de Cerro Colorado.
- Se ensayaron cinco membranas de nanofiltración de uso comercial en procesos de potabilización de agua.
- No se consideró en esta investigación el efecto de pretratamientos.

1. ANTECEDENTES

En años recientes, muchas investigaciones se han realizado para mejorar la operación de los procesos de membranas. Gran parte de estas investigaciones se centran en el desarrollo de estrategias para controlar el ensuciamiento (fouling), con el objeto de extender la vida útil del proceso. Una de estas estrategias es el operar los sistemas por debajo de las condiciones definidas como críticas. La conveniencia de operar en “condiciones subcríticas” fue evidenciada en la década de los noventa, en los trabajos de Field *et al.* (1995) y Howell (1995), para membranas de ultrafiltración. Ello se hizo empleando modelos teóricos y experimentales. Con lo que se logró evitar o minimizar la reducción del flux con el tiempo. El concepto inicial de “flux crítico” presentado por los autores antes mencionados, ha evolucionado. De hecho, hoy en día se entiende que su definición está fuertemente vinculada al método utilizado para determinarlo en laboratorio. Sin embargo, cualquiera que sea el método experimental utilizado así como la base teórica de sustento, el flux crítico siempre es aquel punto en el cual la curva de flux versus la presión a través de la membrana (PTM) pierde su linealidad; a partir de este punto, el ensuciamiento de la membrana empieza a ser irreversible.

Las definiciones que existen para el “flux crítico” parten de puntos de vista físicos (determinísticos) y experimentales (empíricos). Además, en los últimos años se ha introducido el concepto de “flux sostenible”, el cual está dado por la tasa de ensuciamiento que se puede aceptar para un proceso en un tiempo definido, sin afectar significativamente la producción de permeado. Algunos estudios a escala de laboratorio evidencian que incluso operando por debajo de las condiciones definidas como críticas, existe cierto nivel de ensuciamiento de la membrana, el cual no desaparece al cambiar las condiciones hidrodinámicas del proceso (Cho y Fane, 2002) y se incrementa de manera gradual hasta ocasionar una disminución apreciable en el flux de permeado (Ognier *et al.*, 2004); en este contexto, se entiende por flux sostenible a aquel valor de flux que permite mantener el mayor tiempo posible operando la membrana.

Recientemente, las investigaciones realizadas con membranas de nanofiltración se han limitado al estudio del ensuciamiento que ocurre cuando se opera con flux superior al crítico. En éstas se busca analizar las interacciones químicas y físicas entre los solutos presentes en el agua de

alimentación y la superficie de las membranas (Siedel y Elimelech, 2002), así como la influencia de las condiciones hidrodinámicas del proceso, como son: (a) el flux inicial de permeado, (b) la velocidad de flujo tangencial y (c) la presión de alimentación aplicada (Schäfer, 2001). De manera indirecta, estas y otras investigaciones, han determinado que el flux crítico es altamente dependiente de las concentraciones presentes en el agua de alimentación de iones multivalentes como calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) y de materia orgánica natural (MON), al igual que de las condiciones hidrodinámicas (Siedel y Elimelech, 2002; Madaeni y Salehi, 2009, Li *et al.*, 2009).

1.1. Justificación del estudio

El crecimiento poblacional desmedido de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) ha ocasionado un problema por falta de agua para la población, los servicios y la industria, el cual se espera que a futuro sea aún mayor.

Considerando que las necesidades de aprovisionamiento de agua potable para la población de la Ciudad de México siguen en aumento, se ha planteado el uso de fuentes alternas de abastecimiento. Dentro de éstas, destaca el empleo del agua del acuífero del valle de Tula, formado mediante la recarga artificial incidental con las aguas residuales de la Ciudad de México que se emplean para riego agrícola en la región. La sobresaturación del acuífero ha dado lugar a la formación de nuevos manantiales (Jiménez *et al.*, 2004); el más importante de estos, es el de Cerro Colorado (Figura 1). Este manantial tiene un gasto de 600 L/s y abastece de agua a las comunidades de Tezontepec, Tetepango, Mixquiahuala, Progreso y Francisco Madero; es decir, atiende a cerca de 130 mil personas (de acuerdo a los datos del INEGI para el año 2000).

El manantial de Cerro Colorado (Figura 1) al igual que los otros manantiales que han surgido en la zona, procede de la infiltración del agua residual empleada para riego sin previo tratamiento. El agua experimenta un tratamiento natural a lo largo de su transporte desde la ciudad de México, a más de un centenar de kilómetros.

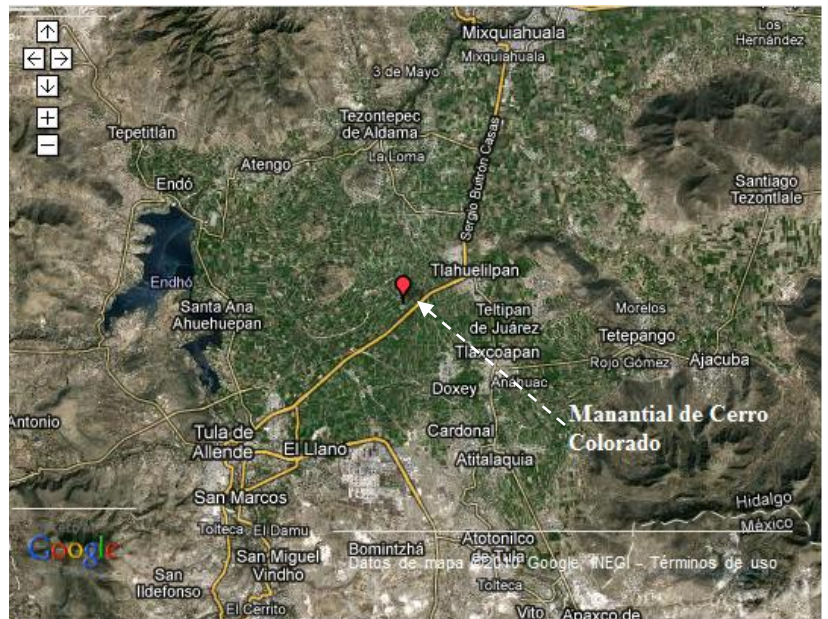
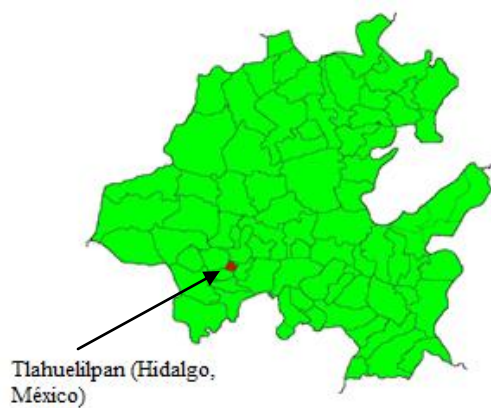


Figura 1. Manantial de Cerro Colorado

De acuerdo con los resultados de diversas caracterizaciones previas, el agua del manantial contiene entre otros compuestos y contaminantes, organismos coliformes (totales y fecales), controladas por desinfección con cloro, y también materia orgánica natural (medido como COT) (British Geological Survey, 1998), lo que tiene como consecuencia la formación de subproductos de la desinfección (SDP) (Masters y Ella, 2008).

Por las características del agua del manantial de Cerro Colorado, se considera que un proceso de membranas sería adecuado para producir agua potable segura para la población actual y futura (Van der Bruggen *et al.*, 2001; Wintgens, 2002; Aguilar *et al.*, 2008; Bolong *et al.*, 2009).

2. MARCO TEORICO

2.1. Procesos de filtración por membrana

Los procesos de membrana se clasifican atendiendo a diferentes aspectos, como son: el tipo de material que componen las membranas, la naturaleza de la fuerza motriz, los mecanismos de separación y el tamaño nominal de rechazo que logran (Metcalf y Eddy, 2004). La clasificación más común en tratamiento de aguas es: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI). En la Tabla 1 se muestran las características generales de cada uno de estos procesos y en las Tablas 2 y 3 los consumos energéticos y la comparación de la capacidad de remoción para cada uno respectivamente.

La característica principal de la Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Osmosis Inversa es la aplicación de una presión hidráulica para llevar a cabo el proceso de separación. En la diálisis, el transporte de constituyentes a través de una membrana semipermeable se lleva a cabo por diferencia de concentraciones y en la electrodiálisis, la separación de especies iónicas cargadas se produce por una fuerza eléctrica (Tabla 1). En nanofiltración y ósmosis inversa, las especies iónicas son transportadas hacia la membrana por difusión a través de los poros de la membrana.

Tabla 1: Características generales de los procesos de filtración por membrana (adaptado de Metcalf y Eddy, 2004)

Procesos de membrana	Fuerza motriz a través de la membrana	Mecanismo típico de separación	Tamaño de poro	Rango típico de operación	Descripción del permeado	Constituyentes típicos removidos
Microfiltración	diferencia de presión hidrostática o vacío en vasos abiertos	Tamizado	macroporos (> 50 nm)	0.08 - 2.0	agua + solutos disueltos	SST, turbiedad, ooquistes de protozoos y quistes, bacterias y virus
Ultrafiltración	diferencia de presión hidrostática	Tamizado	mesoporos (2 - 50 nm)	0.005 - 2.0	agua + moléculas pequeñas	Macromoléculas coloides, la mayoría de bacterias, algunos virus, proteínas
Nanofiltración	diferencia de presión hidrostática	Tamizado + solución/difusión + exclusión	microporos (< 2 nm)	0.001 - 0.01	agua + moléculas pequeñas + iones	Moléculas pequeñas, cierta dureza, virus
Ósmosis Inversa	diferencia de presión hidrostática	Tamizado + solución/difusión + exclusión	< 2 nm	0.0001 - 0.001	agua + moléculas pequeñas	Moléculas muy pequeñas, color, dureza, sulfatos, nitratos, sodio, otros iones Macromoléculas coloides, la mayoría de bacterias, algunos virus, proteínas
Diálisis	diferencia de concentración	Difusión	mesoporos (2 - 50 nm)		agua + moléculas pequeñas	
Ósmosis Inversa	diferencia de presión hidrostática	Tamizado + solución/difusión + exclusión	microporos (< 2 nm)		agua + iones solutos	iones de sales ionizadas

Tabla 2: Valores típicos de consumo energético y recuperación de producto (Metcalf y Eddy, 2004)

Procesos de membrana	Presión de operación			Consumo energético Kwh por		Recuperación de producto
	lb/in ²	kPa	Bar	100 Gal	m ³	%
Microfiltración (MF)	15.0	100.0	1.0	0.1	0.4	94 - 98
Ultrafiltración (UF)	75.0	525.0	5.3	0.8	3.0	70 - 80
Nanofiltración (NF)	125.					
Ósmosis Inversa (OI)	0	875.0	8.8	1.4	5.3	80 - 85
	225.	1575.	15.			
	0	0	5	2.7	10.2	70 - 85
	400.	2800.	28.			
Diálisis	0	0	0	4.8	18.2	70 - 85
Electrodiálisis				2.5	9.5	75 - 85

Tabla 3: Comparación de porcentajes de remoción de los diferentes procesos de membrana (adaptado de Osmonics Inc., 2004)

Especies	Ósmosis Inversa (%)	Ósmosis Inversa Suelta (loose) (%)	Nanofiltración (%)	Ultrafiltración (%)
Cloruro de Sodio	99	70 – 95	0-70	0
Sulfato de Sodio	99	80 – 95	99	0
Cloruro de Calcio	99	80 – 95	0-90	0
Sulfato de Magnesio	> 99	95 – 98	>99	0
Ácido Sulfúrico	98	80 – 90	0-5	0
Clorhidrato de ácido	90	70 – 85	0-5	0
Fructosa	>99	>99	20-99	0
Sacarosa	> 99	>99	>99	0
Ácidos Húmicos	> 99	>99	>99	30
Virus	99.99	99.99	99.99	99
Proteínas	99.99	99.99	99.99	99
Bacterias	99.99	99.99	99.99	99

La Nanofiltración, ha sido definida por algunos autores como “un proceso de filtración por membranas, ubicado entre la Ultrafiltración (UF) y la Ósmosis Inversa (OI)”;

siendo denominada a veces “microfiltración estrecha” u “ósmosis suelta” (de los términos en inglés: “tight” y “loose” respectivamente). La ósmosis inversa y la nanofiltración constituyen los

procesos de membrana más utilizados para producir agua potable, particularmente en países como Estados Unidos. Una de las ventajas de la nanofiltración frente a otros procesos es su buena relación entre la calidad del agua producida (permeado) y el costo de producción (Taylor y Jacobs, 1998). Las membranas de Nanofiltración rechazan contaminantes tan pequeños como de 0.001 mm (Tabla 1). En la Figura 2 se aprecian los diferentes tamaños de contaminantes en comparación con los intervalos de operación de las diferentes tecnologías de membrana.

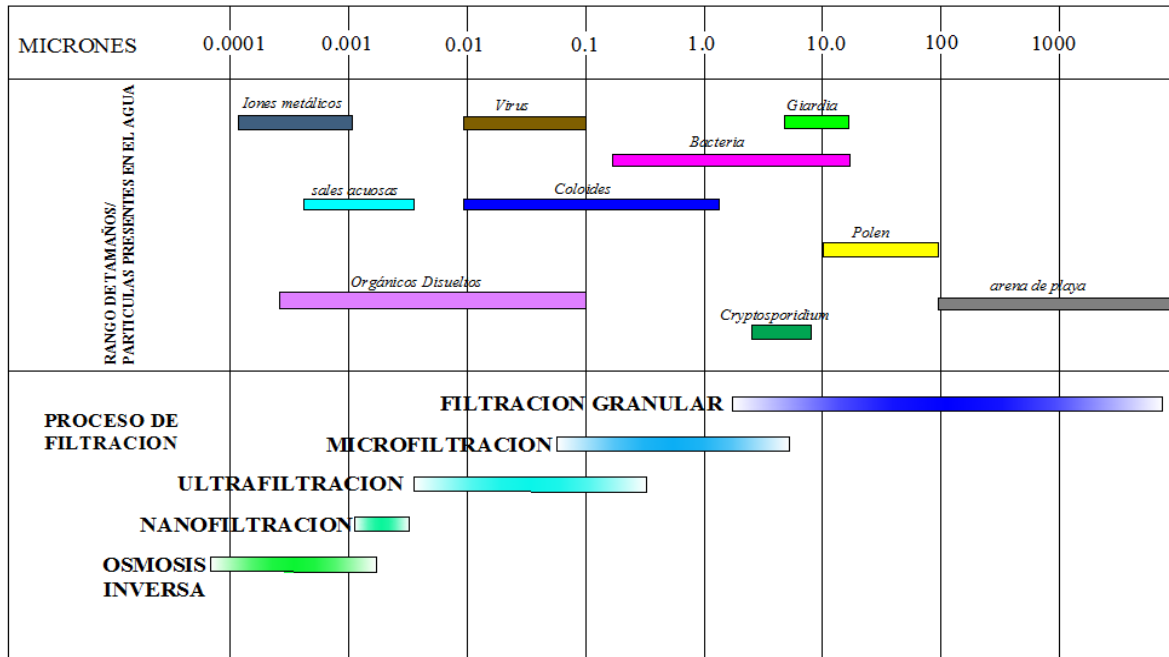


Figura 2: Espectro de la filtración (Adaptado de: “Water and Wastewater Technology”, Hammer y Hammer, 2008)

El proceso de nanofiltración se describe como un proceso de difusión controlada, donde ocurre una transferencia de iones a través de una membrana. La nanofiltración sirve para remover sales, dureza, patógenos, turbidez, precursores de subproductos de la desinfección, compuestos orgánicos sintéticos (COS), pesticidas y la mayoría de los contaminantes conocidos como “contaminantes emergentes” (Nghiem *et al.*, 2007 y Comerton *et al.*, 2009).

En la remoción de constituyentes disueltos como los iones metálicos multivalentes responsables de la dureza, la nanofiltración tiene ventajas sobre el ablandamiento con cal,

removiendo hasta un 90% de la dureza, el permeado producido cumple con los estándares más estrictos de calidad de agua para reúso y también disminuye los requerimientos de desinfección al remover componentes orgánicos, inorgánicos, bacterias (~99.99%) y virus (~99.99%) (Metcalf y Eddy, 2004) (Tabla 3). No existen membranas completamente selectivas, es decir, que rechacen el 100% de las sales disueltas, ya que muchas de éstas son muy pequeñas y se disuelven y difunden a través de la membrana. Con ósmosis inversa, se puede remover entre 90 y 99% de los compuestos disueltos, mientras que con nanofiltración la eficiencia de remoción es de 90 a 95%. (Tabla 3) pero con un consumo energético menor y similar recuperación de producto (Tabla 2)

2.2.Membranas de Nanofiltración

2.2.1. Selectividad y rechazo de las membranas de Nanofiltración

La filtración implica la separación de materia particulada o coloidal de un líquido. En contraste, en los procesos de filtración con membranas el tamaño de partículas removidas incluye constituyentes disueltos (en un rango típico de 0.0001 a 1.0 mm) . El papel principal de la membrana es servir de barrera selectiva permitiendo el paso de ciertos elementos e impidiendo el de otros. Durante el proceso se identifican tres corrientes de agua: la alimentación, el permeado y el rechazo o concentrado (Figura 3). La corriente de alimentación es el influente que ingresa al sistema de nanofiltración para ser tratado. El permeado es el agua que ha pasado a través de la membrana al ser aplicada una fuerza motriz (presión) mientras que el concentrado o rechazo es la corriente que contiene los solutos y partículas separados que no atraviesan la membrana (Aptel y Buckley, 1998).

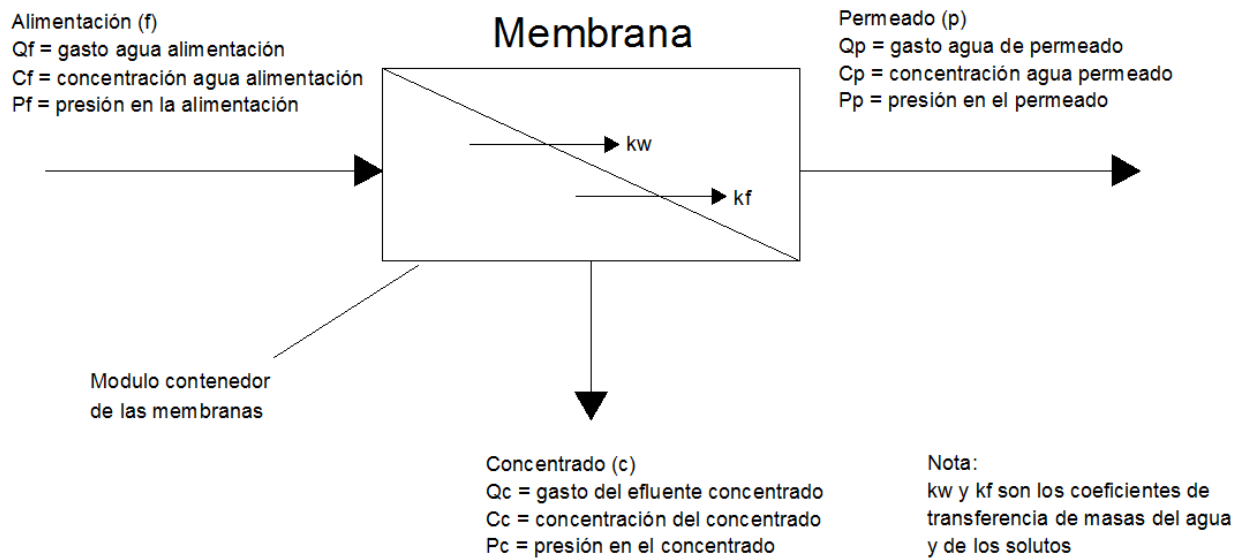


Figura 3. Definición de un proceso de membrana (Metcalf y Eddy, 2004).

En el proceso de filtrado, el transporte selectivo de especies a través de la membrana se logra por medio de la aplicación de una fuerza motriz en sentido perpendicular al flujo de agua. Los mecanismos de transporte tienen su origen en la aplicación de un trabajo mecánico, químico o eléctrico que sirve para controlar cinéticamente el flujo de materiales a través de la membrana (Aguilar, 2006). Las fuerzas motrices de los mecanismos pueden ser la presión, la concentración, la temperatura y el potencial eléctrico (Aptel y Buckley, 1998).

En el proceso de nanofiltración el mecanismo de transporte de especies está definido por la aplicación de presión a través de la membrana (Figura 4).

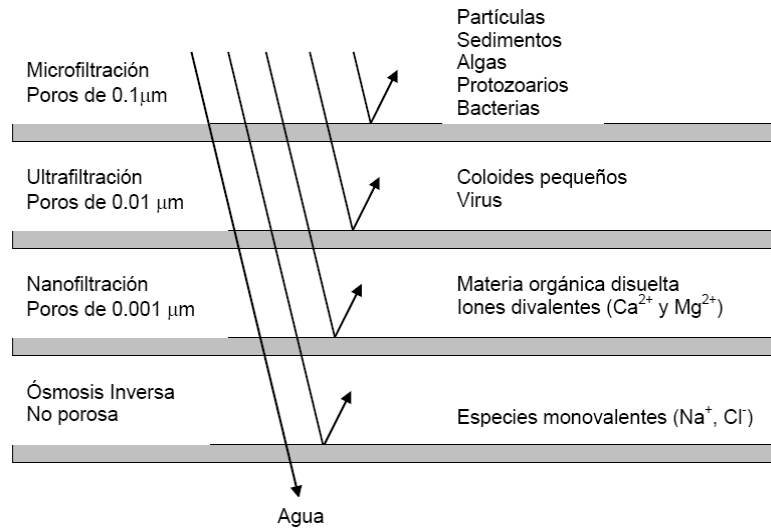


Figura 4. Procesos de membrana en los que el mecanismo de transporte está definido por la aplicación de una diferencia de presión.

La selectividad o retención del proceso de nanofiltración es la fracción de soluto presente en la alimentación que no pasa a través de la membrana al aplicarse presión al sistema (Aptel y Buckley, 1998). Matemáticamente se representa por:

$$\text{---} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde,

R: parámetro adimensional definido como el porcentaje retenido de soluto

C_p: concentración del soluto en el permeado

C_f: concentración del soluto en la alimentación

La recuperación en el proceso de nanofiltración (r) es el volumen de permeado que se produce por unidad de agua introducida al sistema, es decir, la razón de flujo de permeado (Q_p) por flujo de alimentación (Q_f).

$$\text{---} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde,

r: parámetro adimensional definido como el porcentaje o tasa de recuperación

Q_p: caudal de permeado

Qf: caudal de alimentación

Históricamente, los modelos de transporte de solutos en la nanofiltración han estudiado el rechazo como una función del flux de permeado. La selectividad o rechazo de solutos en una membrana de nanofiltración depende de las propiedades de las membranas, de las características fisicoquímicas de los contaminantes (tamaño, carga y grado de disociación) y del pH de la solución de alimentación (Taylor y Jacobs, 1998). Para los contaminantes orgánicos el mecanismo dominante es el fenómeno de exclusión por tamaño; y para contaminantes inorgánicos es la repulsión electrostática (Schäfer, 2001 y Thanuttamavong *et al.*, 2002).

El transporte de solutos y otras especies, se realiza por flujo convectivo, a una velocidad equivalente a la del solvente permeado. Las ecuaciones básicas de transporte por difusión para el proceso son (van der Meer *et al.*, 1996):

Flujo de agua: Ecuación 3

Flujo de solutos: Ecuación 4

Donde,

k_w y k_i : coeficientes de transferencia de masas del agua y de los solutos respectivamente

ΔP : diferencia de presión aplicada

$\Delta \pi$: diferencia de presión osmótica

C : concentración de solutos

2.2.2. Condiciones de operación y sus efectos en la nanofiltración

Los efectos de las condiciones de operación como son la presión, la recuperación e hidrodinámica en el rendimiento de un proceso de membrana de nanofiltración están relacionados con los fenómenos fundamentales asociados con el proceso.

2.2.2.1. Efectos de la presión y recuperación

De acuerdo con las ecuaciones básicas de transporte por difusión aplicadas al proceso de nanofiltración, el caudal de permeado (J) a través de la membrana es proporcional a la presión

diferencial neta a través de la misma, mientras que el transporte de solutos no está afectado por la presión si no por la diferencia de concentración. Como consecuencia de esto, a bajas presiones de trabajo, el caudal de agua resultante es menor mientras que el caudal de sales permanece constante; es decir, la concentración de sales en el permeado aumenta debido a la menor tasa de dilución en el permeado (menor volumen) (Taylor y Jacobs, 1998).

El porcentaje de recuperación, $r = (Q_p/Q_f)*100$, también afecta al rendimiento del proceso de nanofiltración ya que afecta a ambos caudales, de producto y de solutos. A medida que la recuperación aumenta, la concentración de sal en la corriente de alimentación se incrementa, aumentando también la fuerza actuante sobre el flujo o paso de sal, al igual que la presión osmótica debido a los mayores niveles de concentración salina en la corriente de alimentación.

2.2.2.2. Efectos de las condiciones hidrodinámicas

Los coeficientes de transferencia de masas, están relacionados empíricamente con el efecto de concentración – polarización, siendo esta menor con transferencias de masa más altas. También puede minimizarse este efecto al reducir el caudal de alimentación y la temperatura para aumentar las tasas de difusión. Se considera que las mejores condiciones hidrodinámicas son las de alto caudal en régimen turbulento o con alta tensión de arrastre en régimen laminar (que ocurre cuando se utilizan canales reducidos, como fibras huecas). Para favorecer la turbulencia, suelen introducirse dispositivos como espaciadores en el interior de los canales de la línea de alimentación; el número de Reynolds para el flujo en el interior del canal cae dentro de la zona laminar pero debido al espaciador, se alcanza una buena transferencia de masa y un mezclado completo. Una velocidad alta de flujo cruzado en el módulo de NF favorece también el retardo del ensuciamiento asociada con la operación a valores iniciales de flux altos (Siedel y Elimelech *et al.*, 2002)

2.2.3. Parámetros para la selección de las membranas de nanofiltración

En la actualidad existen numerosos fabricantes de membranas y la mayoría de ellas tienen diferentes eficiencias para remover la materia orgánica natural o, dureza, en función de varios factores como (Taylor y Jacobs, 1998):

- El tipo y concentración de contaminantes en el agua
- Las condiciones de operación del sistema (presión, recuperación, condiciones hidrodinámicas).
- Las características inherentes y específicas de cada membrana (material, tamaño de poros, estructura, geometría, etc.)

Los factores que definen la utilización de una membrana son: el costo, la permeabilidad hidráulica, la eficiencia y el peso molecular de corte (PMC).

El costo total se determina en relación con la calidad y volumen del permeado producido; la eficiencia depende de la selectividad y se determina de acuerdo con lo establecido en el punto 4.2.1. La permeabilidad hidráulica permite evaluar la pérdida de flux durante la filtración; y el peso molecular de corte (PMC) da el mínimo peso molecular del soluto que es retenido en un 90%. Los dos últimos aspectos, aunque de manera limitada, permiten comparar las membranas de manera preliminar.

Al no existir un protocolo establecido o método estandarizado para caracterizar las membranas, su diseño se basa en la experiencia adquirida y al objetivo final del proceso. La información proporcionada por los fabricantes, si bien es útil, no es suficiente para comparación de las membranas ya que cada fabricante emplea diferentes métodos y condiciones experimentales propias, diferentes a las que se prueban en la realidad.

Una manera efectiva de comparar la amplia gama de membranas de nanofiltración disponibles en el mercado debe considerar los siguientes siete factores (Taylor y Jacobs, 1998; Viessman *et al.*, 2009):

a) *Material*: el tipo de material del cual está hecha la membrana debe compararse con la calidad del agua por depurar, para conocer la afinidad entre ambos ya que incide en la capacidad de retención y de ensuciamiento. Los materiales más comunes son el acetato de celulosa y la poliamida. El primero tolera cierto grado de exposición a oxidantes y ensuciamiento biológico; mientras que el segundo, las poliamidas, con mayor tolerancia en un rango amplio de pH, aunque es menos tolerantes a ciertos oxidantes (Viessman *et al.*, 2009). En

la actualidad, las membranas de poliamida son más populares que las de acetato de celulosa debido a que requieren presiones menores para producir la misma cantidad de permeado.

b) *Aplicación recomendada por el fabricante:* sirve para predefinir la posible eliminación de solutos.

c) *Peso Molecular de Corte (PMC):* Permite conocer el tamaño esperado (como peso molecular) de los solutos que pueden ser retenidos por una membrana. Sin embargo, como ya se mencionó, esta información es proporcionada por los fabricantes y no siempre es correcta o suficiente, siendo necesario realizar pruebas de laboratorio con módulos piloto.

d) *Densidad de flux del permeado/Presión:* la relación de estos parámetros permite conocer las condiciones de operación mínimas y máximas bajo las cuales opera correctamente la membrana. Estas condiciones se determinan filtrando agua limpia, generalmente destilada, lo que sirve como punto de referencia para determinar la pérdida de carga o densidad de flux. En la mayoría de los casos, los fabricantes realizan esta determinación con soluciones estándares diferentes, lo que dificulta comparar directamente las membranas. En general, el flux disminuye gradualmente con el tiempo debido principalmente al ensuciamiento y taponamiento de los poros, en menor medida a la densificación de la estructura misma del polímero (disminución del área efectiva de poros).

e) *Disminución de la permeabilidad con el pH:* A bajo pH y con alta resistencia iónica, la permeabilidad disminuye debido a la neutralización de la carga.

f) *Tolerancia al cloro libre:* sirve para conocer en forma aproximada de la vida útil de la membrana ya que los lavados y retro-lavados químicos que se suelen hacer para limpieza de la misma en general son efectuados con soluciones que tienen altas concentraciones de cloro.

g) *Rechazo:* es la eficiencia o porcentaje de remoción de una membrana con respecto a una sustancia determinada. La información reportada por los fabricantes es sólo un valor aparente o guía, influenciado por las condiciones de operación en las que se determina y que no refleja la

eficiencia real de remoción. Además, pocas veces esta información es la pertinente para las sustancias que son de interés en un caso particular.

2.2.4. Permeabilidad hidráulica de las membranas

La permeabilidad hidráulica (L_{p0}) de la membrana es una propiedad intrínseca independiente de las condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas de los sistemas de filtración. Por ello, es un valor de referencia con respecto al flux de la membrana original. Se realizan pruebas repetidas para determinar la permeabilidad de la membrana bajo diferentes condiciones de alimentación que permiten evaluar la pérdida de la eficacia debido al ensuciamiento.

La permeabilidad es proporcional al inverso de la resistencia que presenta la membrana al ser atravesada. Experimentalmente la permeabilidad hidráulica se determina mediante una curva de flux en función de la presión de operación (Presión a través de la membrana o PTM), en la cual la pendiente corresponde a la permeabilidad (Wiesner y Buckley, 1998) (Figura 5).

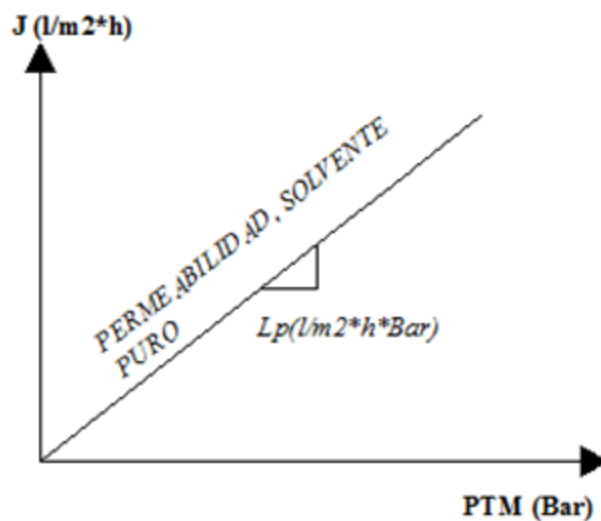


Figura 5: Determinación experimental de la permeabilidad de una membrana

En el capítulo 6 correspondiente a la metodología seguida durante este trabajo de investigación se detalla el protocolo utilizado para determinar la permeabilidad de las membranas de nanofiltración evaluadas, mismo que corresponde al utilizado en los diferentes trabajos realizados en el Instituto de Ingeniería, como parte del grupo de Tratamiento y Reúso de aguas.

2.2.5. Determinación del flux de permeado de una membrana de nanofiltración

En un sistema de membranas de nanofiltración, el flux de permeado estará determinado por algunas variables como las características de la membrana, geometría del módulo, calidad del agua de alimentación, concentración y tipo de los contaminantes presentes y las condiciones de operación (Taylor y Jacobs, 1998). El flux de permeado de una membrana de nanofiltración (J_p) es el volumen de agua que se produce por unidad de área en una unidad de tiempo. Sirve normalmente como parámetro para determinar la productividad de un sistema de membranas así como para evaluar la superficie necesaria de membrana para obtener la cantidad requerida de agua filtrada (permeado). El flux de permeado de una membrana lógicamente varía al filtrar un agua muy limpia ó una con especies disueltas (Aguilar, 2006).

Cuando se filtra agua limpia a través de la membrana, el flux de permeado estará determinado por (Wiesner y Aptel, 1998):

— Ecuación 5

Donde,

J_p : flux de permeado, [m^3/m^2s] = [m/s]; usualmente expresado en [l/m^2h]

caída de presión a través de la membrana, en [N/m^2]

resistencia hidráulica de la membrana limpia, en [m^2/m^3]

μ : viscosidad absoluta del agua, en [$g/seg.cm$]

Cuando se evalúa la producción de una fuente de agua de alimentación con especies disueltas presentes, el flux de permeado estará determinado por (Wiesner y Aptel, 1998):

———— Ecuación 6

Donde,

constante empírica adimensional

Presión osmótica a través de la membrana

μ : viscosidad absoluta del agua, en [g/seg.cm]

Estas ecuaciones son las recomendadas por la AWWA (1998), para predecir el flujo de una membrana con una fuente de alimentación conocida. Otras ecuaciones recomendadas para predecir el flujo a través de una membrana con agua limpia (Boerlage *et al.*, 2002), consideran la variación de la viscosidad del agua de alimentación con la temperatura. El flux de la membrana con agua limpia es:

— — — Ecuación 7

Donde,

Viscosidad del agua a una temperatura T en °C

Viscosidad del agua a una temperatura de 20 °C

Q: gasto de agua limpia a una temperatura T, en m³/s

A: área de la membrana de nanofiltración, m²

ΔP : diferencia de presión transmembrana, Pa

Siendo esta ecuación válida también para soluciones diluidas (Schäfer *et al.*, 2005).

2.3. Ensuciamiento en membranas de Nanofiltración

2.3.1. Definiciones

Se denomina genéricamente como ensuciamiento o “fouling” de una membrana, a la disminución irreversible del flux debido a la deposición de sustancias suspendidas o disueltas en su superficie externa, en sus poros o dentro de sus poros (Cheryan,1998). Dependiendo del sistema, esta disminución de flux puede ocurrir rápida o lentamente. Inicialmente ocurre de

manera rápida en los primeros minutos (flux crítico, forma débil) y, posteriormente, lo hace de manera gradual.

El ensuciamiento se produce de manera general por la interacción entre componentes de la corriente de alimentación y material de la membrana en la interfaz de separación. La naturaleza y dimensión del ensuciamiento está influenciada por la naturaleza fisicoquímica del material de la membrana y del soluto (Schäfer *et al.*, 2005). Una de las características de la membrana es su hidrofiliidad, determinada a partir de su ángulo de contacto con el agua o solución de estudio. Por esto muchos de los pretratamientos o acondicionamientos de la membrana antes de la operación consisten en disminuir el ángulo de contacto de la membrana para volverla más hidrofílica.

2.3.2. Causas de ensuciamiento en membranas de nanofiltración

El ensuciamiento en las membranas de nanofiltración se debe a:

- La precipitación de sustancias que han excedido su límite de solubilidad (incrustación).
- La deposición de materia coloidal.
- Las reacciones químicas de los solutos con la superficie de las membranas.
- La adsorción de componentes de bajo peso molecular en la superficie y/o poros de la membrana.
- La colonización de bacterias (bioensuciamiento).

En la Tabla 4 se presentan varias estrategias de control asociadas con los diferentes tipos de ensuciamiento de la membrana, que en general se refieren a pretratamientos a la membrana o al agua de alimentación y a las condiciones de operación del sistema.

Tabla 4: Estrategias de control relacionadas con el tipo de ensuciamiento (Schäfer *et al.*, 2005)

Tipo de ensuciamiento	Estrategias de Control
General	Condiciones hidrodinámicas, operación bajo flux crítico, limpieza química
Inorgánico (incrustaciones)	Operación bajo los límites de solubilidad, pretratamiento, reducción del pH (4-6), baja recuperación, aditivos antiincrustantes
Orgánico	Pretratamiento utilizando procesos biológicos, carbón activado, intercambio iónico, ozono, coagulación.
Coloidal (< 0.5 µm)	Pretratamiento utilizando coagulación y filtración, MF, UF
Sólidos Biológicos	Pretratamiento utilizando desinfección (cloración/decloración), filtración, coagulación, MF, UF

2.3.3. *Mecanismos de ensuciamiento en membranas de NF*

La disminución irreversible del flux de permeado en una membrana de nanofiltración, puede darse debido a la adsorción a nivel superficial o a nivel de poro. Se identifican así los siguientes mecanismos de ensuciamiento (Schäfer *et al.*, 2005):

- a) Adsorción a nivel molecular o monocapa
- b) Formación de “gel” en la superficie de la membrana
- c) Deposición o formación de “cake” en la superficie de la membrana.
- d) Restricción de poros
- e) Bloqueo de poros

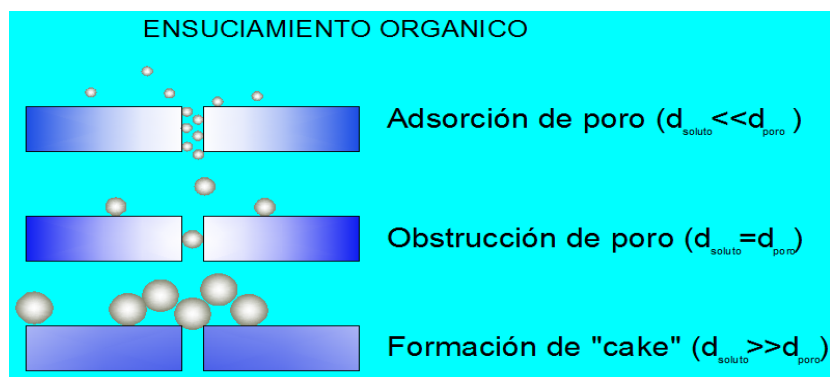


Figura 6. Mecanismos de ensuciamiento de acuerdo al tamaño del soluto (Schäfer *et al.*, 2005)

a) Ensuciamiento por adsorción de materia orgánica natural

La adsorción puede ser definida como la interacción específica entre la membrana y un soluto, incluso en la ausencia de flujo convectivo a través de la membrana (Schäfer *et al.*, 2005). De los tipos y causas de ensuciamiento mencionadas en el numeral anterior, para el caso del agua de Manantial de Cerro Colorado es de particular interés, debido a las características del agua de alimentación, evaluar la adsorción de materia orgánica natural; medida como Carbón Orgánico Disuelto (COD) y la dureza del agua (Ca^{2+} y Mg^{2+}) ya que está confirmado que particularmente la interacción entre estos iones y la materia orgánica natural favorece el proceso de adsorción (Schäfer *et al.*, 1998; Elimelech *et al.*, 2005; Madaeni y Salehi, 2009). La adsorción puede ocurrir sobre la superficie o dentro de los poros de la membrana, básicamente en cualquier punto de contacto entre la membrana y el soluto y traerá como consecuencia la alteración de las características superficiales como la hidrofiliicidad (ángulo de contacto) y carga de la membrana.

Diferentes investigaciones (Champlin, 2000; Madaeni y Salehi, 2009) han demostrado que la adsorción de materia orgánica natural y de cationes divalentes se puede medir mediante la elaboración de isotermas. Identificando esta adsorción además como causa principal de la pérdida de flux de permeado durante la filtración con membranas. Van der Bruggen y

Vandecasteele (2001), incluso han llegado a establecer una isoterma de Freundlich adaptada para describir la disminución del flux de permeado.

b) Formación de gel en la superficie de la membrana

Ocurre cuando la solubilidad de un soluto no cristalino es excedida, es el caso cuando moléculas orgánicas floculan en presencia de sales en condiciones de carga neutral (Nyström et al., 1995). El depósito que se forma en la superficie de la membrana está formado por material demasiado grande para penetrar en los poros de la membrana (Schäfer et al., 2005).

c) Deposición o formación de “cake” en la superficie de la membrana.

Las características físico-químicas de la solución están relacionadas con la formación de un depósito sobre la membrana de características diversas (Hong y Elimelech, 1997). Estos depósitos se forman en los espacios disponibles en la superficie de la membrana, cuando los poros son lo suficientemente grandes, entonces este proceso es acompañado por la penetración en los poros y su consiguiente disminución de área.

d) Restricción de poros y bloqueo de poros

Estos procesos están determinados por el tamaño de las moléculas orgánicas y el tamaño de poros de la membrana, la adsorción puede ser importante ya que será la causa inicial de disminución de tamaño del poro (estrechamiento), el bloqueo del mismo ocurre cuando los compuestos son lo suficientemente pequeños como para penetrar dentro de la estructura de la membrana y suficientemente grandes para representar un obstáculo dentro de esta estructura. El bloqueo puede darse debido al tamaño de los solutos o a interacciones soluto a soluto (Schäfer et al., 2005).

2.3.4. Modelos matemáticos para determinar ensuciamiento de membranas

La mayoría de modelos que describen el ensuciamiento en los procesos de filtración por membrana, relacionan el flux de permeado al tiempo de filtrado y toman generalmente la forma de una curva exponencial (Cheryan, 1998). Algunos de los modelos empíricos propuestos son:

$$\bullet J_t = J_0 * t^{-b} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\bullet J_t = J_0 * e^{-bt} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\bullet J_t = J_0 * V^{-b} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\bullet J_t = J_{SS} + k e^{-bt} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde, J_0 es el flux inicial, J_t es el flux en cualquier instante t , J_{SS} es el flux límite en estado estacionario y V es el volumen de permeado, k y b son constantes que caracterizan el proceso de ensuciamiento. Estos modelos son empíricos y no explican el fenómeno de ensuciamiento en sí. Incluso algunos de estos modelos matemáticamente predicen un flux de 0 conforme el tiempo de filtración aumenta, lo cual no necesariamente se daría (Cheryan, 1998).

Recientemente, se han desarrollado otros modelos (Blankert *et al.*, 2006) de difícil aplicación (por lo complicado de la obtención de cada parámetros involucrado), que reflejan las características superficiales de la membrana y de los mecanismos de ensuciamiento. Entre estos modelos tenemos:

a) Modelo de bloqueo de poros

Asume que la tasa de cambio del número de poros abiertos es proporcional a la tasa de convección de partículas a la superficie de la membrana:

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{\alpha_{\text{block}} A_m C_{\text{bulk}} J_0}{n_0} (J_v - J^*) = -k_A (J_v - J^*) \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde,

α_{block} : eficiencia de bloqueo de poro

C_{bulk} : la concentración de la solución

A_m : área de la membrana

J_0 : flux inicial

n_0 : número inicial de poros,

k_A : tasa cinética para el modelo de bloqueo de poros (min^{-1})

b) Modelo de constricción de poros (o modelo estándar de bloqueo)

Se asume que la tasa de disminución del volumen de poros está relacionada con la tasa de convección de partículas a la superficie de la membrana:

$$\begin{aligned}\frac{dJ_v}{dt} &= -\frac{(2\alpha_{\text{pore}} A_m C_{\text{bulk}} J_0)^{0.5}}{\pi r_0^2 \delta_m} J_v^{0.5} (J_v - J^*) \\ &= -k_B J_v^{0.5} (J_v - J^*)\end{aligned}$$

Ecuación 13

Donde,

α_{block} : eficiencia estándar de bloqueo de poro

r_0 : radio inicial de poros de la membrana

k_B : la constante cinética para el modelo ($\text{LMH}^{-0.5} \text{min}^{-1}$)

c) Modelo de bloqueo intermedio

La tasa de cambio en el espesor de la “torta” se relaciona con la tasa de convección de partículas a la superficie de la membrana.

$$\begin{aligned}\frac{dJ_v}{dt} &= -\frac{\alpha_{\text{cake}} R_c}{(R_m + R_c) \delta_c} A_m C_{\text{bulk}} J_v (J_v - J^*) \\ &= -k_C J_v (J_v - J^*)\end{aligned}$$

Ecuación 14

Donde,

α_{cake} : resistencia específica de la capa de “torta” (m.mg^{-1})

δ_c : profundidad de la “torta”

R_m : resistencia de la membrana

R_c : resistencia de la polarización y del cake (m^{-1}), y

k_C : la constante cinética para el modelo ($\text{LMH}^{-1} \text{min}^{-1}$ o m^{-1}).

d) Modelo de formación de torta

Se asume que la resistencia hidráulica causada por la torta es proporcional a su masa (m_{cake}):

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{\alpha_{\text{cake}} C_{\text{bulk}}}{R_m J_0} J_v^2 (J_v - J^*) = -k_D J_v^2 (J_v - J^*) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde,

α_{cake} : resistencia específica de la capa de “torta” ($\text{m} \cdot \text{mg}^{-1}$)

k_D : constante cinética para el modelo ($\text{LMH}^{-2} \text{min}^{-1}$ o $\text{min} \text{m}^{-2}$)

Shaalan (2002), en sus investigaciones con datos de operación de diferentes plantas de nanofiltración, que reportan la disminución del flux de permeado en el tiempo, ha desarrollado ecuaciones empíricas que relacionan esta disminución con los factores que gobiernan el proceso, como son la presión de operación, el contenido de materia orgánica, la resistencia iónica, el peso molecular de corte y el tiempo de operación (Ecuación 16) con buenos factores de correlación para condiciones de operación similares a las usadas en esta investigación.

—

Ecuación 16

Donde,

t: tiempo de operación, en h

I: Resistencia iónica, en mM

COT: carbon organic total en mg/L

P: presión de operación, bar

D: peso molecular de corte, Da

Y otras ecuaciones solo considerando el tiempo de operación, en base a los datos obtenidos de varias plantas en operación:

En años recientes, Stoller y Chianese (2006) estudiaron la optimización de procesos de membrana en modo “batch” por medio de la teoría del flux crítico, desarrollando modelos empíricos que explican la reducción del flux de permeado en el tiempo. Así, para condiciones de operación con flux superior al crítico, la cantidad de agua producida está regida por la Ecuación. 18.

Donde,

J_p : flux de permeado en condiciones supercríticas, L/m^2h

P : presión transmembrana, bar

π : presión osmótica, bar

J_c : flux crítico, L/m^2h

B : constante del modelo, min^{-1}

t : tiempo de operación, h.

Los modelos de Stoller y Chianese (2006) y de Shalaan (2002), constituyen una herramienta práctica y de sencilla aplicación, desarrollados en condiciones similares a las de esta investigación, a diferencia de los modelos propuestos por Blankert *et al.* (2006), que además de ser complicados, son adaptaciones de otros que se desarrollaron en condiciones de operación diferentes.

2.4. Flux Crítico en membranas de nanofiltración

2.4.1. Definiciones de Flux Crítico

Las primeras definiciones de “flux crítico” se presentaron en estudios realizados a mediados de la década pasada para membranas de micro y ultrafiltración. Originalmente Bacchin *et al.* (1995) definieron al “flux crítico” como “aquel valor de flux bajo el cual el ensuciamiento de la membrana **no se produce**”. Posteriormente esta definición fue modificada por Field *et al.* (1995), como “valor del flux bajo el cual su *disminución no ocurre en el tiempo*”, ya que al superar este valor el ensuciamiento de la membrana se hacía evidente. Además, Field *et al.* definieron dos formas de flux crítico (forma débil y forma fuerte) (Figura 7). Howell *et al.* (1995) definieron al flux crítico como el “flux bajo el cual no existe ensuciamiento debido a partículas coloidales” excluyendo de esta manera otros tipos de ensuciamiento como el bioensuciamiento o “biofouling” producido por colonización bacteriana.

2.4.1.1. Flux crítico formas fuerte y débil

Field *et al.* 1995 diferenciaron dos formas de flux crítico (Figura 7): la forma “fuerte” de flux crítico estaba definida como “el valor de flux a partir del cual la relación flux-presión de la membrana al filtrar un agua de alimentación cualquiera (línea magenta) se diferencia de la relación flux-presión de la membrana al filtrar agua destilada (línea de trazo roja); en la definición de la forma “débil” de flux crítico, y asumieron que la diferencia entre la relación flux-presión de la membrana al filtrar el agua de alimentación proveniente de cualquier fuente con la relación flux-presión de la membrana al filtrar agua destilada, ocurre desde el primer instante.

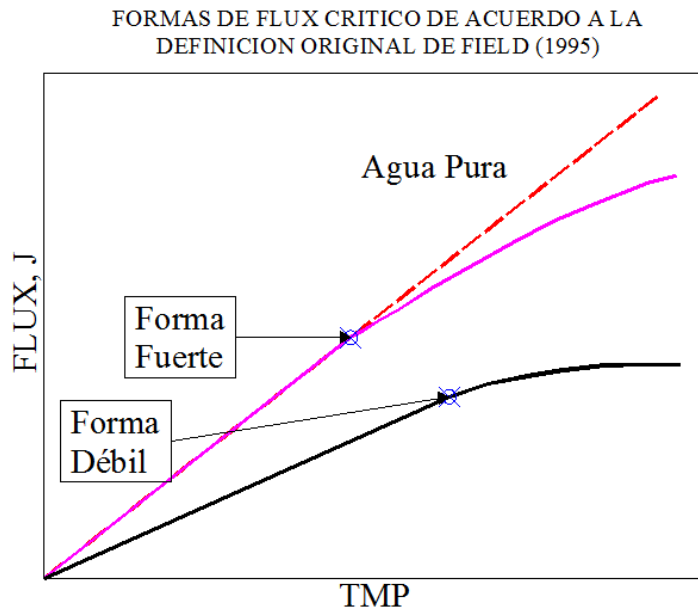


Figura 7. Formas de “Flux crítico” de acuerdo a Field *et al.*, 1995

2.4.2. Flux crítico, evolución del concepto a través del tiempo

La definición de “flux crítico” ha ido evolucionando con el paso del tiempo y los diversos estudios que se han realizado al respecto (Tabla 5) (se estima que alrededor de 10 a 20 artículos relacionados al respecto se publican cada año, representando el 10% del total de estudios que se realizan con relación al ensuciamiento de membranas de acuerdo con Science Citation Index en enero del 2006). La mayoría de autores coinciden ahora en que el “flux crítico” es un factor operacional que representa el máximo valor del flux con el que se puede realizar la filtración manteniendo el ensuciamiento en niveles de reversibilidad y con las eficiencias globales del tratamiento requeridas. La operación con valores de flux que superan este valor crítico hacen que la tasa de ensuciamiento sea tal que el proceso de membranas se encarezca y sea ambientalmente insostenible (Van der Bruggen *et al.*, 2008). Chen *et al.* (2005) por otra parte, determinaron que era imposible obtener una tasa de ensuciamiento nula en la operación con efluentes industriales.

Tabla 5: Diferentes consideraciones y relaciones del flux crítico, Fuente: Bacchin *et al.* (2006)

Definición	Simbología	Diferencia entre		Análisis
Flux Crítico, forma fuerte	Jcs	No ensuciamiento	Cualquier forma de ensuciamiento	Linealidad de la variación Flux-TMP
Flux Crítico, forma débil	Jcw	Ensuciamiento independiente de la transferencia de solvente	Ensuciamiento debido a la transferencia de solvente	
Flux Crítico de Irreversibilidad	Jci	Ensuciamiento reversible	Ensuciamiento irreversible	Irreversibilidad
Flux Sostenible		Flux sostenible	Flux no sostenible	Tasa de ensuciamiento

2.4.3. Flux Crítico y Sostenibilidad de los procesos de membrana

El flux crítico ha sido desde un inicio vinculado con la sostenibilidad u optimización del proceso de membrana. Pese a que aún existen diferencias conceptuales en su definición, existe un consenso general en cuanto a las ventajas de operar con valores de flux inferiores al flux crítico (“condiciones subcríticas de operación”). Entre estas se pueden citar:

- Operación ambientalmente adecuada al reducir el consumo de energía (presiones de operación menores) y de agentes de limpieza (al considerar que el ensuciamiento bajo estas condiciones de operación es reversible sin necesidad de procesos químicos o mecánicos).
- Operación limpia y fácilmente controlable, sin capas de ensuciamiento y sin cambios drásticos en la eficiencia de selectividad.
- Optimización económica; al incrementar la vida útil de la membrana reduciendo los costos del proceso.

En la práctica industrial es raro observar que se opera bajo todas estas condiciones, siendo preferencial el operar a presiones que permitan un mayor caudal de permeado; sin embargo, los

costos por mantenimiento son elevados y el tiempo entre mantenimientos es relativamente corto en esas condiciones lo que contribuye a incrementar el costo del proceso en general.

2.4.4. Determinación del flux crítico en membranas de nanofiltración

Existen varios métodos para determinar el flux crítico en los procesos de filtración por membrana, y cada uno de ellos tiene ventajas y desventajas. Además, existe el problema de que generalmente al utilizar dos métodos diferentes de determinación de flux crítico para una misma membrana, empleando incluso las mismas condiciones de operación, se reportan resultados diferentes. En la Figura 8, se presenta un resumen de los principales métodos utilizados y recomendados por varios investigadores para la determinación del flux crítico.

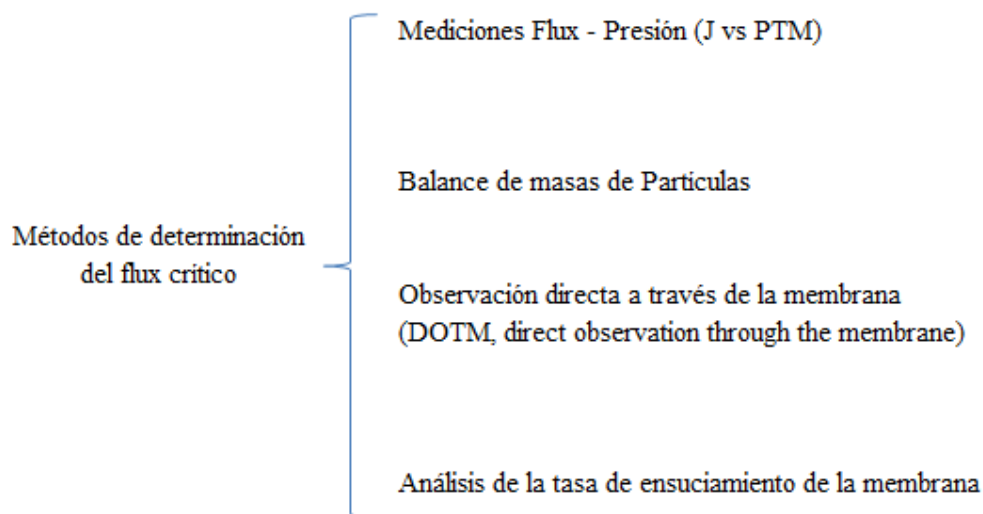


Figura 8. Métodos para determinación de flux crítico (Bacchin *et al.*, 2006)

2.4.4.1. Mediciones Flux – Presión

La determinación del flux crítico con las gráficas de Flux contra presión se puede hacer de varias maneras. Una de ellas consiste en determinar el punto de desviación de la linealidad; otra consiste en determinar los incrementos de presión que se producen a flux constante y que son evidencia de la presencia de ensuciamiento en alguna de sus formas.

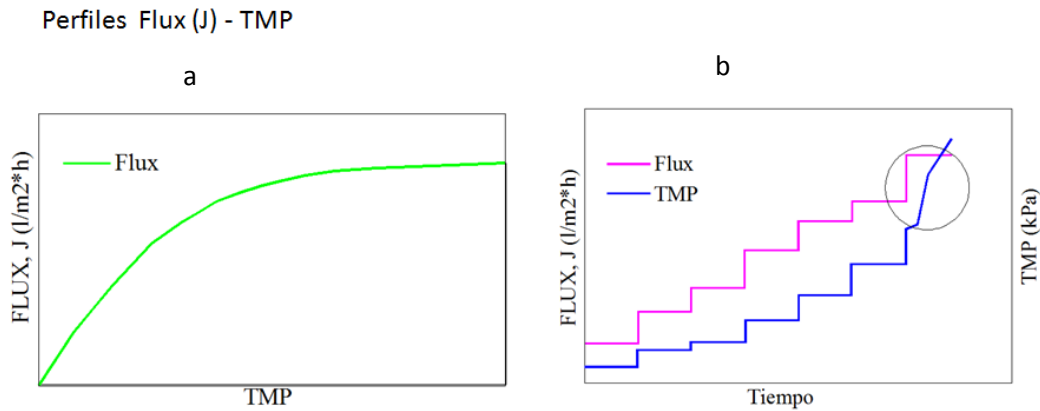


Figura 9. Determinación del flux crítico mediante el uso de gráficas Flux (J) – Presión (TMP), (a) midiendo la desviación de la linealidad, (b) midiendo el incremento de presión a flux constante. (Bacchin *et al.*, 2006)

Otra manera de determinar el valor del flux “crítico” haciendo también uso de las gráficas Flux – presión, es mediante los “ciclos de flux” (*flux cycling*). En este método se realizan incrementos y disminuciones del flux manteniéndolo constante durante un intervalo de tiempo establecido. Cuando se realizan los ciclos de incremento disminución de flux, un incremento de la presión TMP en el mismo valor de flux que se haya medido inicialmente será indicativo de que se ha producido el ensuciamiento de manera irreversible (Figura 10).

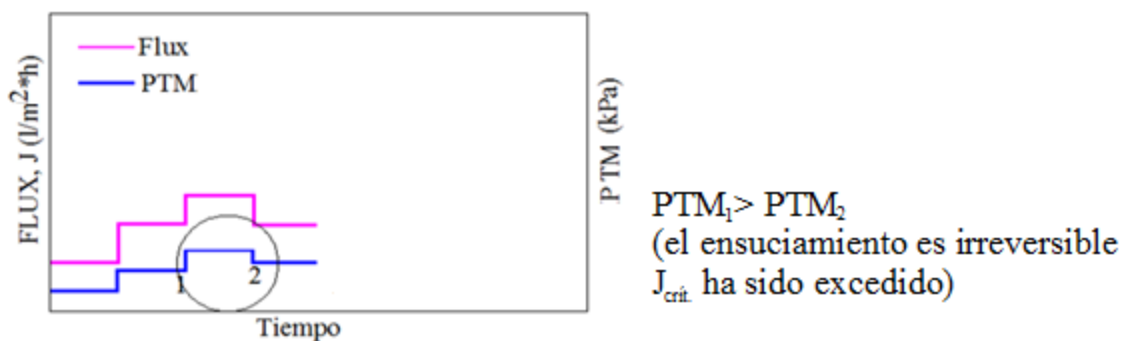


Figura 10. Determinación del flux crítico mediante el uso de gráficas Flux (J) – Presión (TMP) y realizando ciclos de incremento y disminución del flux. (Bacchin *et al.*, 2006)

El método utilizado en esta investigación es una variante de este último, pero en lugar de variar el flux con el tiempo lo que se varió fue la presión a través de la membrana (PTM), de acuerdo al método propuesto por Espinasse *et al.*, en 2002 y que es válido para procesos de filtración regulados por la presión (driving-pressure) con flujo tangencial (Figura 11). Este método consiste en aplicar intervalos sucesivos de ascensos y descensos en la presión de alimentación y evaluar el flux de permeado en cada uno de estos intervalos. En dos intervalos alternados, a la misma presión de alimentación, el flux se debe mantener constante a menos que haya ocurrido ensuciamiento en la superficie o en los poros de la membrana. El método tiene la ventaja de mostrar gráficamente el grado de reversibilidad de la pérdida de flux de permeado.

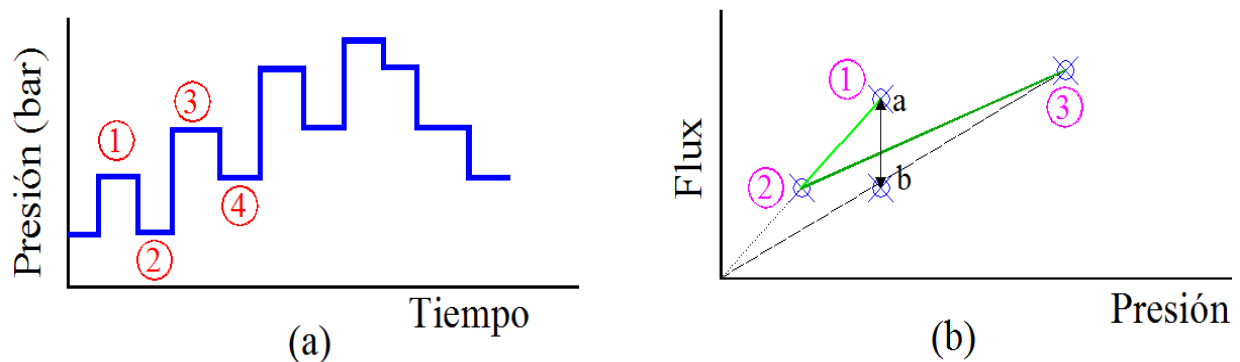


Figura 11. Método propuesto por Espinasse *et al.* (2002) para la determinación del flux crítico en procesos regulados por presión (a) Presión vs Tiempo, (b) Flux vs Presión.

Por ejemplo, en la Figura 11(a) se puede observar que durante los intervalos de tiempo 1 y 4 la presión de alimentación es la misma, se observan los valores de flux de permeado correspondientes, en la figura 11(b) el flux para el intervalo 4 deberá corresponder a “a”, “b” o un punto intermedio entre los dos en el segmento a-b, mientras este valor se aproxime a “b” serán menores las posibilidades de revertir el ensuciamiento de la membrana (Espinasse *et al.*, 2006).

2.4.4.2. Método de Balance de masas de Partículas

En este método se mide la concentración de partículas en el efluente, atribuyendo su reducción a la deposición superficial en el lado de la membrana expuesto a la alimentación. La tasa de deposición se mide a valores diferentes de flux. Este método tiene el inconveniente de que no es indicativo de la reversibilidad del ensuciamiento; además, está comprobado que los resultados que reporta este método son de dos a tres veces menores que los reportados por otros métodos de determinación.

2.4.4.3. Observación Directa a través de la Membrana (DOTM, Direct Observation Through the Membrane)

Como su nombre lo indica, este método consiste en observar directamente con un microscopio los nanoporos de la membrana; de esta observación se determinará si existe o no deposición en la superficie de la membrana. Este método está restringido a cierto tipo de membranas y el flux que se determina es más bien un “flux de formación de gel” en la superficie de la membrana. El método de DOTM presenta el problema de que al inicio de la deposición de partículas en la superficie de la membrana no hay cambios significativos en la resistencia de la misma; sin embargo, se acepta que la deposición en la superficie se produce luego de que las condiciones de operación exceden las críticas (Bacchin *et al.*, 2006).

2.4.4.4. Análisis de la tasa de ensuciamiento de la membrana

La tasa de ensuciamiento de las membranas está determinada por el diferencial de la presión respecto del tiempo, para operaciones de flux constante. La tasa de ensuciamiento o $\frac{dP}{dt}$, se compara con un valor elegido arbitrariamente (Chen *et al.*, 2005). Al sobrepasar este valor se considera que se ha llegado al flux crítico. En este método el “flux” determinado diferenciará entre tasa de ensuciamiento baja y alta; así, al estar más relacionado con la sostenibilidad económica y operacional del proceso, muchos autores lo denominan también “flux sostenible”.

2.4.4.5. Comparación de los diferentes métodos de determinación del Flux Crítico

Los métodos mencionados tienen ventajas y desventajas. Los que se basan en la elaboración de la curva Flux vs Presión (J vs PTM), son muy sencillos de implementar, y proporcionan información muy útil como es el grado de reversibilidad del ensuciamiento, cuando se realiza mediante intervalos sucesivos de incremento o disminución de flux o presión. En la industria, la determinación de una tasa de ensuciamiento para el sistema es muy útil ya que en la práctica se trabaja definiendo una pérdida de flux de permeado que se considera aceptable, antes de realizar el siguiente ciclo de limpieza. En la Tabla 6 se muestra una comparación de las ventajas y desventajas de los métodos mencionados.

Tabla 6: Métodos para determinar el flux crítico: ventajas y desventajas

Método	Ventajas	Desventajas	Resultados
Mediciones Flux - Presión	* De aplicación sencilla	* Las mediciones pueden resultar subjetivas	J_{c_w} = Flux crítico forma débil
	* Los intervalos de incremento y disminución permiten evaluar la reversibilidad del ensuciamiento	* En los intervalos puede perderse el punto de transición a condiciones críticas * Algunos parámetros todavía son arbitrarios	J_{c_s} = Flux crítico forma fuerte J_{c_i} = Flux crítico forma de irreversibilidad
Observación directa a través de la membrana	* Permite asociar la formación de depósito en la superficie con los incrementos de flux o presión	* Está limitado a membranas transparentes * Limitado a alimentación particulada	J_{c_i} = Flux crítico forma de irreversibilidad J_c = Flux crítico en general
	* Permite relacionar las características del depósito en la membrana con el ensuciamiento y con el tipo del agua de alimentación	* Se usa asociada a otros métodos	J_c = Flux crítico en general
Análisis de la tasa de ensuciamien to de la membrana	* Si no se encuentra un valor crítico de flux, puede encontrarse uno que resulte sustentable, determinando una dJ/dT adecuada	* Puede ser subjetivo ya que sus resultados no necesariamente indicarán la reversibilidad del ensuciamiento	J_c = Flux crítico en general J_s = Flux sostenible

2.5. Modelos para evaluar la adsorción en membranas

2.5.1. Modelo de Adsorción de Langmuir

Este modelo se desarrolló considerando las siguientes hipótesis:

- La capa adsorbida es del espesor de una molécula (adsorción monocapa).
- La adsorción es homogénea en todo el material adsorbente.
- La energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación de los centros activos del adsorbente.
- Todos los puntos del adsorbente son iguales y energéticamente equivalentes.
- La estructura del adsorbente es completamente homogénea.
- No hay interacción entre moléculas adsorbidas

La ecuación de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

_____ Ecuación 19

Donde,

Q_m , K_{ads} : constantes empíricas (Metcalf y Eddy, 2004)

C_e : concentración de equilibrio del adsorbato en la solución luego de la adsorción, mg/L

2.5.2. Modelo de Freundlich

Describe la adsorción multicapa con interacción entre moléculas en una superficie sorbente heterogénea, al contrario del modelo de Langmuir. La ecuación empírica de este modelo es:

Ecuación 20

Donde,

C_e : concentración de equilibrio del adsorbato en la solución luego de la adsorción, mg/L.

K_f : capacidad relativa de sorción.

$1/n$: indicador de la intensidad de sorción o heterogeneidad de la superficie.

De la ecuación de Freundlich se puede observar que “ $1/n$ ” indica el grado de no-linealidad entre la concentración en la solución y la fase adsorbida. Cuando $1/n$ es menor que la unidad, el

proceso de adsorción es químico en una superficie relativamente homogénea, si es mayor a la unidad la adsorción es física y en una superficie heterogénea.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología utilizada para alcanzar los objetivos planteados. El experimento diseñado sirvió para: a) evaluar la influencia de los diferentes valores de presión aplicada a la membrana en la irreversibilidad del ensuciamiento; b) conocer la variación de sus características superficiales, y; c) establecer el volumen y calidad del permeado obtenido con las cinco membranas comerciales estudiadas. Se describe además, la fuente de agua empleada para el estudio, la forma de recolección y almacenamiento de las muestras de agua del manantial de Cerro Colorado y las pruebas realizadas para obtener la permeabilidad hidráulica, el flux crítico, evaluar el ensuciamiento, analizar la calidad de los permeados obtenidos y determinar los cambios en la superficie de la membrana luego de tratar agua de la fuente de abastecimiento en estudio. Se presentan también los métodos analíticos utilizados.

3.1. Muestreos de campo y recolección y transporte de muestras

El agua de alimentación proviene del manantial de Cerro Colorado, ubicado en el municipio de Tlahuelilpan en el Estado de Hidalgo (Latitud Norte 20°07'13", Longitud Oeste 99°15'43"). Las muestras se tomaron en el centro del cauce del manantial a nivel superficial, en garrafones de plástico de 20 L de capacidad (Figura 12). En cada muestreo se recolectó un volumen de 220 litros de agua en garrafones PET (polietilén tereftalato) que se transportaron hacia el laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM y se almacenaron a una temperatura de 4°C. Las pruebas de filtración se efectuaron en un período máximo de 15 días a partir de la fecha del muestreo. En la Tabla 7, se detalla el modo de preservación de las muestras y el tiempo máximo de análisis de las mismas.



Fig 12. Muestreos de campo Manantial de Cerro Colorado

2.1. Caracterización del agua del Manantial de Cerro Colorado

Para preseleccionar una membrana de nanofiltración se caracterizó el agua del manantial de Cerro Colorado, determinando las concentraciones de parámetros físico-químicos, además de otros parámetros como Carbón Orgánico Total (COT) y AUV_{254} . En la Tabla 7 se detallan los parámetros analizados y se hace referencia al método utilizado para su determinación.

Tabla 7: Obtención, preservación y métodos de análisis las muestras

Parámetro	Método	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento	Equipo
AUV ₂₅₄ ^a	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 5910 B	refrigeración a <4°C	24 h	Espectrofotómetro HACH, DR 5000
COT, COD ^a	Water Analysis Handbook, HACH, Método 10129	refrigeración a <4°C, preservación con H ₂ SO ₄ a pH<2	28 d	Espectrofotómetro HACH, DR 5000
SDT	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2540 C	refrigeración a <4°C	7 d	-
Conductividad	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2510 A	analizar <i>in situ</i>	-	Potenciómetro HACH, sensION2
Turbiedad	ISO 7027, estándares internacionales	refrigeración a <4°C	< 24 h	Turbidímetro HANNA, HI 93703-11
pH	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 4500-H ⁺ B	analizar <i>in situ</i>	-	Potenciómetro HACH, sensION2
Alcalinidad	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2320 B	refrigeración a <4°C	14 d	-
Dureza	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2340 C	refrigeración a <4°C, preservación con H ₂ SO ₄ a pH<2	6 meses	-
Índice de Densidad Salina (IDS)	ASTM D4189	refrigeración a <4°C	14 d	AutoSDI OSMONICS
Índice de Ensuciamiento Modificado (MFI _{0,45})	-	refrigeración a <4°C	14 d	AutoSDI OSMONICS

^a : estos parámetros deben analizarse de inmediato preferentemente.

3.2.1. Evaluación del potencial de ensuciamiento del agua

Para poder estimar el potencial de ensuciamiento del agua de alimentación, se utilizan métodos empíricos, que pese a ser de utilidad, muchas veces subestiman el proceso de taponamiento de la membrana. Entre los índices que se utilizan están: el Índice de densidad salina (Silt Density Index, SDI), el Índice de Ensuciamiento Modificado (Modified Fouling Index, MFI) (Park *et al.*, 2006) y el Índice de saturación de Langelier (LSI) (Tabla 8). En esta investigación solo se evaluaron los dos primeros, ya que el LSI únicamente se refiere al taponamiento por incrustación.

Tabla 8. Criterios evaluación del potencial de ensuciamiento del agua

Parámetro	Criterios de Evaluación
Índice de Densidad Salina (SDI)	0 - 2 para NF
Índice de Ensuciamiento Modificado (MFI _{0,45})	0 - 10 s/L ² para NF LSI > 0, agua supersaturada, puede incrustar
Índice de Saturación de Langelier (LSI)	LSI = 0, el agua se considera neutra LSI < 0, el agua es sub-saturada, puede ser corrosiva

3.2.2. Índice de Densidad Salina (Silt Density Index, SDI)

Los sedimentos que se acumulan en la superficie de la membrana se forman de partículas suspendidas de diversa naturaleza, pueden ser: coloides orgánicos, productos de la corrosión del hierro, precipitados de hidróxido de hierro, microorganismos, algas u otras partículas finas. Este índice es el más ampliamente aceptado para estimar el ensuciamiento coloidal por partículas así como período entre ciclos de limpieza de la membrana (Schäfer *et al.*, 2005). Sin embargo, el uso de este factor como parámetro de monitoreo no es considerado como seguro ya que subestima el potencial del agua para ensuciar la membrana (Luo, 2001). La prueba para medir el SDI, de acuerdo con ASTM D4189, consiste en medir el tiempo que se requiere para filtrar un volumen de 500 ml del agua de estudio usando un filtro millipore de 0.45 μm , a presión constante de 30 psi (~ 2.0 bar). Se hace una medición inicial del tiempo (t_i) y una final (t_f) luego de un período (t) de 15 minutos, y el cálculo del SDI se realiza empleando la Ecuación 21:

Para las mediciones se utiliza un equipo que automáticamente registra los tiempos de filtrado, de acuerdo con el ASTM D4189. Para esta investigación, se utilizó el equipo AUTO SDI de la marca OSMONICS que se ilustra en la Figura 13.

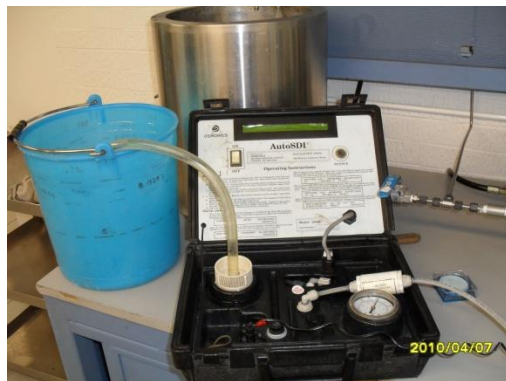


Fig 13: Equipo AutoSDI, de OSMONIC adaptado al módulo experimental

3.2.3. Índice modificado de ensuciamiento ($MFI_{0.45}$)

La medición del $MFI_{0.45}$ se realizó con el mismo equipo utilizado para el SDI. Para esta prueba el volumen filtrado se registra en intervalos de cada 30 segundos, durante un período total de 15 minutos. El $MFI_{0.45}$ es la pendiente de la curva del inverso del caudal vs el volumen filtrado acumulado. En una gráfica típica $1/Q$ vs V (Figura 14) se distinguen tres zonas de transición, la pendiente de la curva en la zona de “filtración de torta” es el valor del MFI (Ecuación 22), la transición hacia la ruptura o compactación de torta, significa el fin del ciclo productivo.

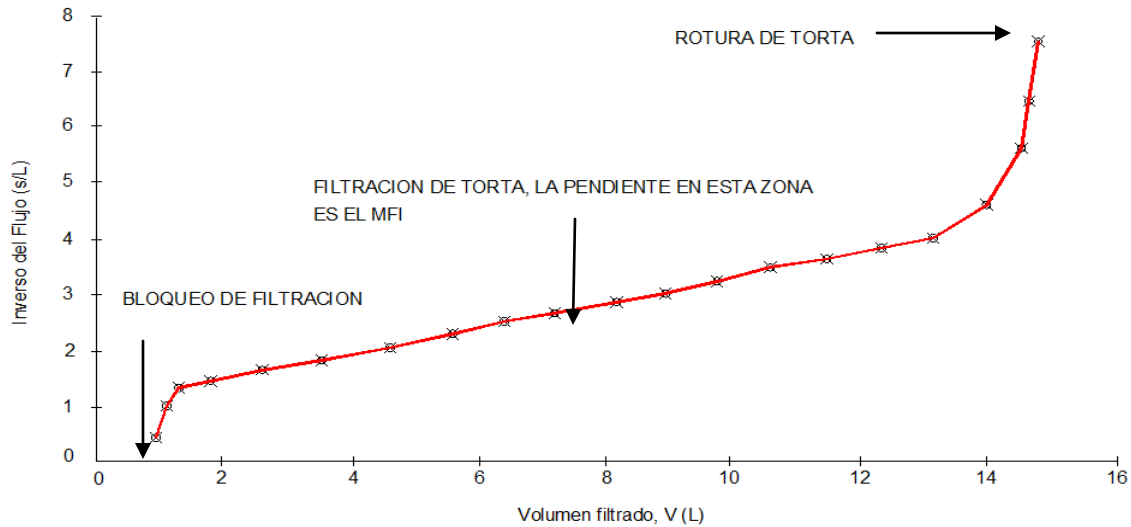


Figura 14. Gráfica típica de MFI

Pese a que estos índices no aproximan de manera exacta la ocurrencia de ensuciamiento en una membrana de NF, ya que las partículas coloidales menores a $0.45 \mu\text{m}$ no están consideradas en la determinación (filtro millipore de $0.45 \mu\text{m}$) ((Boerlage *et al.*, 2000 y Khirani *et al.*, 2006), su uso para la predicción del ensuciamiento de una membrana aún es generalizado (Schäfer *et al.*, 2005 y Chuang *et al.*, 2009). Se han desarrollado otros índices a partir del MFI, como son el MFI-UF (que utiliza una membrana de Ultrafiltración en lugar del filtro de $0.45 \mu\text{m}$) y el MFI-NF (que utiliza una membrana de Nanofiltración en lugar del filtro de $0.45 \mu\text{m}$), que en principio son más acertados; sin embargo, su uso todavía está en etapa experimental.

3.3. Preselección de las membranas de Nanofiltración utilizadas

Una vez que se caracterizó el agua de Cerro Colorado, se procedió a seleccionar con base en la bibliografía e información proporcionada por los diferentes fabricantes, algunas membranas comerciales adecuadas. Se analizó el tipo de aplicación de estas membranas, su disponibilidad en el mercado, rechazo de componentes orgánicos y capacidad para ablandamiento de agua. En la Tabla 9 se muestran las características principales de las membranas pre –seleccionadas.

Tabla 9: Características de las membranas pre-seleccionadas

Membrana	Composición	Peso molecular de corte (PMC), Da	Temperatura de operación (°C)	Presión Máxima de Operación (Bar)	pH de Operación	SDI Máximo permisible (IDS ₁₅)	Tolerancia al cloro libre (ppm)	Rechazo % (especie, mg/L)
TFC-SR3 (KOCH)	Poliamida (película delgada)	200	5 - 50	41.4	3.0 - 10	5.0	0.2	* 30 - 50, solución al 6% de ClNa * 99.9 de lactosa al 5%
NF-90 (Dow-Filmtec)	Poliamida compuesta de películas finas	200	< 45.0	41	2.0 - 11	5.0	< 0.1	> 97, de MgSO ₄ , 2000 ppm
NF-270 (Dow-Filmtec)	Poliamida compuesta de películas finas	200	< 45.0	41	2.0 - 11	5.0	< 0.1	> 97, de MgSO ₄ , 2000 ppm
ESNA1-LF (Nitto Denko - Hydranautics)	Poliamida	NR	< 45.0	41	3.0 - 10	5.0	< 0.1	89, CaCl ₂
302986 (Thomapor)	Poliamida	100	< 50	50	4.0 - 11	5.0	NR	NR

3.4. Caracterización de las membranas pre-seleccionadas

3.4.1. Pruebas de permeabilidad hidráulica de las membranas con agua destilada

Para determinar la permeabilidad hidráulica de las membranas de nanofiltración, se siguió el procedimiento detallado a continuación:

- Se inició de la circulación del agua en el sistema. Se pone en marcha la bomba a una presión, en el límite inferior del rango de presiones de operación de cada membrana, que luego se va incrementando.
- Se fijó la temperatura de operación del módulo de nanofiltración a 20°C

- Se fijó la presión inicial de operación a través de la membrana (PTM), esta es el promedio de la presión de alimentación y de la presión del rechazo (Metcalf y Eddy, 2004).

Ecuación 23

- Se esperó que se alcance el estado estacionario en el sistema (~ 20 minutos).
- Se recolectó un volumen aproximado de 10 ml del permeado
- Se registraron: lecturas de las presiones de alimentación y de rechazo (P_a , P_r) en los manómetros correspondientes y de temperatura (T °C) de la solución en la alimentación, así como del tiempo empleado en recolectar la muestra.
- Se calculó el flux de permeado (J_0) de la membrana con agua limpia, mediante la relación del volumen de permeado recolectado con el tiempo medido por la unidad de área de la membrana (0.0138 m^2)
- Se calculó la permeabilidad hidráulica, L_{p0} , que es la pendiente de la curva J vs PTM.
- Se fijó la siguiente presión de operación para repetir el procedimiento.

El trazado de la curva J vs PTM requiere de por lo menos cuatro puntos experimentales (4 valores diferentes de PTM). Los valores de las PTM con los que se realizaron las pruebas se repartieron en el intervalo de las presiones mínima y máxima aplicables en el sistema y cercanos a los valores típicos de operación de cada membrana. Las pruebas se realizaron por triplicado.

3.4.2. Micrografías de las membranas sin utilizar

Se tomaron micrografías de cada membrana antes de ser utilizadas. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electronic Microscopy) marca JEOL, modelo JSM-5600 LV de alto y bajo vacío, del Instituto de Física de la UNAM. Se tomaron muestras de 0.5 cm^2 de cada membrana que fueron recubiertas con polvo de oro para poder tomar la micrografía. Para la observación adecuada de una muestra en el SEM, es necesario que la muestra sea eléctricamente conductora, lo cual no es un problema cuando las muestras son de metal por ejemplo. En el caso de las membranas, están fabricadas de materiales

semiconductores como son los polímeros y esto presenta un problema de conductividad. En este caso tuvo que recubrirse la muestra con una capa delgada (aproximadamente 10 nm) de oro, en un equipo de pulverización, luego de lo cual se adhirieron al portamuestras por medio de una cinta adhesiva conductora hecha de carbón. En la Figura 15 se muestra un esquema de los componentes principales de un SEM básico.

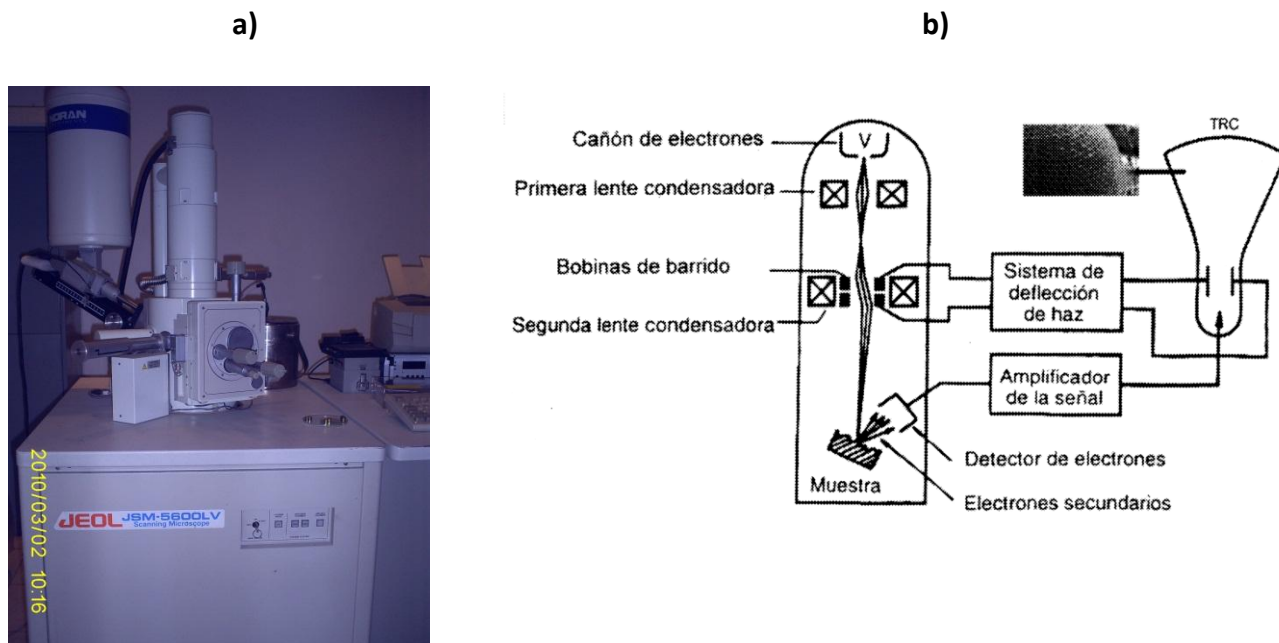


Figura 15. a) Microscopio electrónico de barrido (SEM), b) Esquema mostrando los componentes más importantes y operación de un microscopio electrónico de barrido (SEM); adaptado de: “Electroquímica y Electrocatalisis” Vol. 116, edit. Nicolás Alonso Vante.

3.4.3. Medición del ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad (wettability) de una superficie sólida por un líquido, es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido – gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas. Para su determinación se utilizan sistemas ópticos de fácil manejo que permiten observar la proyección de la imagen de una gota. El equipo utilizado fue un microscopio óptico Krauss, del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química de la UNAM (Figura 16), que permite determinar el ángulo de

contacto que forma el contorno de una gota de 5 μL de agua destilada o de agua del manantial de Cerro Colorado, con un elemento sólido, en nuestro caso la membrana; se realizaron alrededor de 15 mediciones en tres ejemplares distintos de membranas limpias, siendo los ángulos que se reportan el valor promedio de estas tres réplicas. Antes de la medición las membranas fueron secadas a temperatura ambiente (Al-Amoudi *et al.*, 2008).



Figura 16. Goniómetro para determinación de ángulo de contacto del agua, Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química de la UNAM.

3.5. Pruebas de Filtración

3.5.1. Módulo experimental

Para las pruebas de filtración se utilizó un módulo comercial de nanofiltración SEPA CF de OSMONIC, una unidad de flujo cruzado (tangencial) que es capaz de simular el desempeño de un módulo tubular de membranas enrolladas, ya que está construida de los mismos materiales y sus condiciones hidrodinámicas son equivalentes. La celda de filtración puede ser operada hasta una presión máxima de 70 bar de acuerdo con las especificaciones del fabricante. A la celda de nanofiltración se han adaptado las líneas de alimentación, de recirculación y permeado. La unidad se alimentó a través de un tanque de aproximadamente 20 litros, desde donde se impulsó el agua hacia la celda con una bomba Hydracell (100 galones por hora), que proporciona una presión en la alimentación en un rango de 1.2 a 40 bar; la presión en la alimentación se pudo regular mediante una válvula localizada en la línea de recirculación y/o también con otra

válvula localizada en la línea de rechazo; el caudal de bombeo es de aproximadamente 0.11 L/s (Figura 17).

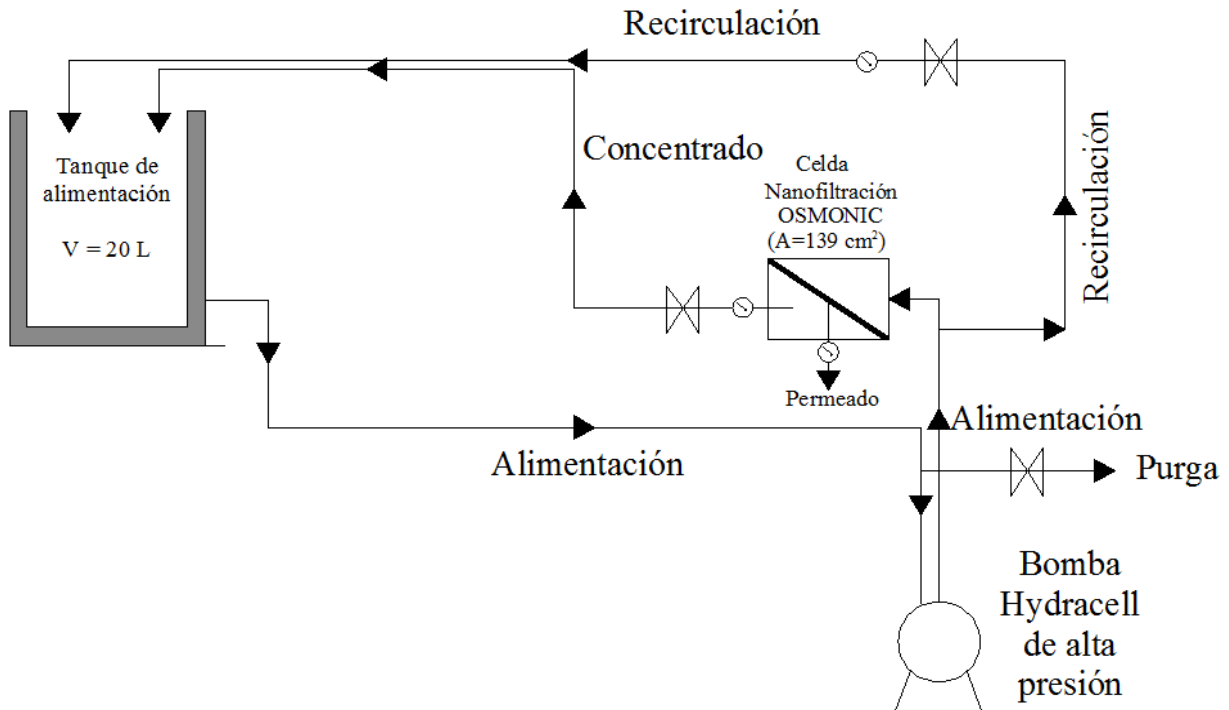


Figura 17. Esquema de funcionamiento del módulo de NF OSMONIC

3.5.2. Pruebas de Flux vs Presión con el agua de Cerro Colorado

Se utilizó el mismo procedimiento que se detalla en el inciso 3.4., utilizando agua del Manantial de Cerro Colorado en lugar de agua destilada.

3.5.3. Pruebas de flux crítico de las membranas

La experimentación para determinar el flux crítico de operación se realizó mediante la elaboración de gráficas de Flux contra presión (TMP), determinando la disminución de flux a presión constante. Dado que se conoce las presiones típicas de operación de las cinco membranas a evaluar, las gráficas de flux a incrementos escalonados de presión se analizaron de acuerdo con el método propuesto por Espinasse *et al.* (2002), como se describe a continuación:

- Se midió un valor de flux a una presión inicial mínima.

- Se filtró durante un tiempo de una hora a esta presión mínima.
- Se evaluó el valor resultante de flux de permeado luego de este tiempo.
- Se filtró durante un tiempo de una hora a un valor de presión superior al inicial.
- Se evaluó el valor resultante de flux de permeado luego de este tiempo.
- Nuevamente, se filtró durante una hora a la presión inicial.
- Se evaluó la diferencia de flux para la misma presión inicial (o cualquier otra intermedia). Si el flux de permeado ha disminuido en más del 10%, se considera que se ha superado el valor crítico de operación de la membrana para el proceso. (Jeison *et al.*, 2006)
- Se repitió este procedimiento, con siete presiones diferentes ubicadas dentro del rango de presiones de operación de la membrana durante 13 horas.

3.6. Evaluación del ensuciamiento en las membranas que experimentaron disminución del flux de permeado.

3.6.1. Evaluación de la pérdida de flux respecto al tiempo, pruebas de ensuciamiento a corto plazo.

Para aquellas membranas en las que se determinó experimentalmente un valor crítico de flux y de presión de operación, se evaluó también el ensuciamiento y disminución de flux de permeado en condiciones de operación superiores e inferiores a la crítica a corto plazo (6 horas). En condiciones supercríticas se procedió a realizar la filtración fijando la presión para obtener un flux de permeado inmediatamente superior al crítico, y en condiciones sub críticas un valor menor. A cada hora se determinó el flux de permeado y se tomaron muestras para caracterización del permeado, y del tanque de alimentación. Se comparó la curva flux-tiempo con los modelos empíricos existentes. Para evitar la concentración de la alimentación producto de la recirculación, el permeado se regresaba periódicamente al tanque (van der Meer *et al.*, 1996)

3.6.2. Evaluación del proceso de adsorción

La adsorción se define como la interacción específica entre la superficie de la membrana y un soluto, inclusive en la ausencia de flujo convectivo (Schäfer *et al.*, 2005). La adsorción puede

ocurrir en la superficie de la membrana o en los poros, básicamente en cualquier punto de contacto entre membrana y soluto. En los trabajos de Van der Bruggen *et al.* (2002), se observa que alrededor del 60% de la pérdida de flux de permeado se debe a la adsorción de compuestos orgánicos y posteriormente usaron la isoterma de Freundlich adaptada para la descripción directa de la adsorción. En la presente investigación se determinó la adsorción dinámica, la cual se produce debido al incremento de la resistencia hidráulica; se evaluó el ajuste con los modelos de Freundlich y Langmuir para la adsorción de materia orgánica natural (medida como Carbón Orgánico Disuelto, COD) y de iones divalentes causantes de la dureza, es decir, Ca^{2+} y Mg^{2+} . Para determinar la cantidad del compuesto adsorbida por unidad de área de la membrana se procedió a realizar un balance de masa (Figuras 18 y 19), midiendo cada hora el volumen y concentración en el tanque de alimentación y en el permeado, durante el tiempo de 6 h de la prueba de ensuciamiento. Se asumió que los cationes presentes en la solución de alimentación a la membrana están en “cuasi-equilibrio” con los cationes en la fase adsorbida (Madaeni y Salehi, 2009) acumulados en la membrana durante el proceso de filtración, ya que en realidad se requiere un tiempo muy largo para alcanzar un equilibrio termodinámico real en el sistema. Para calcular la cantidad de compuesto adsorbido durante cada intervalo de tiempo se desarrolló la Ecuación 24:

Ecuación 24

Donde,

N_{s_i} : cantidad adsorbida en la membrana, mg.

C_{a_0} : concentración inicial del compuesto en el tanque, en mg/L.

V_0 : volumen inicial en el tanque de alimentación, en L.

J_{p_i} : flux de permeado en el instante i , en $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$.

A_p : área neta de permeado, para este caso 0.0138 m^2 .

dt : diferencia de tiempo entre el instante i e $i+1$, en h

C_{p_i} : concentración del compuesto en el permeado, en el instante i , en mg/L.

C_{a_i} : concentración del compuesto en el tanque en el instante i , en mg/L.

Q_{p_i} : caudal de permeado en el instante i , en L/h

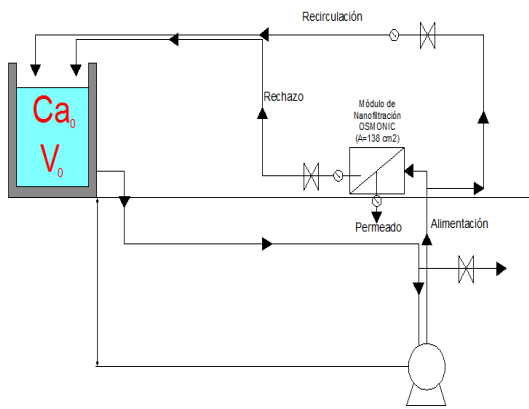


Figura 18. balance de masas, módulo de NF en el instante 0

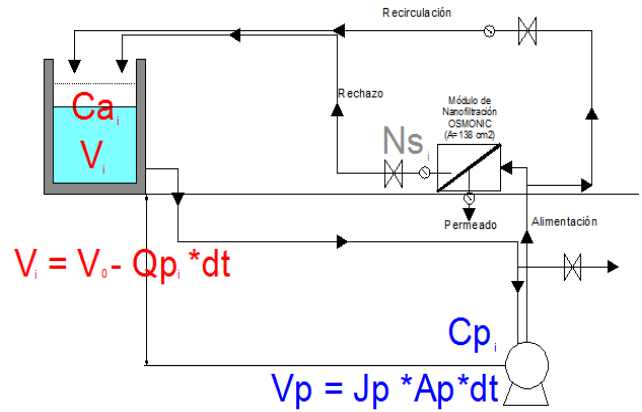


Figura 19. balance de masas, módulo de NF en el instante i

Y la cantidad adsorbida desde el instante 0 hasta el instante i-ésimo, está dada por:

Ecuación 25

La cantidad adsorbida por unidad de masa de la membrana, o por unidad de área es:

$$\text{--- (en g/g) } \quad \text{ó} \quad \text{--- (en g/m}^2\text{)} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde,

M_m : masa de la membrana seca, en gramos.

A_m : área de filtración de la membrana, en m^2 .

La concentración aproximada del compuesto que está en equilibrio con la fase adsorbida, definida como C_e , en mg/L es:

Ecuación 27

Donde,

C_{i-1} : concentración en el tanque de alimentación al final del intervalo i-1, en mg/L.

C_{pi} : concentración en el permeado al final del intervalo i, en mg/L.

Con estos valores se procede a desarrollar las isothermas de Freundlich y Langmuir, para condiciones super críticas.

3.6.3. Evaluación de la recuperación de flux

Para evaluar la irreversibilidad de la pérdida de flux en las membranas que experimentaron un flux crítico, se realizaron pruebas de ensuciamiento repetidas en tres ciclos de 6h de duración cada uno. Al finalizar cada ciclo de 6 h se procedió a evaluar el flux normalizado de permeado (J/J_0), es decir, la relación entre el flux medido y el flux inicial de la membrana. Luego, antes de iniciar el segundo ciclo se lavó la membrana y se procedió a filtrar agua limpia (agua destilada) durante una hora, para limpiar la membrana y recuperar permeabilidad. Este procedimiento se repitió al final del segundo ciclo y antes de iniciar el tercero (Figura 20). Finalmente, luego del último ciclo de evaluó el flux normalizado y el volumen de agua producido durante este tiempo. Se realizó este procedimiento para condiciones críticas y condiciones sub críticas.

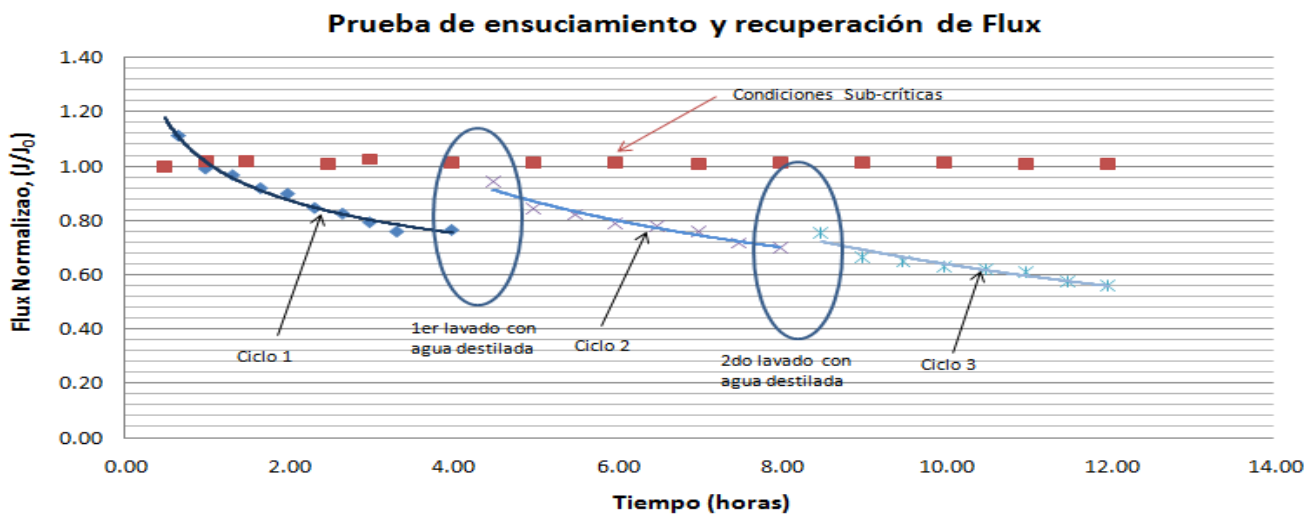


Figura 20. Ensuciamiento y recuperación de flux

3.6.4. Micrografías de las membranas utilizadas

Se realizó el procedimiento indicado en el punto 3.4.2., para evaluar el ensuciamiento en las membranas utilizadas en condiciones sub críticas y supercríticas.

3.6.5. Evaluación cualitativa de los componentes adsorbidos en la membrana

Para evaluar cualitativamente los compuestos presentes en la membrana luego de ser ensuciada se utilizó el mismo microscopio electrónico de barrido (SEM), mediante la técnica de microanálisis o *microscopía electrónica analítica de barrido*, pudiendo analizar la microestructura de la muestra con su composición química hasta en regiones menores a 1mm, independientemente de los estados físicos y químicos del material en estudio. El tipo de detector de rayos X adaptado al microscopio SEM es un detector de estado sólido por dispersión de energía (EDS, del inglés “*Energy Dispersive Spectroscopy*”) que utiliza un dispositivo semiconductor mantenido en alto vacío y a temperatura de nitrógeno líquido (Alonso-Vante, 2002).

La técnica EDS separa los rayos X característicos producidos por la interacción haz electrónico – muestra, de acuerdo a su energía, mediante el uso de un detector cristalino estado sólido de Sílice (Si). Cuando un rayo X proveniente de la muestra es recibido por el detector, sus electrones se excitan y absorben 3.8 eV de energía; así, varios electrones son excitados por un solo pulso de rayos X. Después de cada pulso, se produce una corriente proporcional a la energía del rayo X, la corriente es amplificada y luego almacenada de acuerdo a su amplitud por un analizador multicanal. Después del conteo de un número suficiente de rayos X, la salida del multicanal constituye el espectro de rayos X generados por la muestra.

3.7. Selección de las membranas para utilizar en el proceso de potabilización del agua del manantial de Cerro Colorado.

Para seleccionar la mejor membrana para potabilizar el agua de Cerro Colorado, se procedió a la caracterización de los permeados obtenidos en condiciones subcríticas en función de parámetros convencionales de interés y también de cinco contaminantes emergentes seleccionados. Los parámetros convencionales evaluados son los mismos que se caracterizaron en el agua de Cerro Colorado antes del proceso de nanofiltración, y que se detallan en la Tabla 7, en el inciso 6.2. Se determinaron los contaminantes emergentes por triplicado en tres muestreos, antes y después de la filtración con dos de las membranas seleccionadas, para esto se utilizó un cromatógrafo de gases HP 6890N acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973N. Los contaminantes determinados se seleccionaron en base a trabajos anteriores (Gibson *et al.*, 2007; Silva, 2008) que demuestran su presencia en el agua del manantial, estos compuestos fueron fármacos y potenciales disruptores endocrinos: Bisfenol A, Butil Bentil Ftalato (BuBeP), Nonilfenoles y Triclosán (todos disruptores endocrinos) y Carbamazepina (fármaco ácido). Las concentraciones de estos contaminantes determinadas en la caracterización inicial del agua de Cerro Colorado (Tabla 10), son especialmente altas para el ftalato, sin embargo fue necesario fortificar el agua antes de pasarla por las membranas NF270 y TFC-SR3 a fin de que las concentraciones de los permeados no estuvieran por debajo de los límites de detección (Tabla 10). Para la determinación de contaminantes emergentes se utilizó el método propuesto por Gibson *et al.*, en 2007 (Anexo 11).

Finalmente, se procedió a seleccionar las membranas más eficientes en función del volumen de permeado, condiciones de operación y de las eficiencias de remoción de contaminantes para el tratamiento del agua del manantial de Cerro Colorado, operando con condiciones sub críticas.

Tabla 10: Concentraciones de contaminantes emergentes en el agua de Cerro Colorado antes y después de la fortificación

Parámetros	Cerro Colorado (inicial)	Cerro Colorado (fortificada)	Cerro Colorado (reportado por Gibson <i>et al.</i>, 2007)
4-nonilfenoles (ngL ⁻¹)	16	1502 ± 54.7	8
Triclosán (ngL ⁻¹)	8.9	59.2 ± 0.98	0.76
Bisfenol A(ngL ⁻¹)	1.08	73 ± 7.9	2.1
Butilbencil ftalato (mgL ⁻¹)	16.7	171 ± 2.9	4.5
Carbamazepina (ngL ⁻¹)	nd.	287 ± 57.2	nr.

nd.: no detectable

nr.: no reportado

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Caracterización del agua del manantial de Cerro Colorado

Los resultados obtenidos de las caracterizaciones del agua indican que en general ésta es de buena calidad. Sin embargo, una dureza total superior a 300 mg/L de CaCO₃ está considerada como “agua dura” (Hammer y Hammer, 2008). La Organización Mundial de la Salud establece un mínimo de 100 mg/L para prevenir problemas de salud de los consumidores y hasta 200 mg/L como máximo para evitar incrustaciones en los sistemas de distribución. Los resultados de la caracterización (Tabla 11), corresponden al promedio de seis muestreos realizados desde el mes de noviembre de 2009 hasta marzo de 2010.

Tabla 11. Resultados caracterización físico-química agua de Cerro Colorado

Parámetros	Cerro Colorado (promedio de seis muestreos)	US EPA, 2002	WHO, 2004	México NOM-127- SSA1-1994
AUV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.058 ± 0.001	nr.	nr.	nr.
COT (mgL ⁻¹)	2.6 ± 0.1	nr.	nr.	nr.
COD (mgL ⁻¹)	1.9 ± 0.2	nr.	nr.	nr.
SDT (mgL ⁻¹)	1128 ± 43	500	600 - 1000	1000
Conductividad(mScm ⁻¹)	1754 ± 45	nr.	nr.	nr.
Turbiedad (NTU)	0.71 ± 0.05	0.3	< 5	5.0
pH	7.7 ± 0.5	6.5 - 8.5	6.5 - 8.0	6.5 - 8.5
Alcalinidad (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	537 ± 5.8	nr.	nr.	nr.
Dureza Total (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	401 ± 4.6	nr.	100 - 200	500
Dureza de Ca ²⁺ (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	275 ± 7.6	nr.	nr.	nr.

nr.: No reportado

Para un proceso de NF, está demostrado que la interacción de los iones multivalentes causantes de la dureza (principalmente, Ca²⁺ y Mg²⁺) con la materia orgánica natural presente en el agua (medida como Carbón Orgánico Total o Disuelto), es una de las principales causas de ensuciamiento de una membrana (Siedel y Elimelech, 2002; Kilduff, 2004; Jarusutthirak *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009). Dicha interacción resulta en una capa de ensuciamiento sobre la

superficie de la membrana, compacta y altamente resistente, que lleva a la pérdida gradual de flux de permeado (Siedel y Elimelech, 2002).

En el caso del agua del manantial de Cerro Colorado, si bien la materia orgánica natural (medida como COT) no resultó alta como para considerar que puede taponar la membrana ($SUVA_{254} < 4 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$) (Amy, 2008), su interacción con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} puede ser la principal causa de pérdida de flux (Jarusutthirak *et al.*, 2007), así como ser causa de ensuciamiento por adsorción. Un parámetro relacionado con las características de la materia orgánica presente en el agua de alimentación, es la absorbancia ultravioleta específica SUVA, utilizada en la predicción del ensuciamiento (Ecuación 28).

$$\text{—————} (\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}) \quad \text{Ecuación 28}$$

Debido a que es más usual determinar el carbón orgánico total del agua que el disuelto, la SUVA se puede determinar utilizando ambos valores.

Para el caso del agua de Cerro Colorado, el valor de SUVA calculado es $0.03 \text{ L. mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ lo que equivale a $3.3 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$. De acuerdo a la EPA (2003), valores de SUVA superiores a $4 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ representan una dificultad para el tratamiento del agua y se sugiere un pretratamiento para evitar el ensuciamiento y para poder trabajar con fluxes superiores, es decir, incrementando el valor del flux crítico. La evaluación de este parámetro permite suponer que no habría mayor problema en el tratamiento del agua de Cerro Colorado y que no sería necesario un pretratamiento.

De acuerdo con la EPA (2003), las membranas pueden trabajar con valores de turbiedad inferiores a 1 UTN, debido a que los módulos no están diseñados para trabajar con una carga alta de sólidos en suspensión. La turbiedad de Cerro Colorado, menor a 1 UTN permite descartar también problemas debido a la presencia de material particulado.

Por otra parte, en experimentos de ensuciamiento realizados con membranas de NF (Schäfer, 2001) se puede observar que para soluciones sintéticas con contenido similar de materia orgánica y de calcio, el ensuciamiento es irreversible solo cuando la presión excede las

condiciones críticas. Shaalan (2002) ha desarrollado modelos empíricos de predicción de ensuciamiento y rechazo considerando las características físico-químicas del agua de alimentación, las condiciones de operación del sistema, el tiempo de filtración y el peso molecular de corte de la membrana.

4.1.1. Potencial de ensuciamiento del agua

Índice de Densidad Salina: El valor calculado para el agua de Cerro Colorado es $SDI_{15} = 5.8$ en tres pruebas realizadas, es superior al recomendado por los fabricantes de las membranas utilizadas y al recomendado por Taylor y Jacobs (1998).

Índice Modificado de Ensuciamiento: Con los datos de gasto y volumen acumulado registrados por el equipo, se pudo construir la curva de MFI para el agua de Cerro Colorado (Anexo 3). En la zona de filtración de torta, la pendiente de la curva $1/Q$ vs V , está dada por la ecuación 29:

$$1/Q = 27.942 + 2.92*V \quad \text{Ecuación 29}$$

Dónde,

$$MFI = 2.92 \text{ s/L}^2$$

El valor de MFI calculado está dentro del rango considerado como aceptable para un proceso de NF (0 a 10 s/L^2), sin embargo, al realizar la curva de MFI (Anexo 3) se pudo observar que la transición de la zona de filtración de torta a la zona de rotura es demasiado rápida (aproximadamente en dos minutos), lo cual se interpreta como una final muy rápido del ciclo productivo o de filtración efectiva. El valor de SDI calculado excede al recomendado para un proceso de nanofiltración (Tabla 8).

Considerando que los índices mencionados suelen subestimar el ensuciamiento o pérdida de flux del proceso, se establece que es posible que el agua de Cerro Colorado ocasione problemas de ensuciamiento en la superficie de una membrana de NF.

4.2. Caracterización de las membranas sin utilizar

4.2.1. Permeabilidad hidráulica de las membranas

Los resultados de las pruebas de permeabilidad para las cinco membranas estudiadas (Tabla 12) presentan diferencias con los reportados en la bibliografía revisada. Para el caso particular de la membrana 302986 de Thomapor, no se han encontrado datos al respecto (Figura 21). En el caso de la membrana NF-270, de Dow-Filmtec, pese a estar ampliamente documentadas en diversas investigaciones, hay variación en todos los valores reportados de permeabilidad con “agua pura”. Por ejemplo, Bes-Piá *et al.*, (2010) reportan un valor de permeabilidad para esta membrana de $8.81 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ con agua destilada, que es casi la mitad del valor determinado experimentalmente en esta investigación ($17.27 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$) (Figura 22), Nghiem y Schäfer (2005) reportan un valor más cercano, de $13.5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Schröder *et al.* (2005) en contraste, mencionan un valor de fábrica para esta membrana más cercano al determinado ($15.6 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$).

Para la membrana NF-90, los datos de permeabilidad con agua pura reportados en la literatura, varían en un rango de 2 a $12 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. El valor reportado por Xu *et al.* (2006) ($10.4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$) es el más cercano al determinado en este estudio ($12.4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$), sin embargo tampoco detallan las condiciones del experimento.

En el caso de la membrana ESNA1-LF, el valor determinado experimentalmente, $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ difiere del reportado por Cho *et al.* (2005) y Bes-Piá *et al.* (2010). En este caso, se puede asumir que el proceso de preservación de la membrana que se usó no ha sido el adecuado y esta ha sufrido daño mecánico en su estructura ya que los porcentajes de remoción también se alejan de los reportados en otros estudios. Se pudo observar también que los valores de permeabilidad variaron significativamente en varios ensayos realizados por triplicado en diferentes períodos de tiempo (Figura 24).

La permeabilidad calculada para la membrana TFC-SR3 ($4.4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$), se acerca al promedio de los valores reportados en otros estudios (Kentish *et al.*, 2009; Zazouli *et al.*, 2009) (Figura 25).

Tabla 12. Permeabilidades hidráulicas calculadas para las membranas estudiadas ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$)

Membrana	Promedio	Desv. Estándar
302986	2.9	0.1247
NF-270	17.27	0.3557
NF-90	12.39	0.6281
TFC-SR3	4.4	0.4062
ESNA1-LF	29.6	3.746

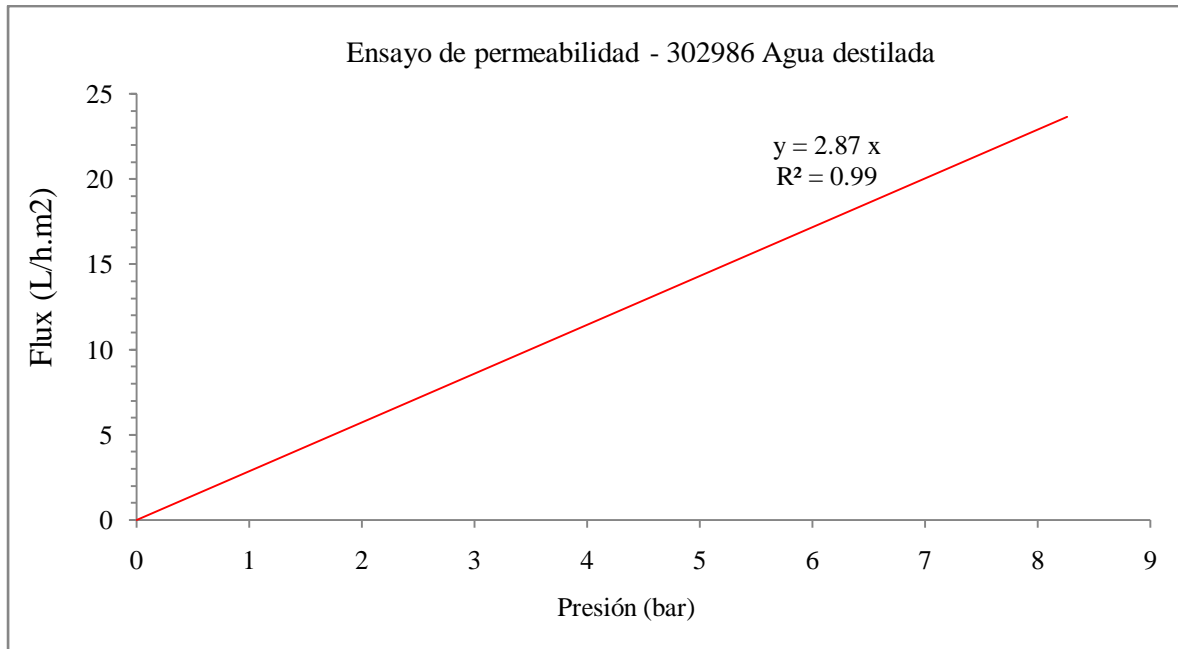


Figura 21. Permeabilidad membrana 302986 (Thomapor) con agua destilada

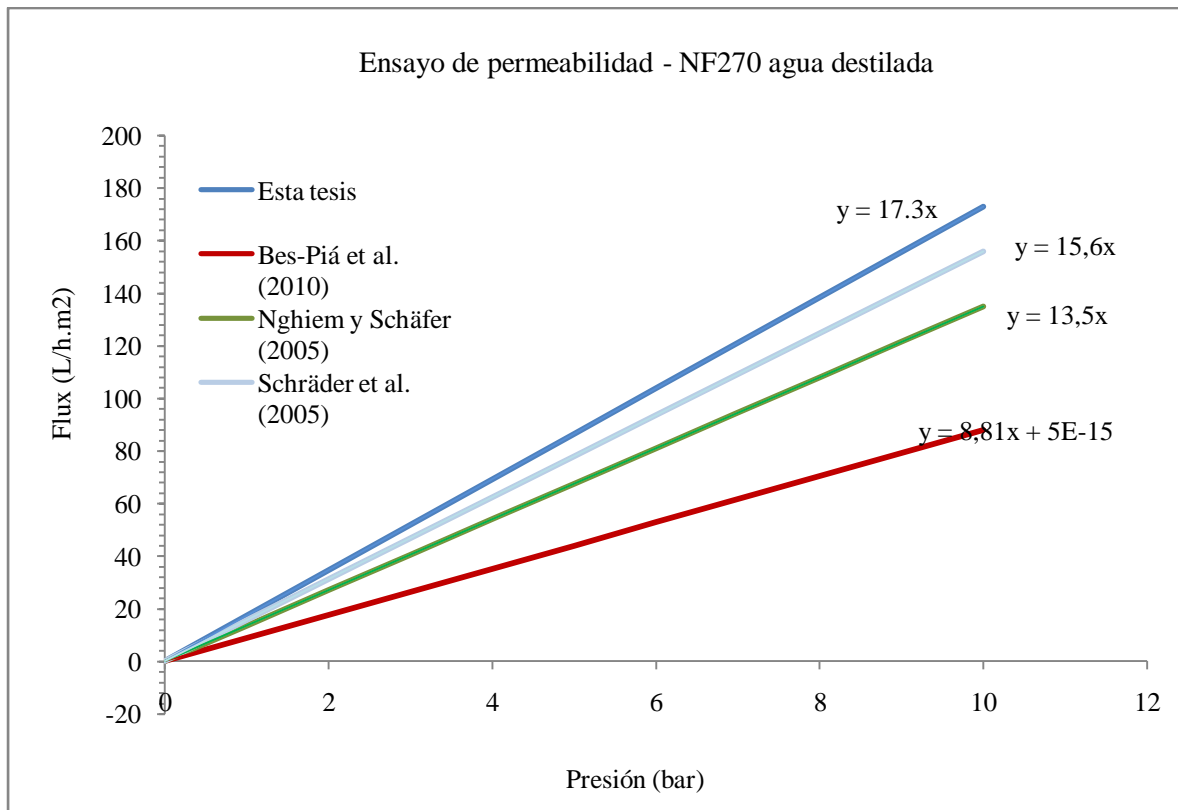


Figura 22. Permeabilidad membrana NF270 (Dow-Filmtec) con agua destilada

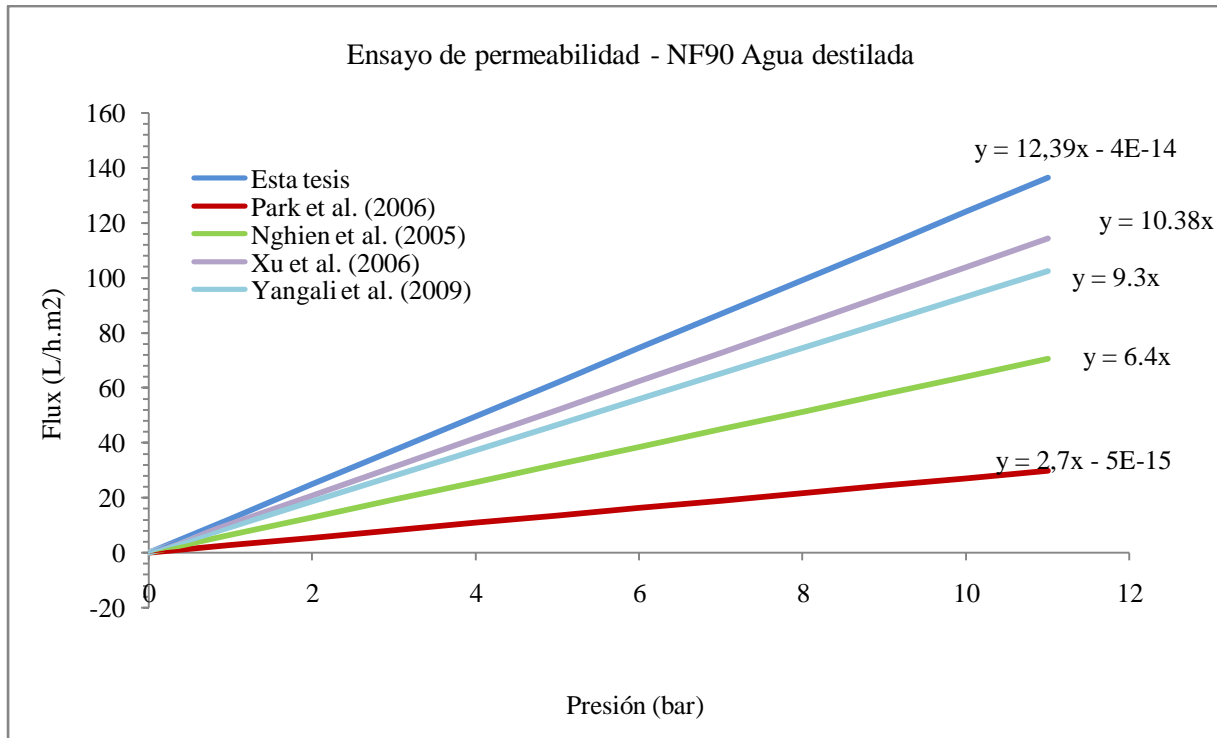


Figura 23. Permeabilidad membrana NF90 (Dow-Filmtec) con agua destilada

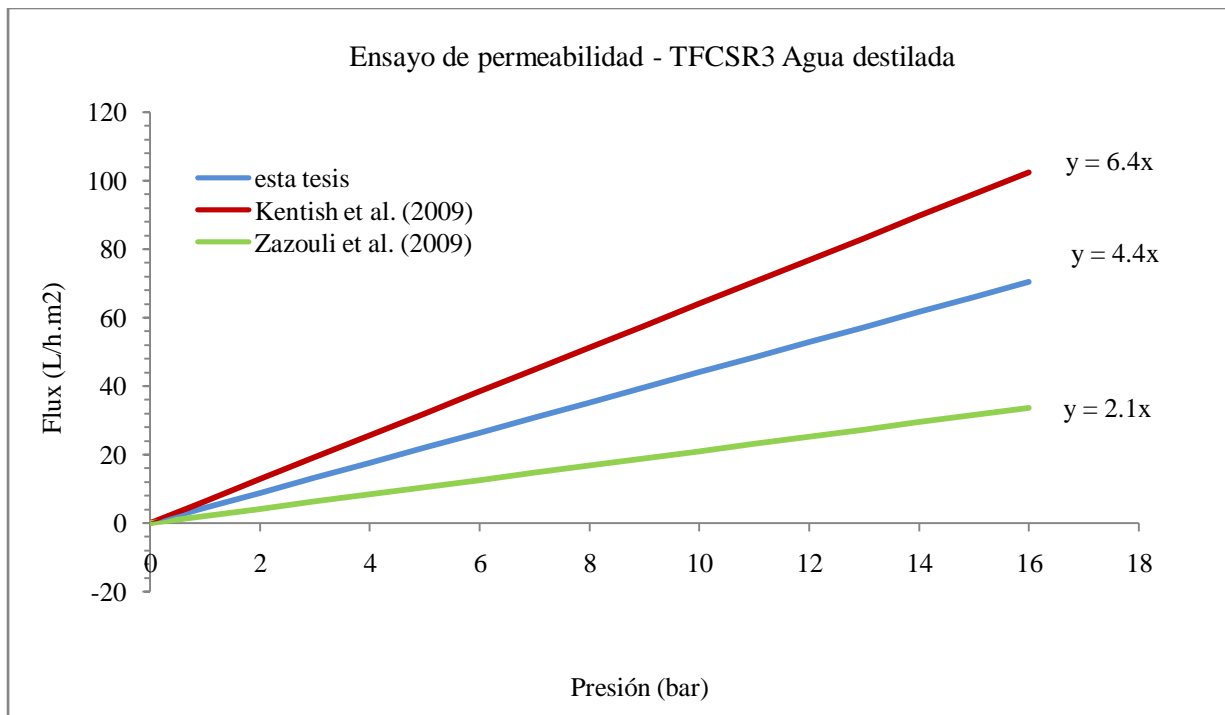


Figura 24. Permeabilidad membrana TFC-SR3 (KOCH) con agua destilada

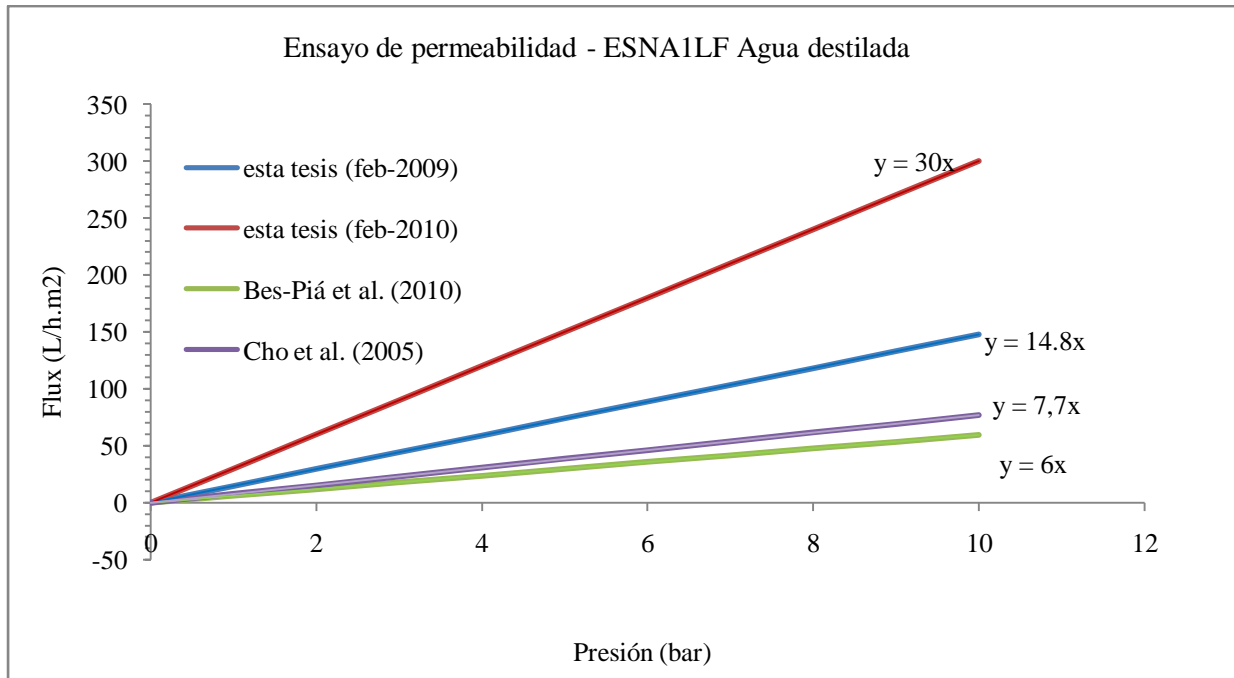


Figura 25. Permeabilidad membrana ESNA1-LF (Hydranautic) con agua destilada

4.2.2. Micrografías de las membranas limpias

Se tomaron micrografías electrónicas de barrido de las membranas NF90 y TFC-SR3 (Figura 26 y 27) antes de utilizar, además se presentan las micrografías de las membranas NF270, 302986 y ESNA1-LF realizadas por Aguilar (2009) (Figura 28 a 30).

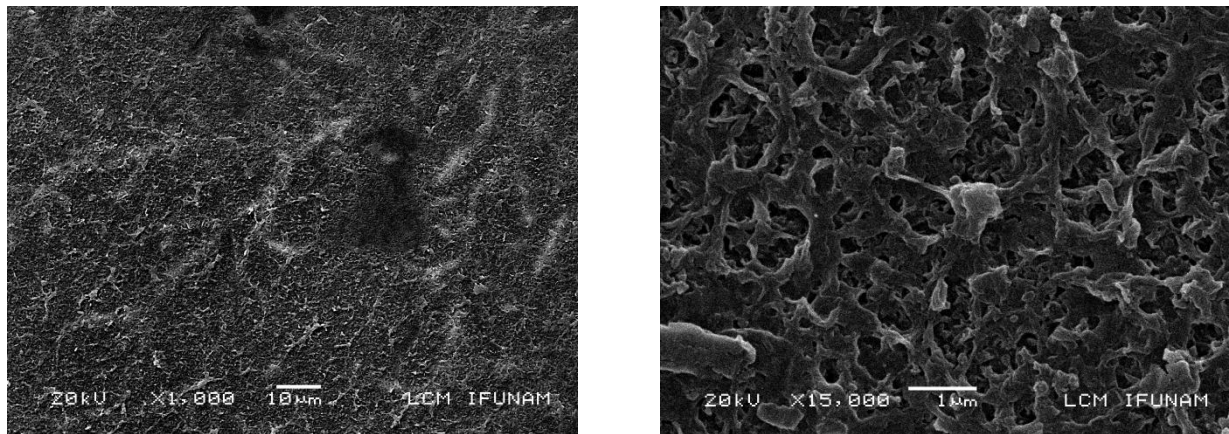
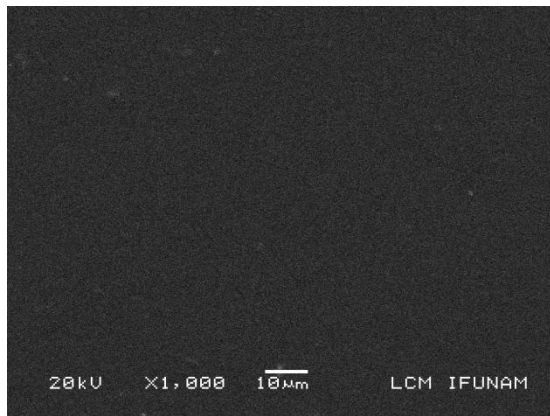
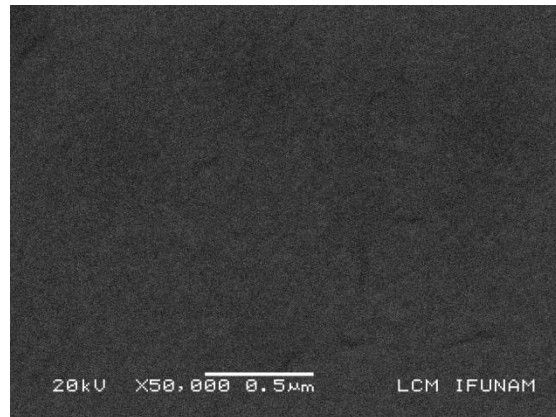


Figura 26. Imagen SEM, Membrana NF90 sin utilizar. a) 1000 x; b) 15000 x



(a)



(b)

Figura 27. Imagen SEM, Membrana TFC-SR3 sin utilizar. a) 1000 x; b) 50000 x

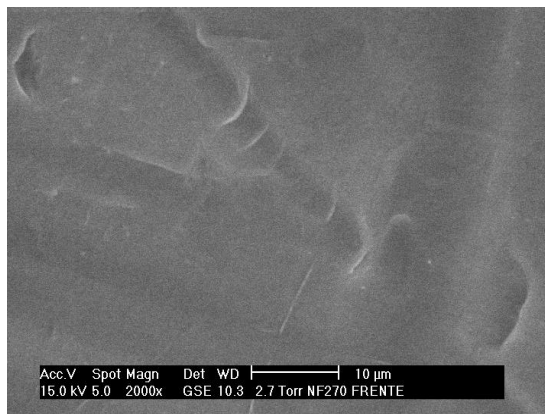


Figura 28. Imagen SEM, Membrana NF270 sin utilizar, 2000 x

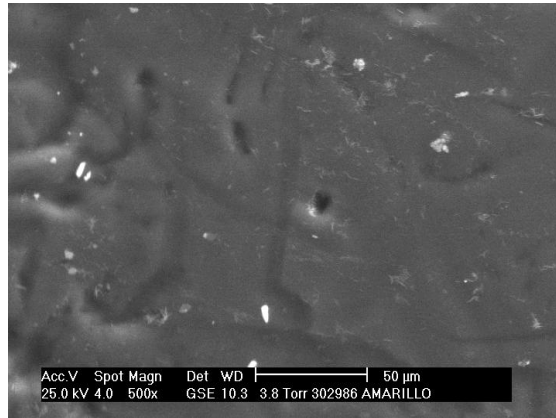


Figura 29. Imagen SEM, Membrana 302986 sin utilizar, 500 x

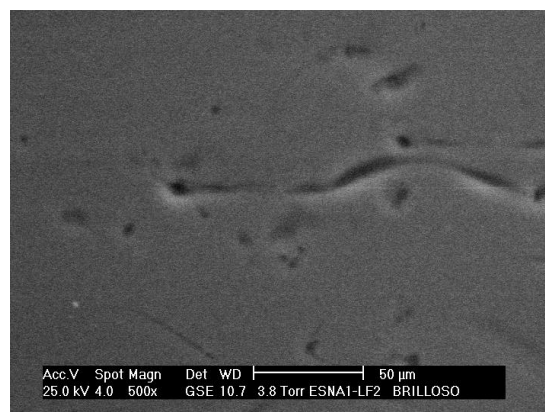


Figura 30. Imagen SEM, Membrana ESNA1-LF sin utilizar, 500 x

Para la membrana NF90 la estructura de la membrana se observa ya a una magnificación de 15000 x, mientras que para la membrana TFC-SR3 a 50000 x la estructura no se aprecia aún. Puede asumirse que al ser la TFC-SR3 una membrana de permeado lento, el tamaño de poros es menor al de la NF90, y por esa razón no se aprecia su estructura con estas magnificaciones.

4.2.3. Medición del ángulo de contacto de las membranas limpias

Se realizaron 5 mediciones en 3 diferentes muestras de cada una de las membranas antes de ser utilizadas, con agua limpia y con agua de Cerro Colorado. Al-Amoudi *et al.* (2008) han utilizado el ángulo de contacto para las evaluaciones de la superficie de membranas de NF limpias y usadas encontrando alguna correlación entre este valor y el flux de permeado. Los resultados obtenidos en esta investigación (Tabla 13) sirven para estimar de manera cualitativa la hidrofobicidad de las membranas antes de ser utilizadas (Geens *et al.*, 2004), sin embargo para el caso de la membrana ESNA1-LF los resultados obtenidos no corresponden con lo observado experimentalmente ya que presentando el mayor ángulo de contacto (52 ± 2.5) presenta también el mayor flux de permeado (Figura 30). Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron de acuerdo al método seguido por Al-Amoudi *et al.* (2008).

Si bien, se cumple para las otras membranas la premisa de que a mayor ángulo de contacto menor permeabilidad, no se pudo establecer una correlación directa entre ángulo de contacto y permeabilidad. Al respecto Schäfer (2001) en sus investigaciones recomienda tener cuidado con los resultados de ángulo de contacto ya que las mediciones se ven afectadas generalmente al no ser uniforme la rugosidad de la superficie de la membrana.

Bouchard *et al.* (1997) también han obtenido resultados diferentes en mediciones realizadas a las mismas membranas, demostrando que los ángulos de contacto medidos dependen de la hidratación de la membrana en almacenamiento, para membranas de poliamidas a diferencia de las membranas de acetato de celulosa. También influyen en la medición, la heterogeneidad de la superficie y la rugosidad.

La hidrofobicidad de la superficie de una membrana determina la adsorción que puede ocurrir, sin embargo Jucker y Clark (1994) encontraron que las membranas de ultrafiltración hidrofóbicas se convierten en hidrofílicas luego de la adsorción de sustancias húmicas; Combe *et al.* (1999) por otro lado encontraron que una mayor adsorción no estaba relacionada con la hidrofobicidad de la membrana pero si con la cantidad de sitios activos en la superficie de la misma. Elimelech *et al.* (2001) encontraron que ni el potencial zeta ni el ángulo de contacto de las membranas limpias estaban directamente relacionados con el ensuciamiento de la membrana.

Tabla 13. Resultados de la medición del ángulo de contacto de las membranas limpias con agua destilada y con agua del Manantial de Cerro Colorado

Membrana	Ángulo de Contacto (°)			
	Agua limpia (destilada)		Agua de Cerro Colorado	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
302986	35	3.4	30	5.5
NF-270	29	3.2	-	-
NF-90	29	2.0	42	2.2
TFC-SR3	37	1.0	33	1.5
ESNA1-LF	52	2.5	44	1.3

De lo anterior se concluye que la medición del ángulo de contacto no puede asociarse directamente con el flux de permeado de las membranas ya que la hidrofobicidad de su superficie no es el factor dominante al filtrar una solución, siendo mayor el efecto de la rugosidad de la superficie. En el caso del ángulo de contacto con agua de Cerro Colorado, los resultados tampoco permiten una predicción suficientemente aproximada del flux de permeado, ya que este será función del ensuciamiento que ocurra en el tiempo, e inclusive este no es uniforme en toda la membrana, siendo preferente la deposición en los valles de la superficie. Al respecto, Bacchin (2004) demostró que el flux crítico se alcanza cuando se produce ensuciamiento irreversible en zonas localizadas de una membrana, mas no en toda la superficie.

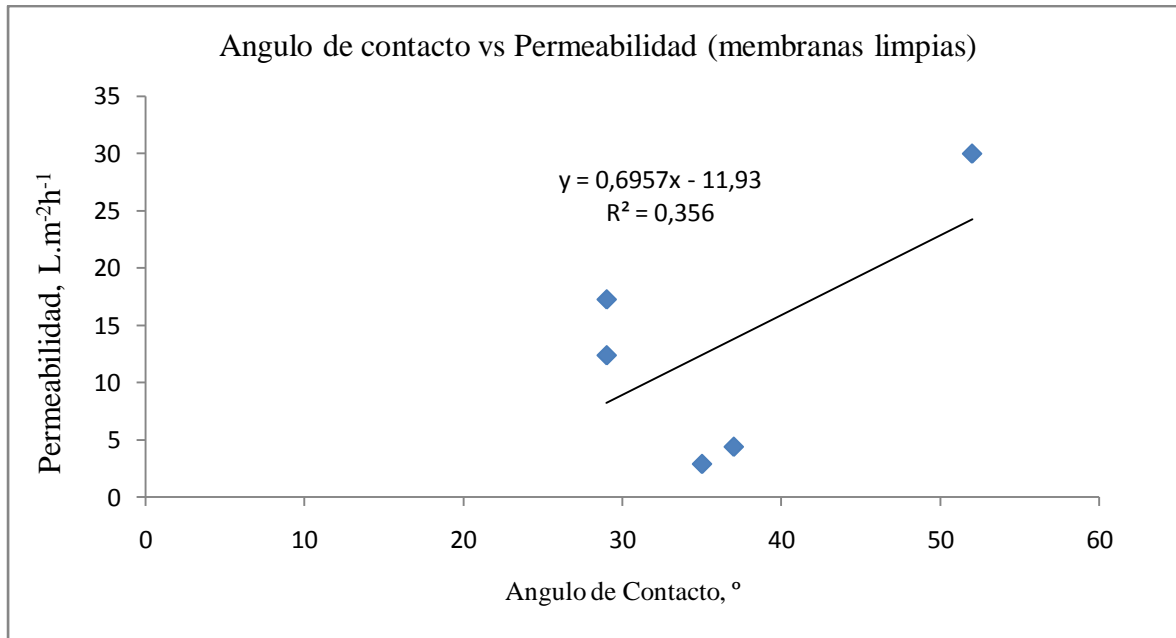


Figura 31. Angulo de Contacto vs Permeabilidad, con los valores obtenidos para las 5 membranas

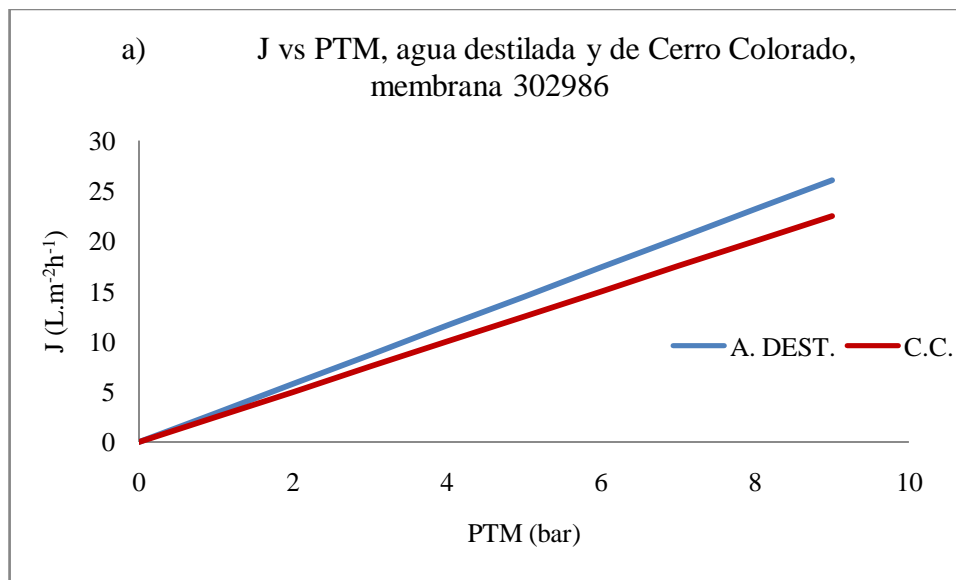
4.3. Permeabilidad de las membranas con agua del Manantial de Cerro Colorado

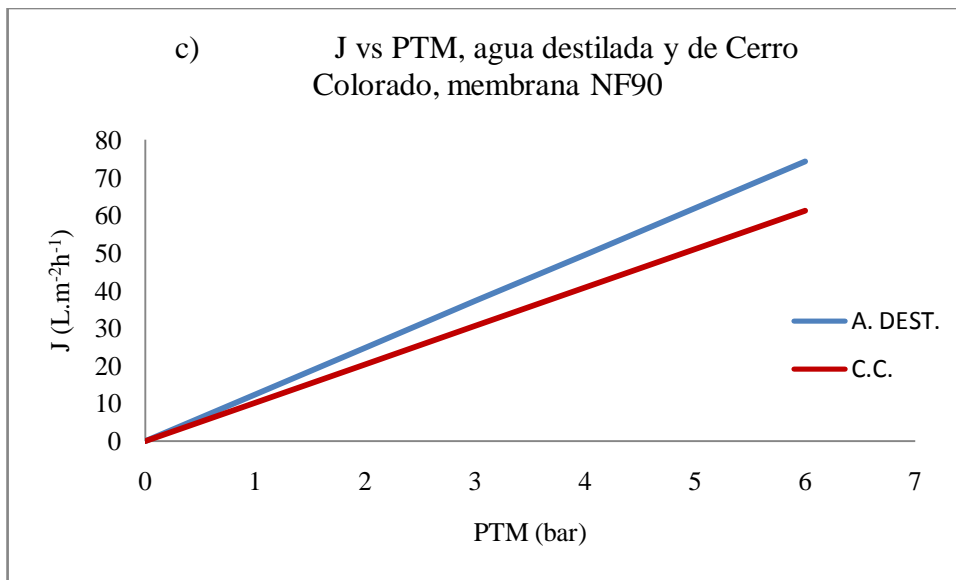
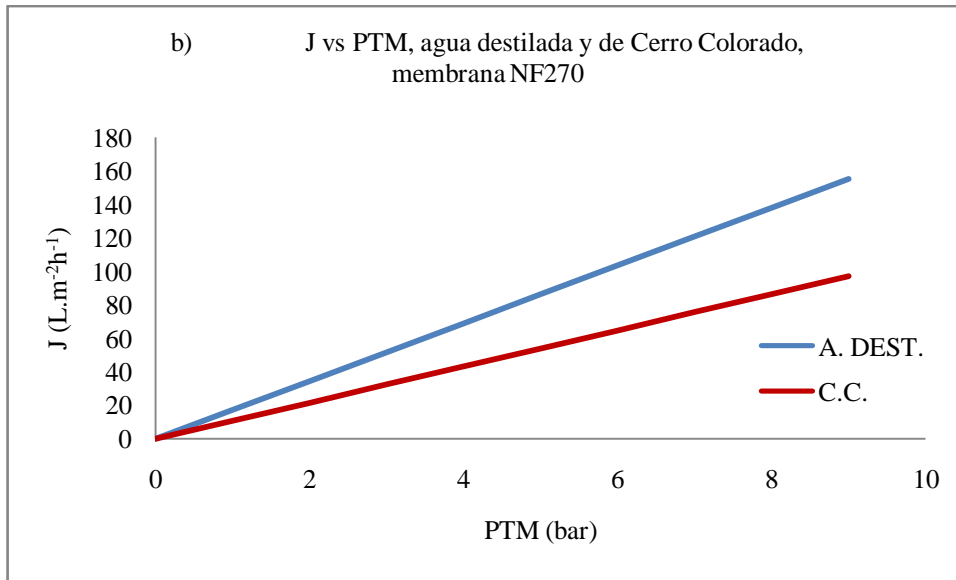
Para el caso de soluciones disueltas, como el caso del agua de Cerro Colorado, la relación flux (J) vs presión a través de las membranas (PTM) no representa la permeabilidad ya que ésta se mide sólo con agua “pura”. Cuando se filtra una solución a través de la membrana, la pendiente de la curva J vs PTM depende del valor de presión aplicada y en menor grado del tiempo de la prueba (variación del flux respecto al tiempo, a presión constante). Los resultados de la Tabla 14 para las membranas NF90, TFCSR3 y ESNA1-LF corresponden a la relación J vs PTM en el rango lineal de la curva.

Tabla 14. Resultados de J/PTM con agua del Manantial de Cerro Colorado ((Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹)

J/PTM con agua de Cerro Colorado						
Membrana	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Estd.	Promedio	Desv. Est.
302986	2.1	0.2	2.67	0.06	2.59	0.035
NF270	10.31	0.239	10.79	0.202	11.19	0.57
NF90	10.23	0.41	10.5	0.36	9.75	0.17
TFC-SR3	3.73	0.11	4.4	0.08	4.1	0.04
ESNA1-LF	16.35	0.72	16.44	0.04	-	-

Comparando los resultados de las Tablas 13 y 14, se interpreta que para las cinco membranas es posible predecir un flux crítico para el proceso de NF, de la forma definida por Field *et al.* (1995) como forma débil (Figura 10) refiriéndose a la diferencia entre la curva J vs PTM de una solución, con la curva del agua pura desde el mismo inicio de la filtración (Figura 32).





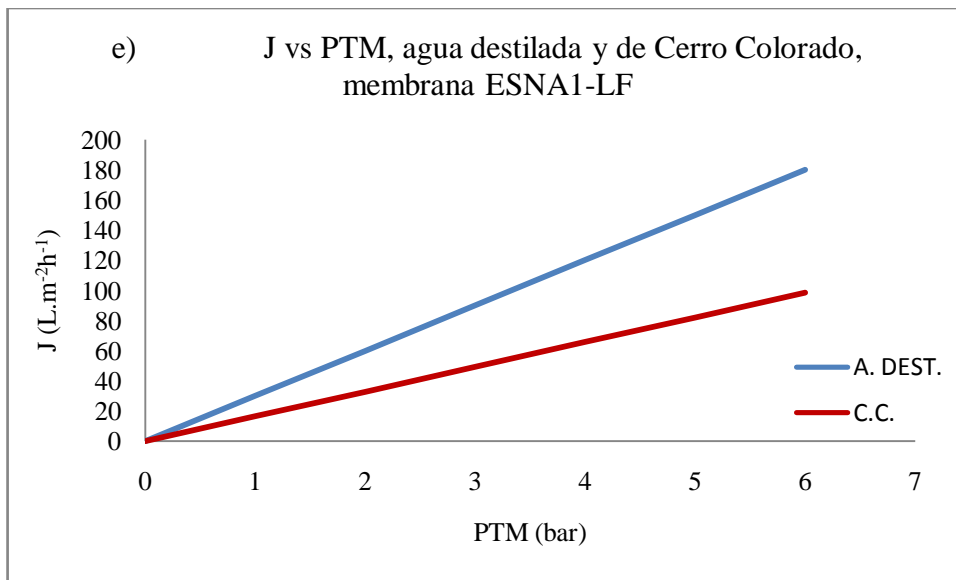
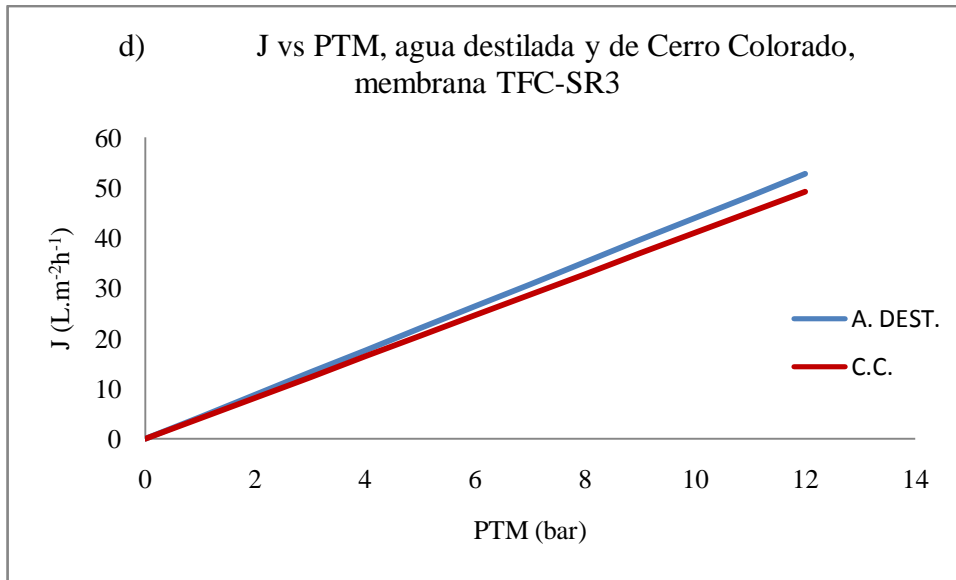


Figura 32. Variación de la curva J vs PTM, con agua destilada y agua de C.C. a) membrana 302986; b) membrana NF270; c) membrana NF90; d) membrana TFC-SR3; e) membrana ESNA1-LF.

4.4. Flux crítico

Los resultados obtenidos (Tabla 15) demuestran la ocurrencia de un flux crítico en la forma débil para tres de las cinco membranas estudiadas. Mänttari y Nyström (2000) demostraron que las características superficiales de la membrana (hidrofobicidad) no tienen incidencia en la determinación del flux crítico en membranas de NF. Sin embargo si la hidrofobicidad de una membrana está asociada con una mayor porosidad, esto podría traducirse en que esta membrana tuviera un flux crítico mayor, como es el caso de la membrana NF270 para la cual no se encontró un flux crítico en el rango de presiones evaluado (2 a 9.5 bar). Lo anterior concuerda con lo observado por Mondal y Wickramashinge (2008) quienes encontraron que esta membrana experimentaba una reducción de flux menor en comparación con la membrana NF90 en la filtración de agua con partículas suspendidas, atribuyéndose esto al mayor tamaño de poro y a una superficie más hidrofílica y menos rugosa. Contreras et al. (2009) también encontraron que el ensuciamiento de la membrana NF270 debido a la adsorción de materia orgánica sólo producía una reducción de flux al principio del proceso de nanofiltración, sin que se haya mantenido a lo largo de todo el proceso. En el caso de la membrana 302986, no se encontró mayor información proporcionada por el fabricante. Se determinó en laboratorio que ésta es la menos permeable de todas las membranas estudiadas. Pese a esto, su comportamiento en los experimentos realizados fue muy estable y sin experimentar pérdida de flux en las mismas condiciones en que se probaron las demás. Para el caso de la membrana TFC-SR3, inicialmente no se encontró un flux crítico en el mismo rango de presiones que para las restantes membranas, sin embargo, teniendo en cuenta la información proporcionada por el fabricante, se evaluó un rango diferente de presiones, dentro de lo que se considera típico de su aplicación (Tabla 9).

El método propuesto por Espinasse *et al.* (2002) permite descartar la concentración polarizada como causa de la reducción de flux, ya que al disminuir la presión a través de la membrana (PTM), esta desaparecería. Se puede determinar entonces que una reducción de flux en los incrementos positivos y negativos de presiones se debe al ensuciamiento irreversible de la membrana. Además en las gráficas de Flux vs PTM de cada membrana se puede observar que el cambio en la capacidad de permeado de la membrana es progresivo.

Los resultados permiten establecer que la membrana con mayor flux de agua tratada es la NF270 que además no presenta disminución de su flux en condiciones típicas de operación. Para las membranas NF90, TFC-SR3 y ESNA1-LF, el flux crítico está por debajo del flux de operación de la membrana NF270 (Tabla 15). Para la membrana 302986, pese a no detectarse un flux crítico en la operación, su permeado es muy bajo a presiones similares por lo que se descarta su utilización

Tabla 15. Resultados de las pruebas de filtración con agua de Cerro Colorado

Membrana	Flux Crítico ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Presión Crítica (kPa)	Rango presiones (kPa)	Flux de Operación seleccionado ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
NF90	68.51 ± 0.406	634 ± 14	270 - 930	< 69.5
NF270	nd	nd	250 - 830	87.8
ESNA1-LF	75.41 ± 2.25	4.50 ± 1.4	250 - 900	< 75.4
TFC-SR3	56.89 ± 2.79	1255 ± 7	250 - 1650	< 56.9
302986	nd	nd	250 - 900	22.4

nd.: no detectado

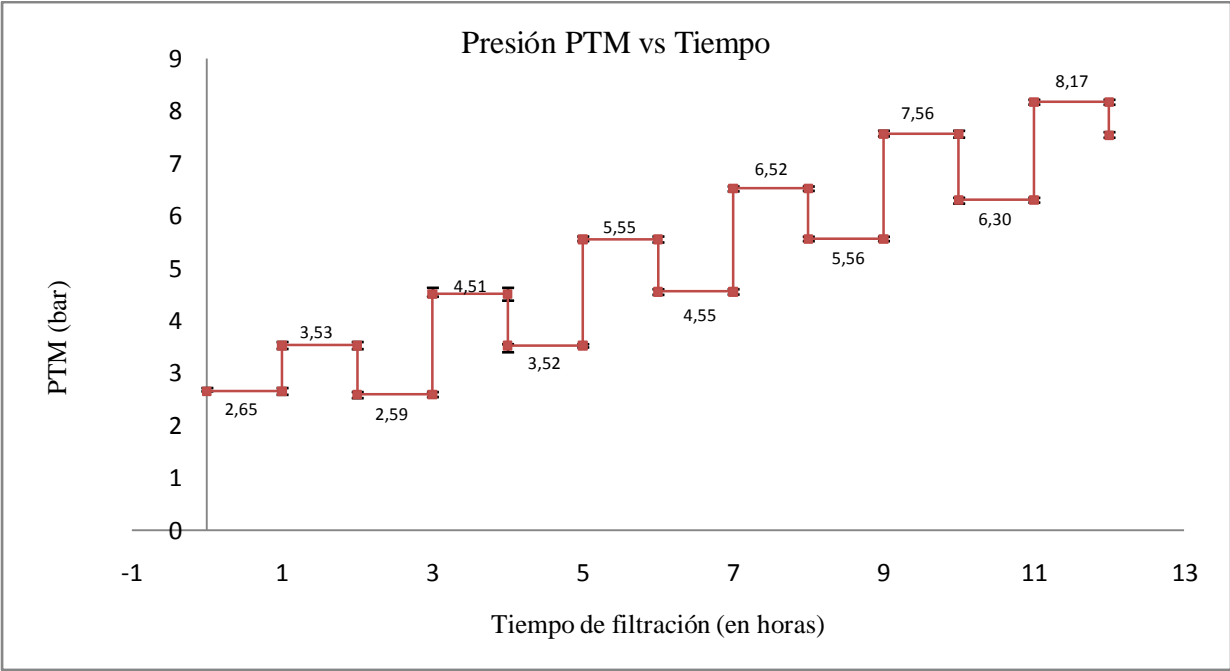
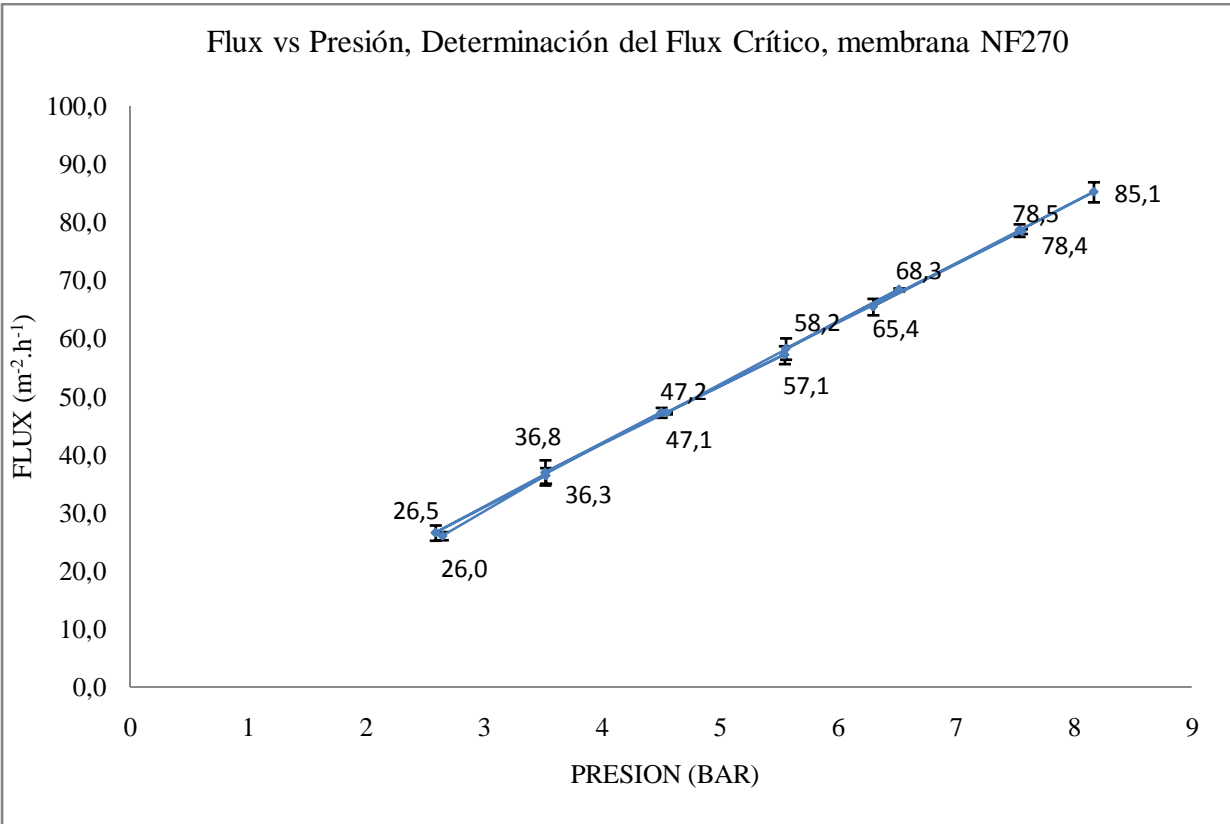


Figura 33. a) Curva Flux vs PTM, membrana NF270; b) ciclos de presión vs tiempo, membrana NF270

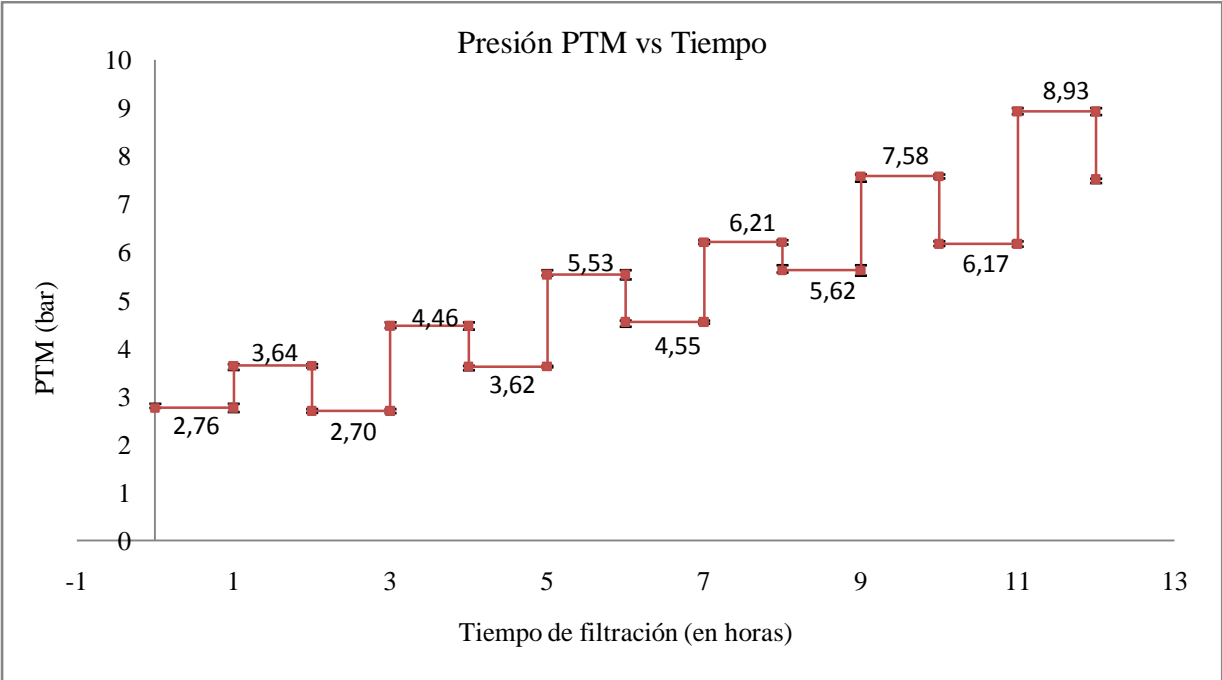
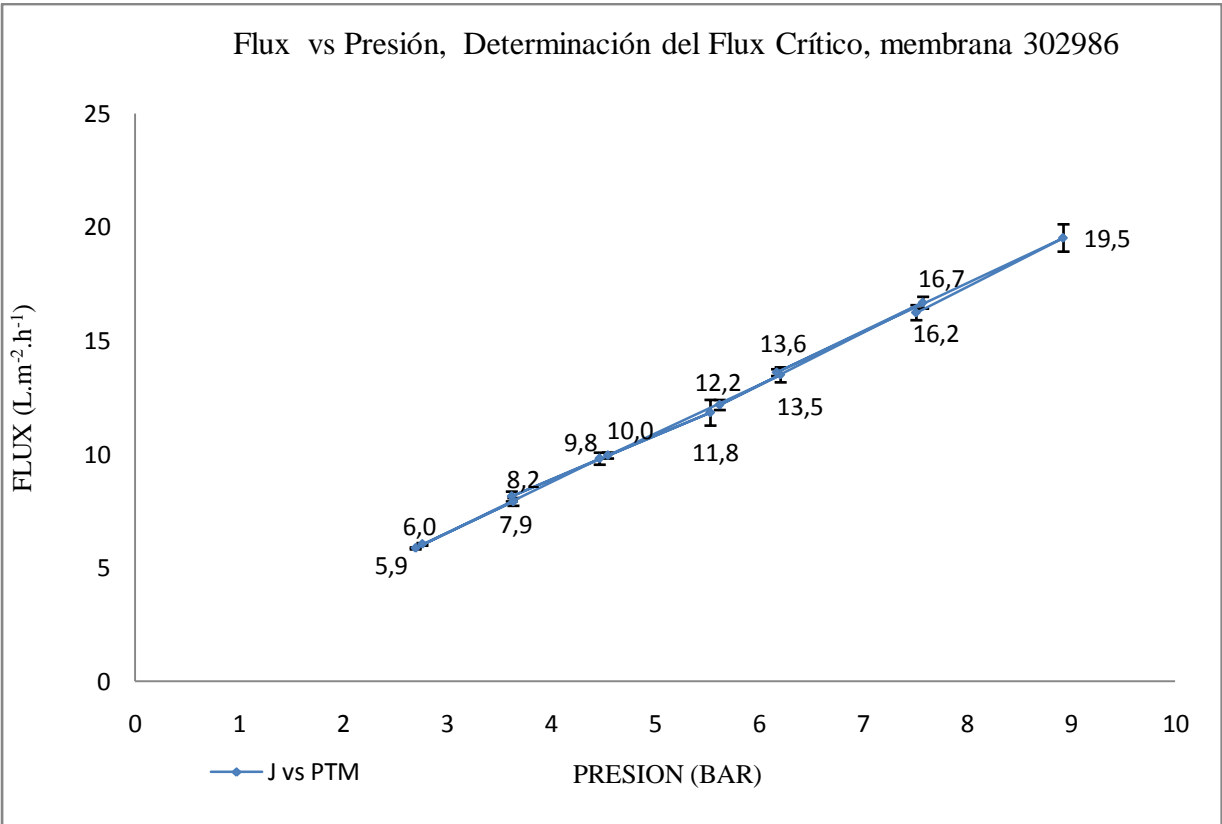


Figura 34. a) Curva Flux vs PTM, membrana 302986; b) ciclos de presión vs tiempo, membrana 302986

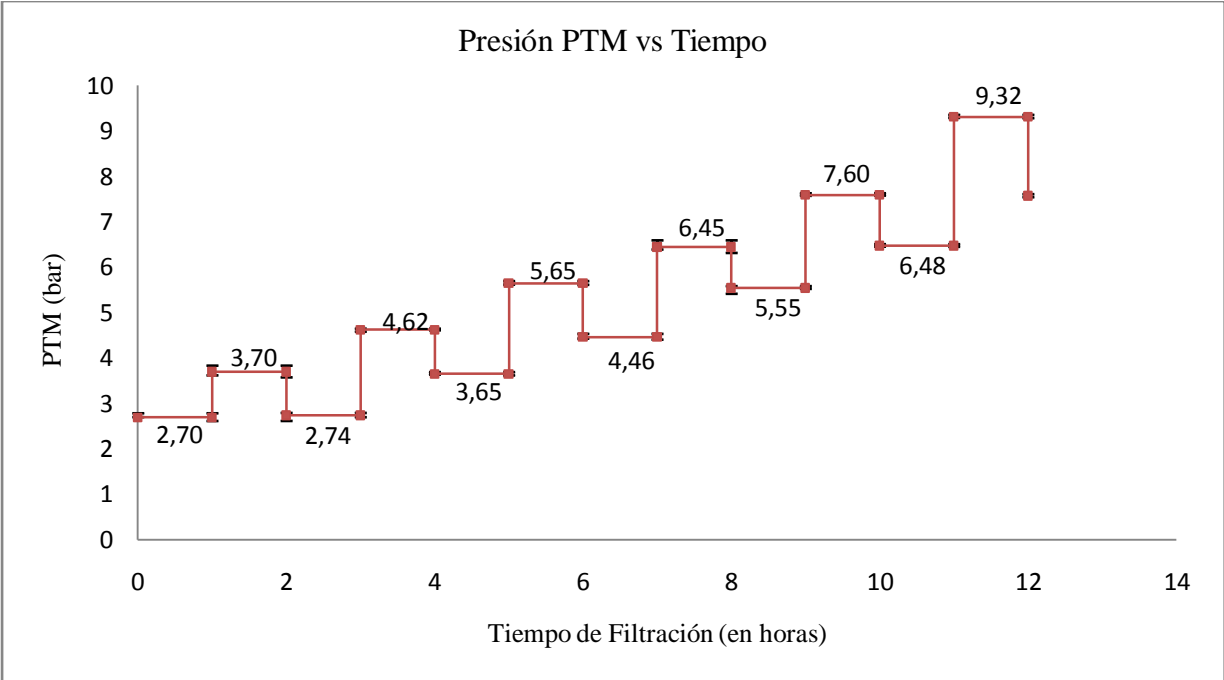
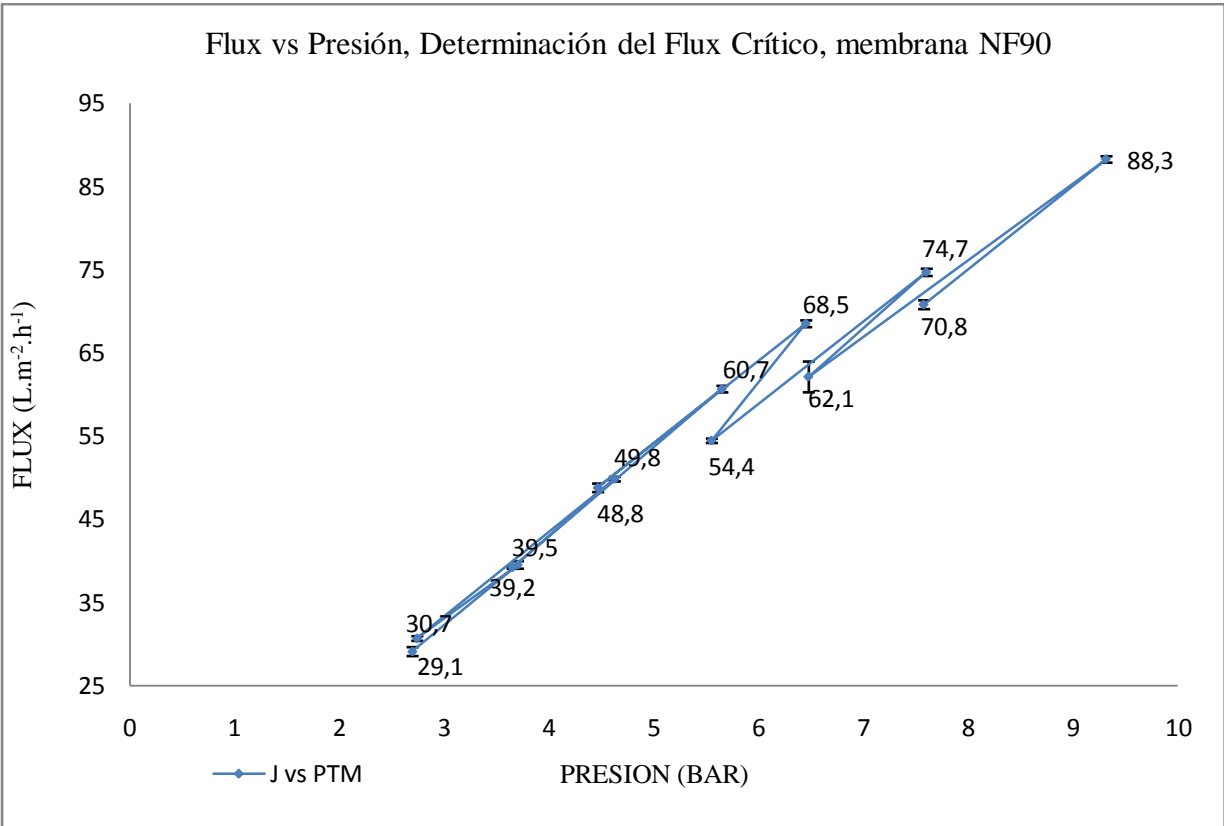


Figura 35. a) Curva Flux vs PTM, membrana NF90; b) ciclos de presión vs tiempo, membrana NF90

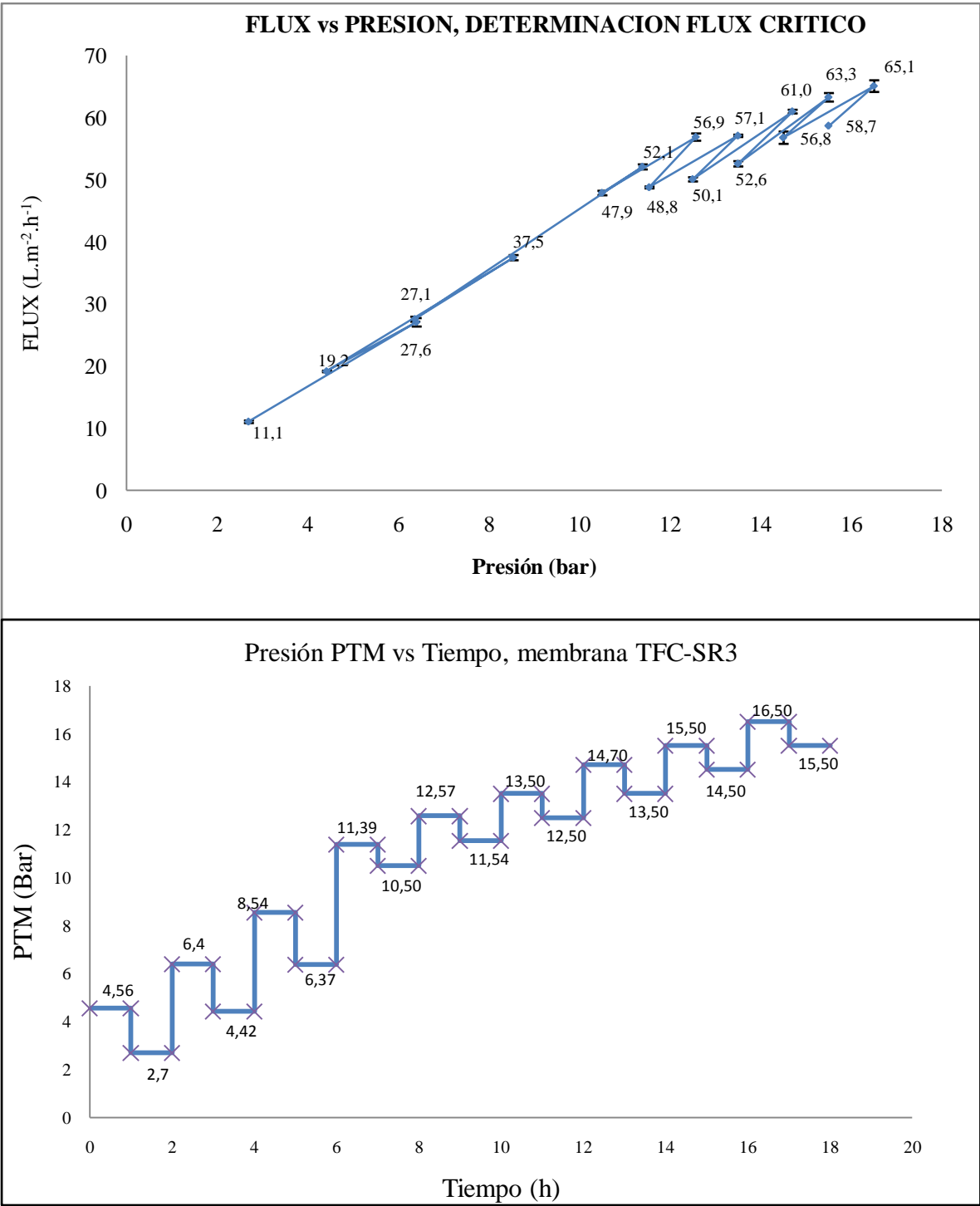


Figura 36. a) Curva Flux vs PTM, membrana TFC-SR3; b) ciclos de presión vs tiempo, membrana TFC-SR3

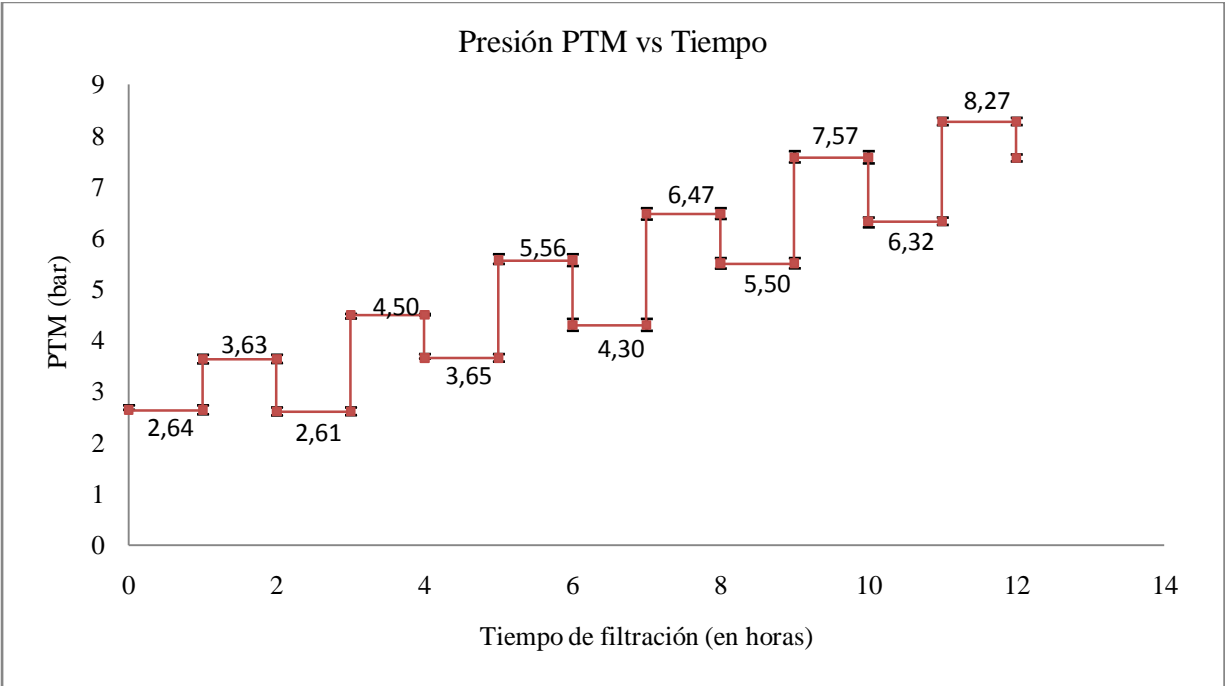
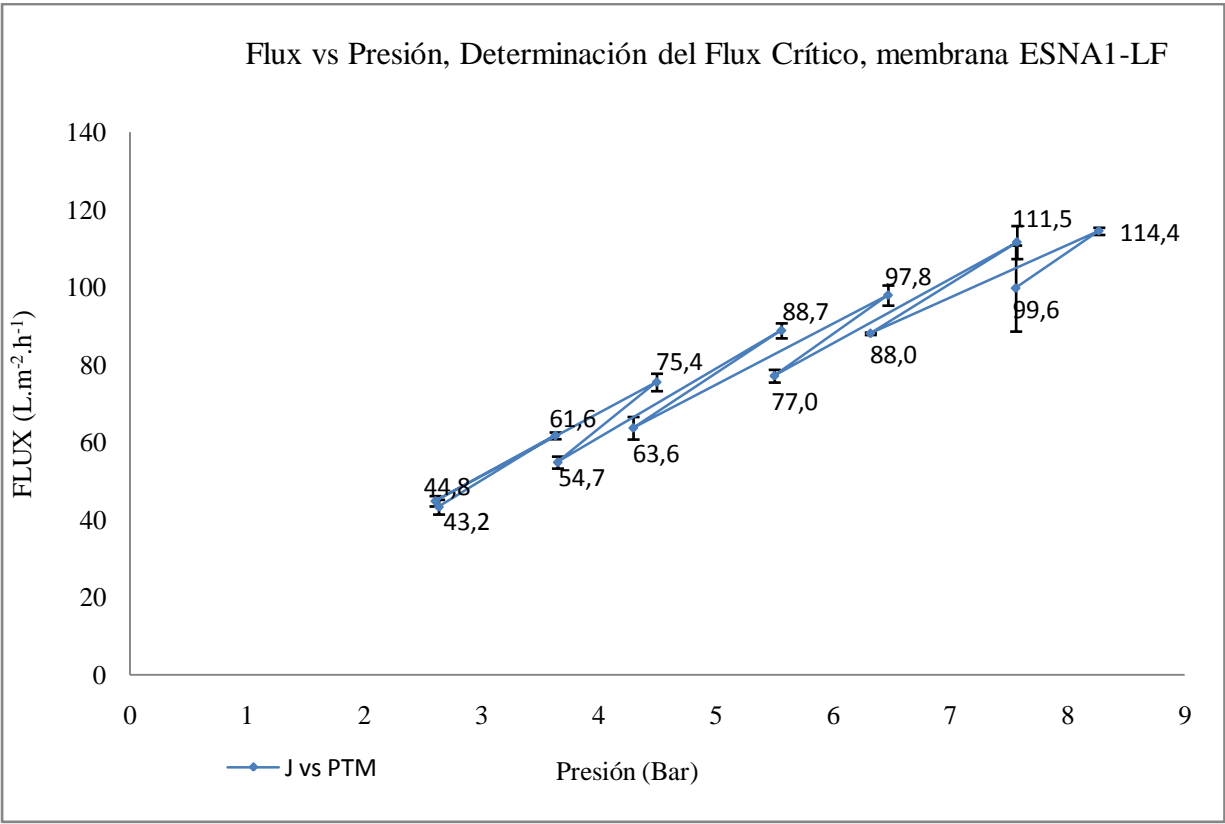


Figura 37. a) Curva Flux vs PTM, membrana ESNA1-LF; b) ciclos de presión vs tiempo, membrana ESNA1-LF

4.5. Evaluación del ensuciamiento

4.5.1. *Ensuciamiento en condiciones subcríticas y supercríticas*

Para las membranas NF90 y TFC-SR3 que experimentaron un flux crítico de operación, se realizaron pruebas de ensuciamiento a corto plazo (4.5 y 6 horas) operando sobre y bajo el flux crítico determinado. Para la membrana TFC-SR3 se filtró a 15.77 bar (presión supercrítica) y a 11.99 bar (presión subcrítica). En condiciones de operación subcrítica para esta membrana se observa que prácticamente no hay variación en el flux de permeado en el tiempo, siendo la operación casi constante lo cual concuerda con la hipótesis de que bajo el valor encontrado experimentalmente de flux crítico no existe ensuciamiento. En condiciones de operación supercrítica, la disminución de flux se produce gradualmente en lo que podría adaptarse a una curva exponencial como suponen los modelos empíricos, teniendo como frontera asintótica aproximadamente el valor determinado experimentalmente como flux crítico (Tabla 16). Los modelos propuestos por Shaalan (2002) y por Stoller y Chianese (2006), con adaptaciones, se ajustan a los datos experimentales medidos con un R^2 de 0.979 y 0.972 respectivamente y con errores medios cuadrados de 1.283 y 1.374, con intervalos de confianza del 95% (Ver Anexo 6). Se utilizó una adaptación del modelo de Stoller y Chianese (Ecuación 18) ya que éste no considera los cambios en la permeabilidad de la membrana que se producen a medida que la membrana se va colmatando, de esta manera el factor de flux, “m” pasó a ser una constante a determinar en el modelo. El ajuste de los datos experimentales a los modelos mencionados se realizó mediante el software Matlab, v2009b, obteniendo los parámetros de los modelos con la herramienta de ajuste de curvas “curve fitting”, la gráfica se realizó posteriormente en Excel. Las ecuaciones que gobiernan la disminución del flux de permeado con agua del manantial de Cerro Colorado para la membrana TFC-SR3 son:

Modelo adaptado de Shalaan:

Ecuación 30

Ecuación 31

Modelo adaptado de Stoller y Chianese:

Ecuación 32

Ecuación 33

Para la membrana NF90 se filtró a 8.00 bar (presión supercrítica) y a 6.0 bar (presión subcrítica). En condiciones de operación subcrítica para esta membrana se observan pequeñas variaciones en el flux de permeado en el tiempo, siendo la operación casi constante al final de las seis horas de la prueba, aparentemente en condiciones subcríticas si ocurre ensuciamiento en esta membranas, sin embargo éste no necesariamente es irreversible y puede deberse a la formación de la concentración del polarizado. En condiciones de operación supercrítica, la disminución de flux tiene como frontera asintótica aproximadamente el valor determinado experimentalmente como flux crítico (Tabla 16). Los modelos propuestos por Shaalan (2002) y por Stoller y Chianese (2006), ajustan a los datos experimentales medidos con un R^2 de 0.98 y 0.945, respectivamente y con errores medios cuadrados de 0.513 y 0.8288, en intervalos de confianza del 95% (Ver Anexo 6). Las ecuaciones que gobiernan la disminución del flux de permeado con agua del manantial de Cerro Colorado para la membrana NF90 son:

Modelo adaptado de Shalaan:

Ecuación 34

Ecuación 35

Modelo adaptado de Stoller y Chianese:

Ecuación 36

Ecuación 37

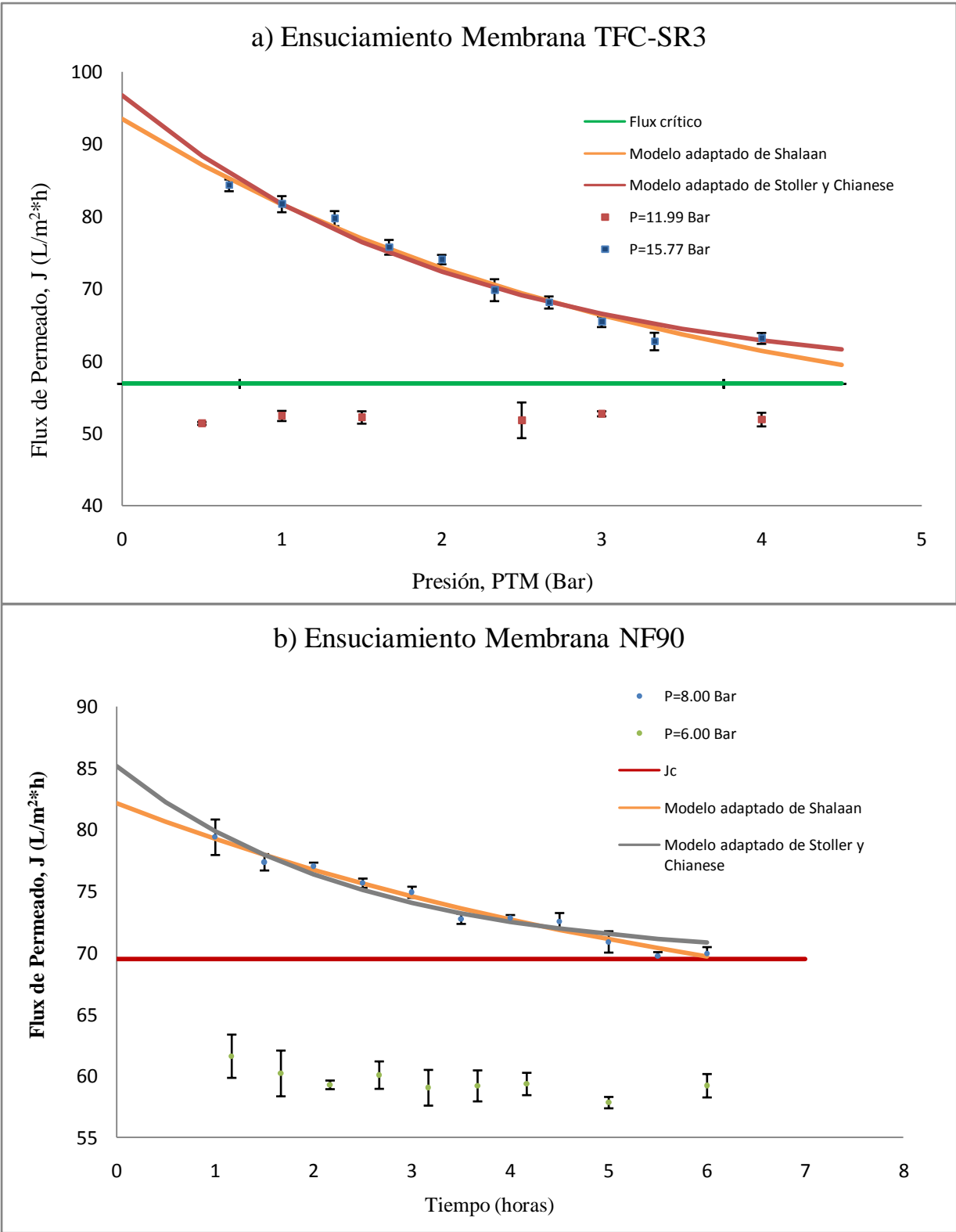


Figura 38. Ensuciamiento a corto plazo a) membrana TFC-SR3, b) membrana NF-90

4.5.2. Evaluación del proceso de adsorción

4.5.2.1. Materia orgánica natural (medida como Carbón Orgánico Disuelto)

Las concentraciones de carbón orgánico disuelto (mg/L) adsorbidas en cada membrana se ajustaron a los modelos de isothermas de Freundlich y de Langmuir, mediante modelos linealizados. Para el modelo de Langmuir se probaron dos linealizaciones, de acuerdo a lo recomendado en la bibliografía (Sawyer, 1994; Metcalf y Eddy, 2004). Los coeficientes de regresión (Tabla 16) muestran que el modelo que mejor describe la adsorción de materia orgánica natural (medida como COD) para la membrana NF90 (Figura 39 a) y para la TFC-SR3 (Figura 39 b) es el de Freundlich. Se ajustan los datos a este modelo, con coeficientes de regresión alto para la membrana TFC-SR y menor para la NF90 (Tabla 16).

Tabla 16. Coeficientes de regresión de los ajustes de los modelos lineales empleados para COD (mg/L)

Membrana	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
NF90	0.766	0.539	0.643
TFC-SR3	0.970	0.925	0.961

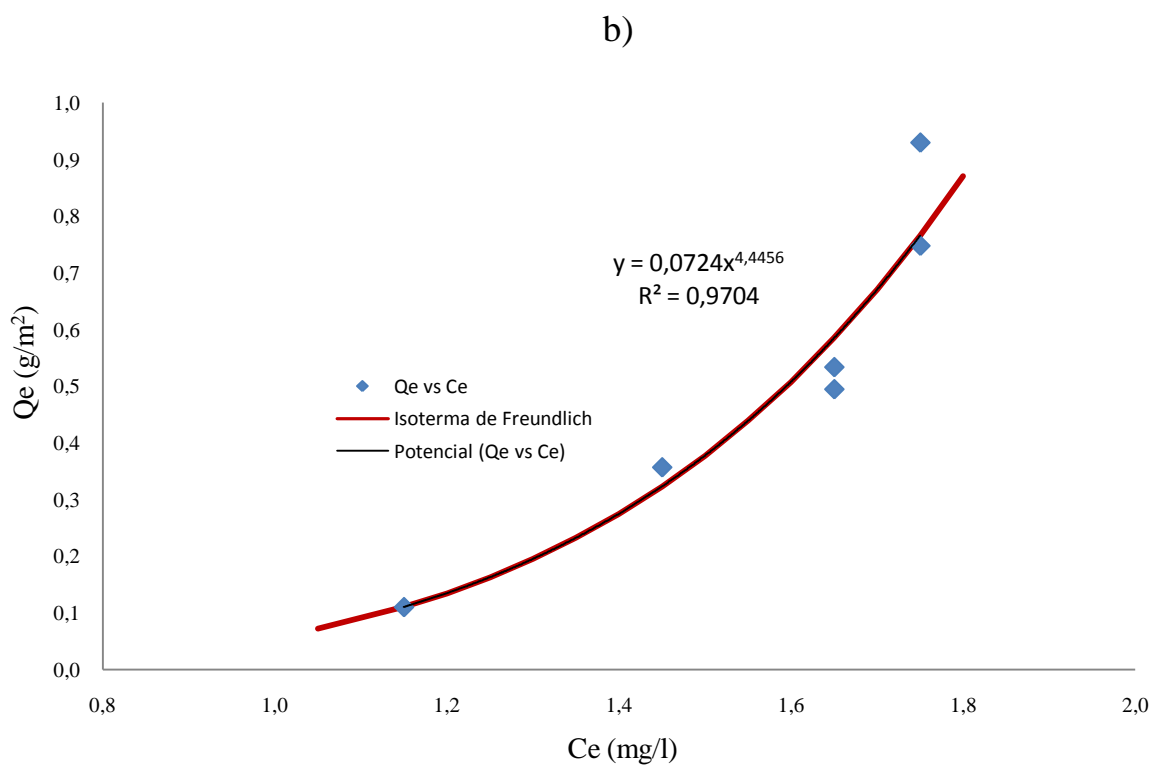
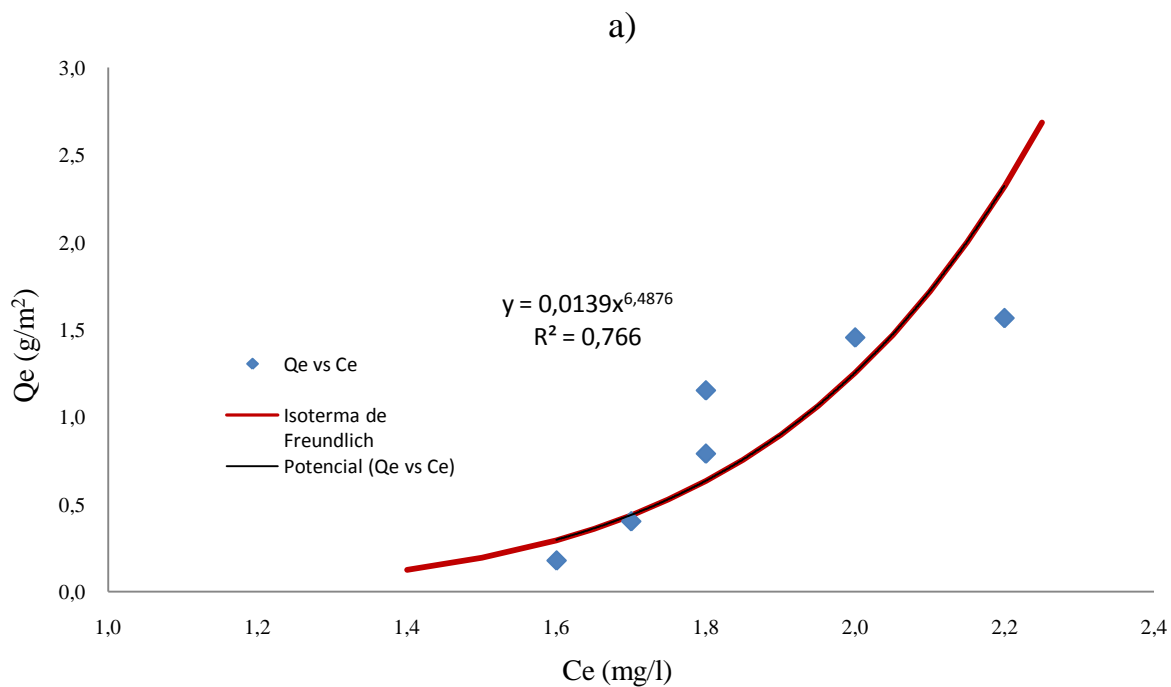


Figura 39. Isotermas para la adsorción de materia orgánica natural (medida como COD), a) modelo de Freundlich, membrana NF90; b) modelo de Freundlich, membrana TFC-SR3

Autores como Champlin (2000), concluyeron que el modelo que mejor se ajustaba a la adsorción de materia orgánica natural en pruebas de larga duración (> 700 h) en membranas de nanofiltración, era el modelo de Freundlich. En experimentos similares al realizado en este estudio, Van der Bruggen y Vandecasteele (2001) también comprobaron el ajuste de este modelo a los datos experimentales para predecir la reducción de flux a lo largo del tiempo.

Siendo K_f , la capacidad relativa de sorción por unidad de área de la membrana (masa adsorbida /área del adsorbente, g/m^2) y $1/n$ un indicador de la heterogeneidad de la superficie (Sawyer, 1994). Un valor de $1/n$ mayor indica una mayor diferencia en la cantidad de sitios activos para adsorción, es decir más heterogeneidad. Se puede concluir que la membrana TFC-SR3 tiene una mayor capacidad de adsorción que la NF90 y que la superficie adsorbente en la membrana NF90 es más heterogénea. Esta relativa homogeneidad en el proceso de adsorción con la membrana TFC-SR3 podría deberse a que la presión utilizada es mayor que para la membrana NF90, como evidenciaron las investigaciones de Madaeni y Salehi (2009) para la adsorción de cationes, esto se debería entonces a un incremento de los sitios activos de adsorción debido a la materia adsorbida y a una mayor interacción entre especies a estos sitios activos. Los valores obtenidos de K_f (Tabla 17) se acercan a los obtenidos por Champlin (2000) para la adsorción de materia orgánica sin presencia de material particulado ($K_f = 0.01589$), sin embargo los valores de $1/n$ son más cercanos a los que obtuvo para adsorción en presencia de partículas de 0.5 a 1.0 μm ($1/n = 1/0.23$), en el caso del agua de Cerro Colorado, esta se pasó previamente por un filtro de 0.45 μm , por lo que se descarta la presencia de partículas de ese tamaño. Los valores mayores de $1/n$ para NF90 y TFC-SR3 en este estudio evidencian una mayor homogeneidad de la adsorción que la calculada por Champlin (2000) en ausencia de partículas ($1/n = 0.76$).

Tabla 17. Constantes del modelo de adsorción de Freundlich para adsorción de materia orgánica natural en las membranas NF90 y TFC-SR3.

Membrana	K_f (g/m ²)	1/n	n
NF90	0.0139	6.488	0.154
TFC-SR3	0.0724	4.446	0.225

4.5.2.2. (Ca^{2+}) Calcio divalente causante de la dureza

Los coeficientes de regresión (Tabla 18) muestran que el modelo que mejor describe la adsorción de cationes divalentes Ca^{2+} (causantes de la dureza) para la membrana NF90 (Figura 40 a) es el modelo de Freundlich y para la TFC-SR3 (Figura 40 b), el de Freundlich y el de Langmuir (Tipo II). Sin embargo, la constante de adsorción y la concentración máxima en el modelo de Langmuir resultaron negativas para la membrana TFC-SR3, por lo que se considera que el modelo no describe de manera adecuada el proceso de adsorción, y se ajustan los datos al modelo de Freundlich, con un coeficiente de regresión de $R^2 = 0.922$ para la membrana TFC-SR3.

Tabla 18. Coeficientes de regresión de los ajustes de los modelos lineales empleados para Ca^{2+} (mg/L)

Membrana	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
NF90	0.967	0.889	0.896
TFC-SR3	0.938	0.927	0.934

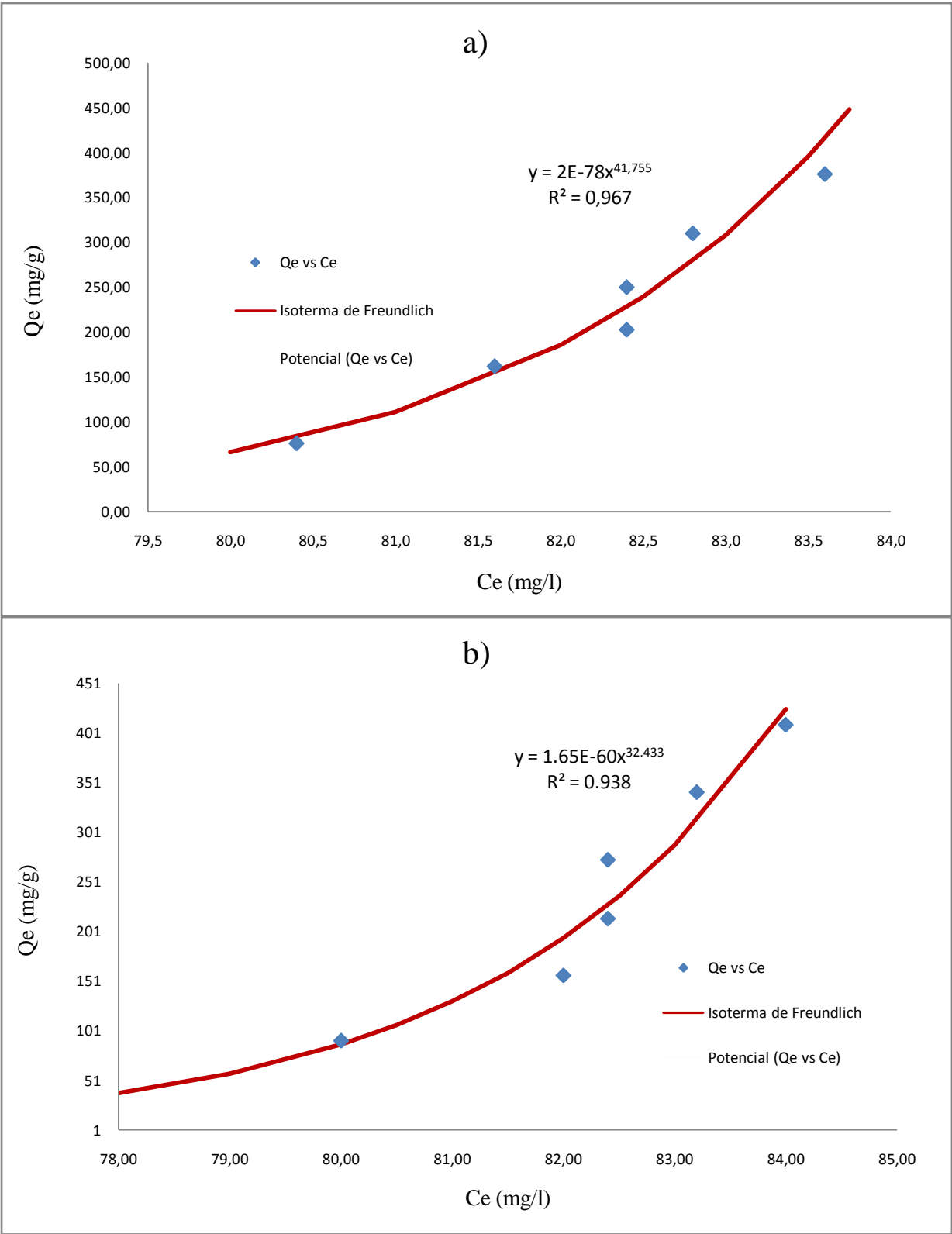


Figura 40. Isothermas para la adsorción de cationes divalentes causantes de la dureza (Ca^{2+}), a) modelo de Freundlich, membrana NF90; b) modelo de Freundlich, membrana TFC-SR3.

Los trabajos de Madaeni y Salehi (2009), permitieron establecer que la remoción de cationes divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , se produce por la formación de la torta superficial en la membrana debido principalmente a la adsorción. Con un protocolo experimental similar al utilizado en este estudio, determinaron que el modelo que mejor describe el proceso de adsorción de cationes en membranas es el de Freundlich, con coeficientes de regresión aceptables. Las constantes del modelo calculadas para ambas membranas (Tabla 19) indican que la capacidad relativa de sorción para iones Ca^{2+} de la membrana TFC-SR3 es mayor que para la membrana NF90, lo cual puede ser una explicación para la mayor pérdida de flux experimentada por esta membrana ($J/J_0 = 60$ para la membrana TFC-SR3 y $J/J_0 = 82$ para la membrana NF90). Los valores de $1/n$ mayores a la unidad para las dos membranas, indican que la adsorción de iones Ca^{2+} puede ser un proceso físico y que los sitios de adsorción de la membrana son de naturaleza heterogénea. Los valores de K_f obtenidos en este estudio no son comparables a los obtenidos por Madaeni y Salehi (2009) (3.36 E-6 a 8 bar y 0.0062 a 15 bar) que utilizaron una concentración inicial de Ca^{2+} , diez veces menores a las de este estudio.

Tabla 19. Constantes del modelo de adsorción de Freundlich para adsorción de cationes divalentes (Ca^{2+}) en las membranas NF90 y TFC-SR3.

Membrana	$K_f(\text{mg/g})$	$1/n$	n
NF90	$2.28\text{e-}78$	41.755	0.024
TFC-SR3	$1.65\text{e-}60$	32.433	0.031

4.6. Evaluación de la recuperación de flux de permeado

Se realizó una evaluación de la recuperación del flux de permeado para las membranas TFC-SR3 y NF90 con agua de Cerro Colorado. Para la membrana TFC-SR3, se observa (Tabla 20) que al final del primer ciclo, luego de un lavado con agua destilada, hay una recuperación de flux de 13%, sin embargo como consecuencia del ensuciamiento progresivo de la membrana y el natural cambio de sus características superficiales, luego del segundo ciclo de operación ya

no hay recuperación de flux y más bien sigue la tendencia a disminuir. Inicialmente, se calculó que la frontera asintótica de la curva del ensuciamiento de las membranas es aquella determinada por el flux crítico, sin embargo luego del tercer ciclo de operación, la curva de ensuciamiento cruza esta frontera, lo cual lleva a asumir que existe un flux crítico para cada ciclo de operación como resultado del cambio en las características superficiales de la membrana. Al respecto, Schäfer (2001) demostró que el incremento de presión en la operación de membranas, incrementa el flux pero también la deposición de partículas o concentración de polarizado en la superficie, siendo esta la razón por la cual la remoción de contaminantes se incrementa también (Schäfer *et al.*, 2005). La recuperación de flux de permeado al final del primer ciclo e inicio del segundo se explicaría entonces con la teoría de que la concentración del polarizado es reversible, a diferencia de la adsorción que aparentemente tiene lugar en esta membrana luego de 8 horas de operación. Al final de las 12 horas que duraron las pruebas de ensuciamiento, el flux de permeado de la membrana se redujo a un $56 \pm 3.4 \%$, mientras que en condiciones de operación con flux menor al crítico, se produjo una reducción casi nula; resultando al final del experimento que el ensuciamiento en condiciones supercríticas reduce el flux por debajo del flux a una operación menor. Estos resultados están de acuerdo con la definición de flux crítico, que es aquel flux bajo el cual no existe ensuciamiento irreversible dado que no se excede el límite de solubilidad de los solutos.

Tabla 20. Recuperación de flux, membrana TFC-SR3

TFC-SR3	Al inicio del experimento	Al final del ciclo 1	Al inicio del ciclo 2	Al final del ciclo 2	Al inicio del ciclo 3	Al final del ciclo 3
J/J ₀ , Condiciones supercríticas, P=15.77 Bar	1.00	0.77	0.85	0.70	0.68	0.56
J/J ₀ , Condiciones subcríticas, P=12.00 Bar	1.00	1.01	1.01	0.99	0.99	0.97

Los resultados de la prueba de recuperación de flux para la membrana NF90 (Tabla 21) indican que aún luego de 18 horas de operación supercrítica, la producción de agua sigue siendo

superior a la obtenida operando por debajo del flux crítico, pese a evidenciar al final del experimento una pérdida de flux de 75%. La operación sucrítica también evidenció pérdida de flux al final del experimento (Figura 41). Sin embargo, se considera que la tendencia a la baja es superior en condiciones supercríticas y que en pruebas más largas la operación subcrítica si resulta conveniente.

Tabla 21. Recuperación de flux, membrana NF90

Membrana NF90	Al inicio del experimento	Al final	Al inicio	Al final	Al inicio	Al final
		del ciclo 1	del ciclo 2	del ciclo 2	del ciclo 3	del ciclo 3
J/J0, Condiciones supercríticas, P=8.00 Bar	1.00	0.88	0.96	0.85	0.85	0.75
J/J0, Condiciones subcríticas, P=6.00 Bar	1.00	0.96	0.96	0.91	0.93	0.88

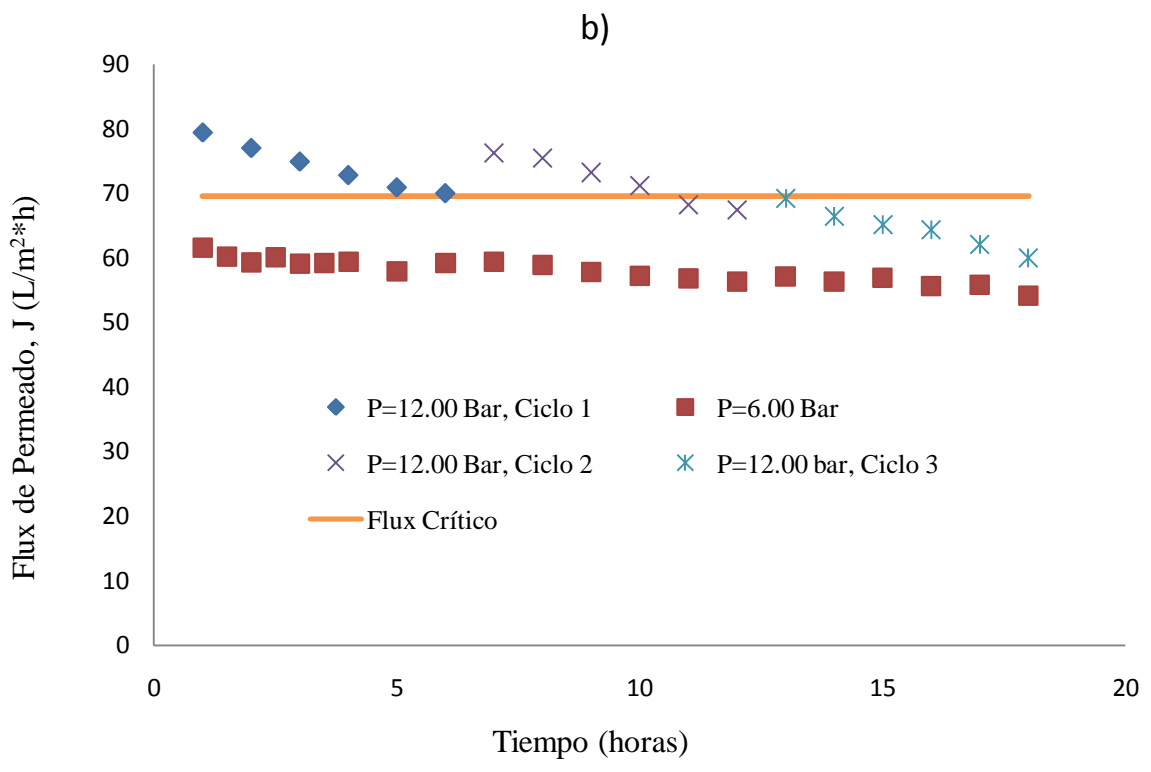
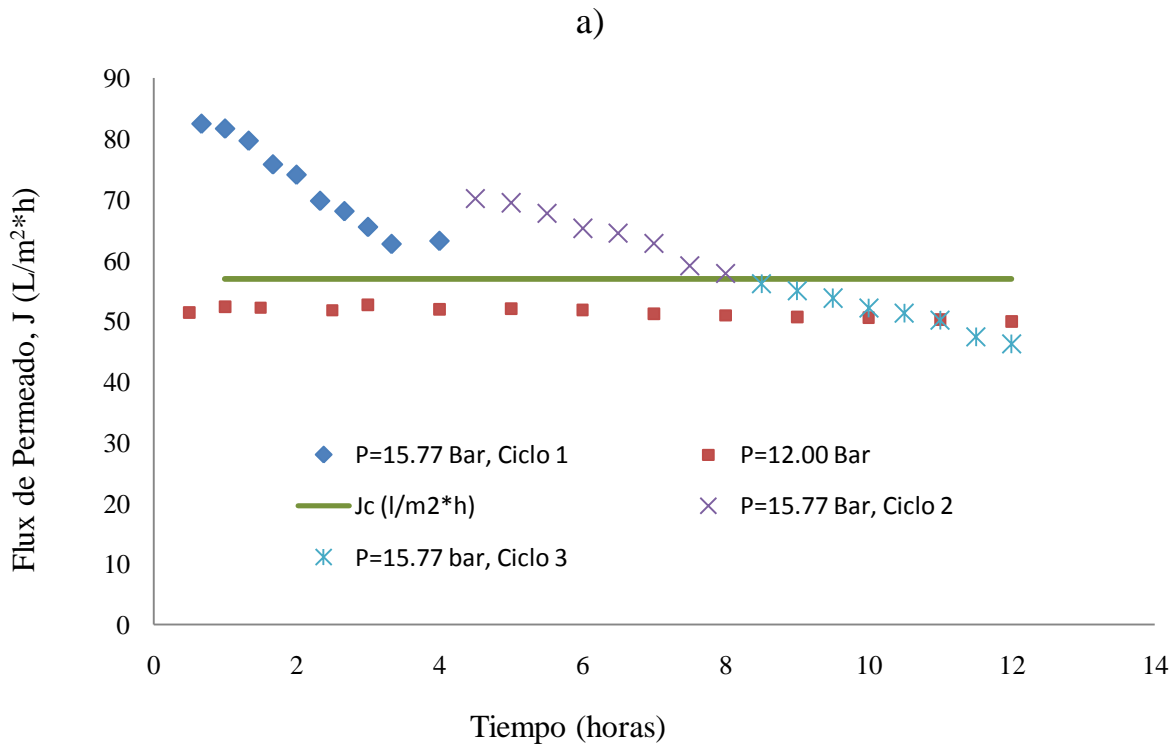
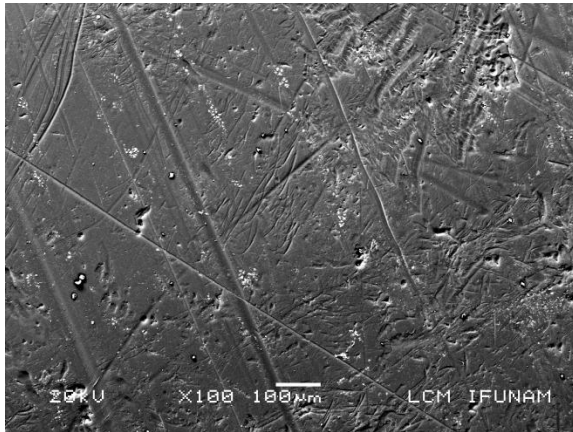


Figura 41. Pruebas de recuperación de flux en operación supercrítica y subcrítica a) membrana NF90 y b) membrana TFC-SR3.

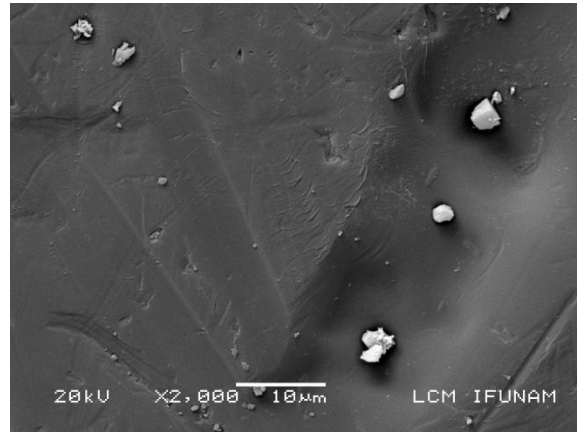
4.7. Imágenes SEM de las membranas utilizadas

Luego de operar en condiciones subcríticas, se observa que en la membrana TFC-SR3 existen depósitos de material en algunas zonas de la superficie (Figura 42), sin embargo la diferencia con la membrana luego de operar en condiciones supercríticas es notoria (Figura 43). Para las condiciones subcríticas fue necesaria una mayor magnificación para poder apreciar el depósito formado, mientras que en condiciones supercríticas, este se aprecia ya a X 100. Lo mismo ocurre para la membrana NF90. Las imágenes SEM permiten observar también que la superficie de las membranas no es homogénea, comprobando lo indicado por los modelos de adsorción y que la deposición de partículas “ensuciantes” es mayor en los denominados valles de las membranas (Combe *et al*, 1999; Bacchin, 2004). La evaluación cualitativa por medio de la espectroscopia por dispersión de energía (EDS) nos indica la naturaleza de los residuos presentes en la membrana.

a)



b)



c)

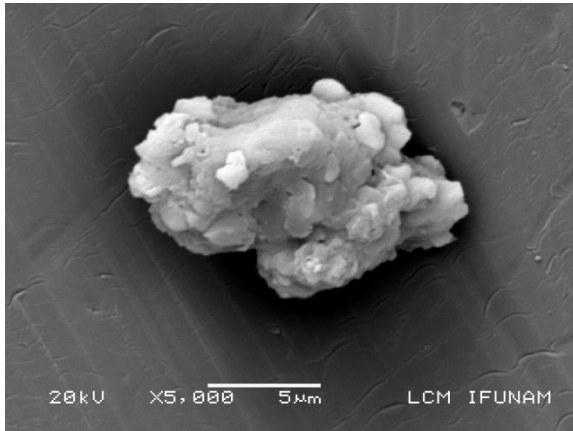
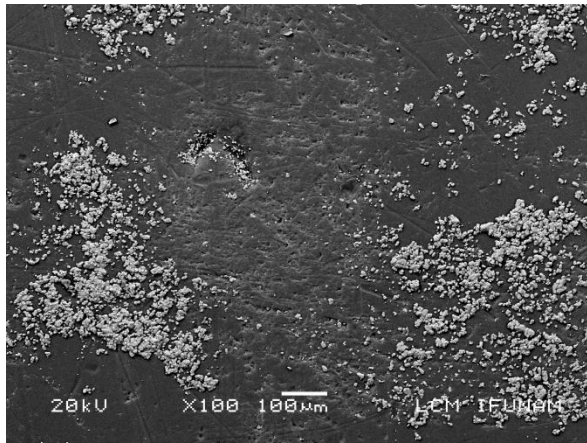
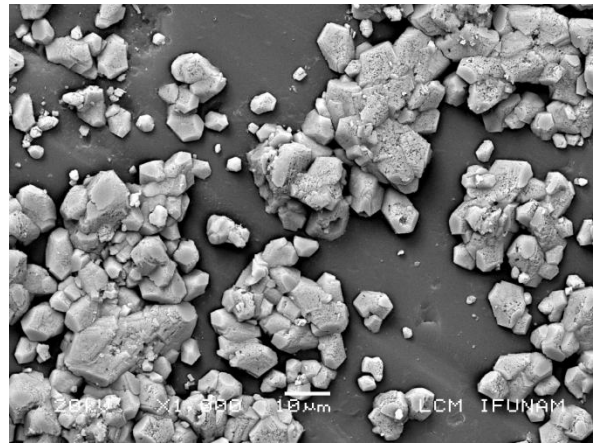


Figura 42. Imágenes SEM de la membrana TFC-SR3 utilizada en condiciones subcríticas a) X 100; b) X 2000; c) X 5000.

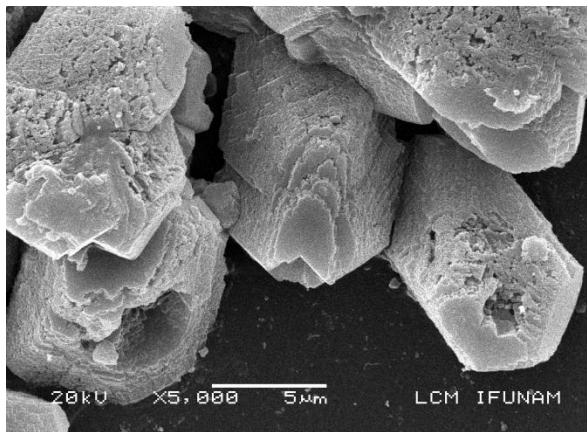
a)



b)



c)



d)

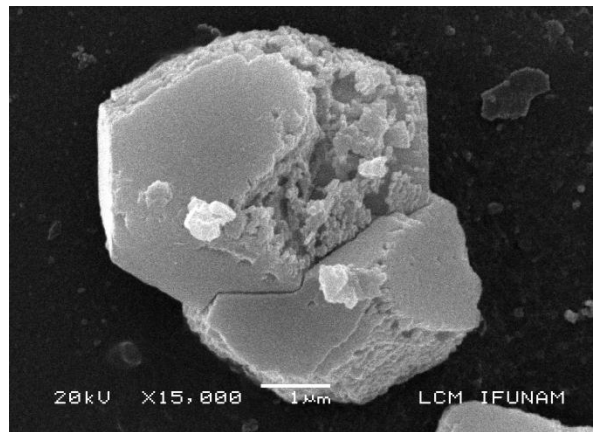
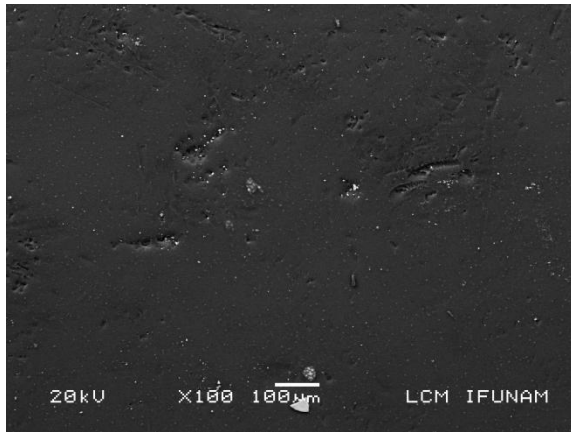
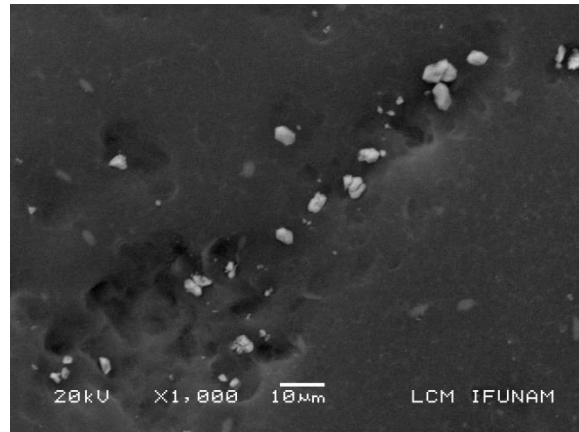


Figura 43. Imágenes SEM de la membrana TFC-SR3 utilizada en condiciones supercríticas a) X 100; b) X 2000; c) X 5000; d) X 15000.

a)



b)



c)

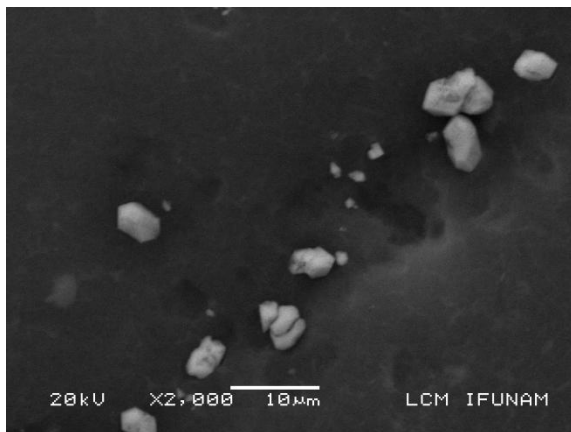


Figura 44. Imágenes SEM de la membrana NF90 utilizada en condiciones subcríticas a) X 100; b) X 1000; c) X 2000.

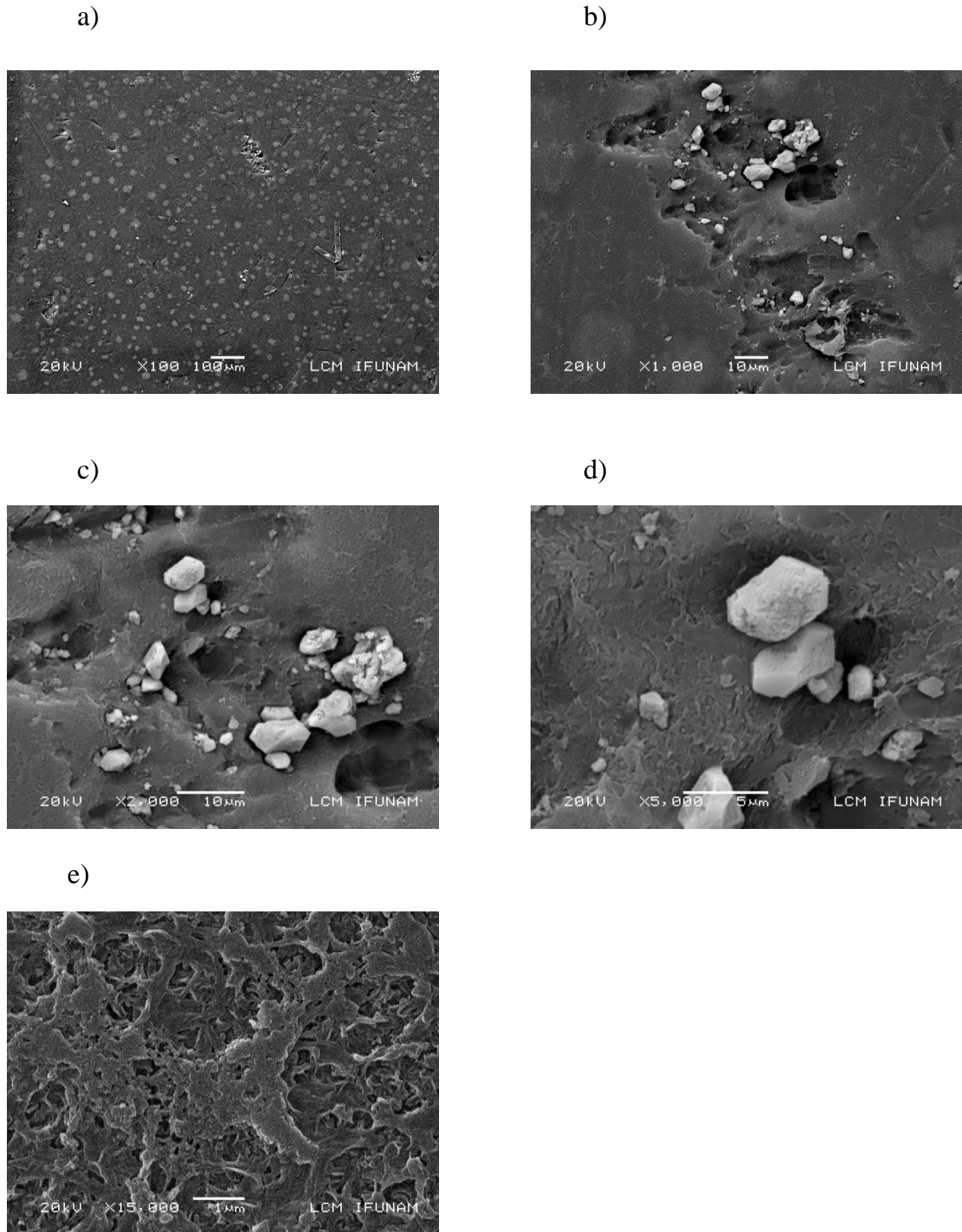


Figura 45. Imágenes SEM de la membrana NF90 utilizada en condiciones supercríticas a) X 100; b) X 1000; c) X 2000; d) X 5000; e) depósitos de MON, X 15000

4.8. Evaluación cualitativa de los componentes adsorbidos en las membranas

Los análisis de EDS (espectroscopía por dispersión de energía) indican que los depósitos formados en las membranas NF90 y TFC-SR3, en condiciones subcríticas y supercríticas, se componen principalmente de cristales de calcio (Ca^{2+}). Los picos que indican la presencia de oro (Au), se producen por el recubrimiento hecho a la muestra para poder tomar las imágenes SEM, el pico de azufre (S) es por el material de las membranas. La presencia de Ca^{2+} luego de la filtración corrobora la adsorción de cationes divalentes causantes de la dureza y su prevalencia como ensuciante de las membranas, sumado a su interacción con la materia orgánica natural (Schäfer *et al.*, 1998; Madaeni y Salehi, 2009) en la reducción del flux de permeado. El pico que indica la presencia de Cloro (Cl) en la membrana TFC-SR3 puede deberse a la cloración del agua del manantial, sin embargo este pico no aparece en los otros análisis EDS, pudiendo deberse también al manejo de la muestra en su transporte o al lavado posterior de la membrana.

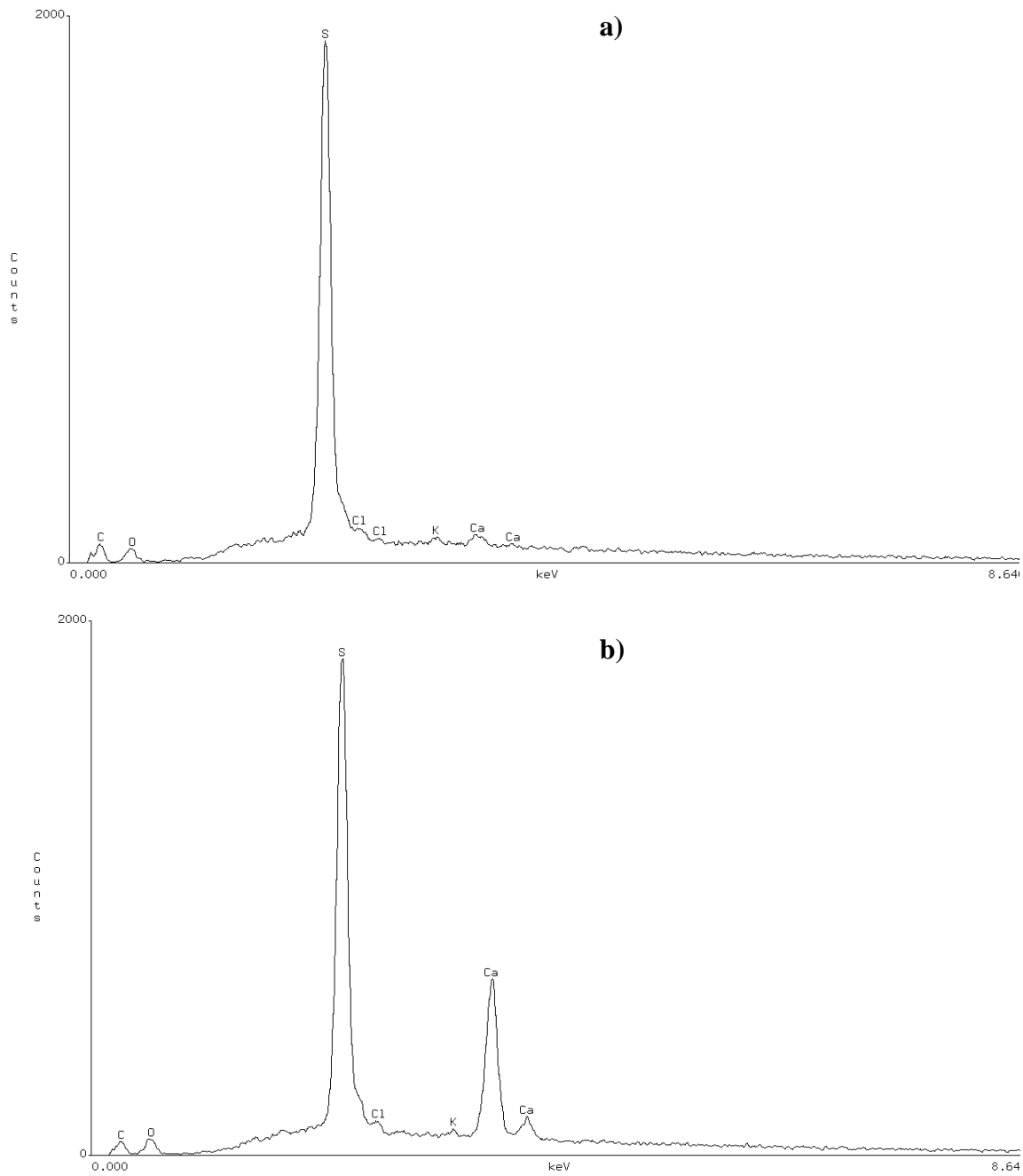


Figura 46. Análisis EDS, membrana NF90 a) condiciones subcríticas; b) condiciones supercríticas

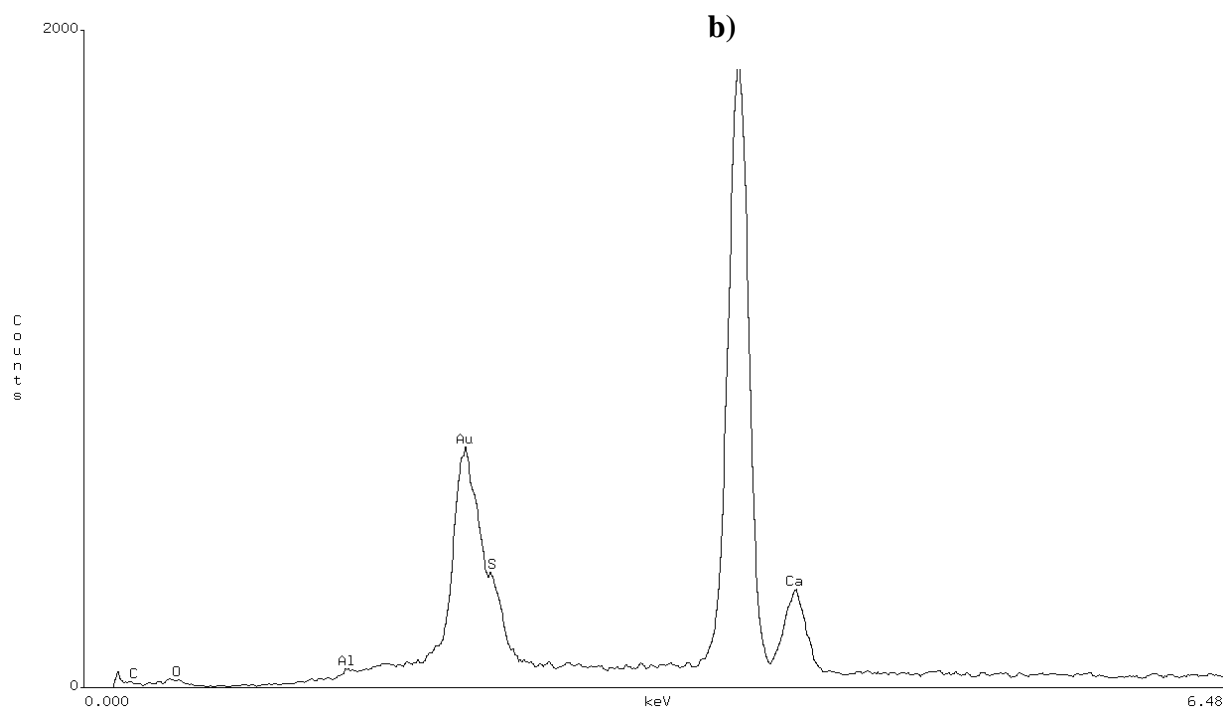
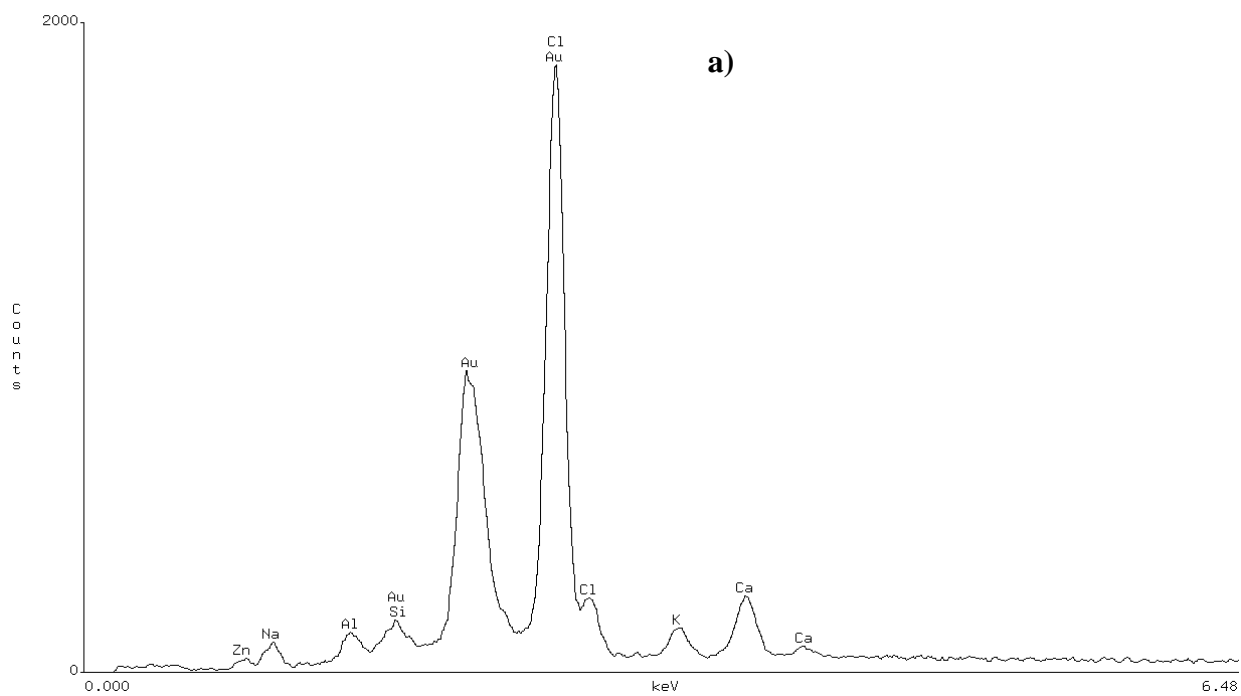


Figura 47. Análisis EDS, membrana TFC-SR3 a) condiciones subcríticas; b) condiciones supercríticas

4.9. Selección de la mejor membrana para la potabilización del agua del Manantial de Cerro Colorado

Las membranas NF90, NF270, 302986 y TFC-SR3 produjeron permeados que cumplen con las normas de calidad de agua potable de México y otras regulaciones internacionales (inciso 6.2), la membrana ESNA1-LF presenta valores muy bajos en cuanto a remoción de todos los parámetros analizados (Tabla 23) que difieren de los reportados en la literatura (Santa Fé-Moros *et al.*, 2005), por lo que se descarta su utilización. La baja eficiencia de la membrana ESNA1-LF puede deberse a deficiencias en su fabricación, almacenamiento y preservación y deterioro del polímero. Considerando que las cuatro membranas mencionadas cumplen con las regulaciones de parámetros convencionales, los factores de selección son entonces la cantidad de permeado producido y la tendencia al ensuciamiento, además de la remoción de compuestos seleccionados del grupo de los denominados contaminantes emergentes (Numeral 6.5).

Se probaron en la remoción de emergentes dos membranas, la NF270 y la TFC-SR3, con diferentes volúmenes de permeado producido (Tabla 17) y con diferente tendencia al ensuciamiento, la membrana NF270 no evidenció pérdida de flux en el rango de presiones probado mientras que para la TFC-SR3 si llegó a definirse experimentalmente un flux crítico de operación. Las condiciones de operación seleccionadas para las dos membranas permiten asegurar que no se presentará ensuciamiento, por lo tanto la remoción de contaminantes emergentes se produce por medio de mecanismos diferentes a la adsorción en la superficie de la membrana, a diferencia de lo reportado por: a) Jermann *et al.* (2009), quienes encontraron que las interacciones entre materia orgánica natural y los microcontaminantes eran el mecanismo principal de remoción con membranas de ultrafiltración y b) Koyuncu *et al.* (2008) quienes demostraron que el principal mecanismo de rechazo de compuestos farmacéuticos y hormonas seleccionadas era la adsorción en la superficie de las membranas de nanofiltración al igual que Kim *et al.* (2008). Los resultados encontrados en el presente estudio concuerdan con lo demostrado por Klüpfel y Frimmel (2009) para membranas de nanofiltración y por Verliefe *et al.* (2007) que también encontraron diferencias significativas en la remoción de compuestos farmacéuticos con membranas de nanofiltración limpias y sucias (ensuciamiento con materia orgánica natural), estas variaciones se debieron principalmente a efectos de carga electrostática

combinada con la formación de concentración de polarizado, sin embargo estimaron que en la práctica a escala real, las diferencias en el rechazo de estos contaminantes con membranas de nanofiltración limpias y sucias no excedía de 5 a 10 % (Verliefde *et al.*, 2007).

Yangali-Quintanilla *et al.* (2009) encontraron que el rechazo de contaminantes emergentes con membranas de nanofiltración puede atribuirse principalmente a la repulsión electrostática y a la hirofilidad de los componentes, en sus investigaciones con membranas del tipo NF90 demostró que no existían diferencias significativas en el rechazo con membranas sucias y que el rechazo de compuestos hidrofílicos se debía principalmente al efecto de tamizado. Nghiem y Hawkes (2007) encontraron para la misma membrana que la influencia del ensuciamiento orgánico en el rechazo de compuestos farmacéuticos activos estaba determinada por tres mecanismos distintos: a) la modificación de la carga superficial de la membrana; b) la restricción de poro y c) la concentración de polarizado; esto explicaría la que actúan entre sí serían la explicación a las inconsistencias de la literatura acerca de los efectos del ensuciamiento de las membranas en la eficiencia de remoción de emergentes. La influencia del ensuciamiento en la retención de este tipo de compuestos disminuía al disminuir el tamaño de poros de la membrana, para una membrana del tipo NF270, reportando que para condiciones de pH similares a la del agua del Manantial de Cerro Colorado (7-8), las membranas sucias tenían un 3% mayor retención que las membranas limpias, es decir, sin pérdida de flux. En condiciones de ensuciamiento o sin él, las propiedades físico-químicas de los solutos serían los factores que gobiernan el proceso de separación de la fase líquida.

De manera general, otras investigaciones enfocadas a la remoción de contaminantes emergentes (principalmente disruptores endocrinos) mediante procesos de membrana, reportan eficiencias en un amplio rango de 10 a 99.9% (Liu *et al.* 2009); Chang *et al.* (2009) reportaron hasta un 95% de remoción dependiendo de las propiedades químicas del contaminante y las características de la membrana. Otras técnicas aplicadas a la remoción de emergentes como floculación, coagulación, and precipitación no son eficientes para la remoción de compuestos con pesos moleculares menores a 500 Da y otros procesos de membrana como ultrafiltración y microfiltración no son adecuados para esta aplicación a menos que estén combinadas con otros procesos como adsorción, biodegradación o catálisis (Yoon *et al.*, 2007).

En este estudio, las dos membranas presentan eficiencias de remoción altas para los contaminantes emergentes seleccionados (>90%), por lo que se considera que la membrana más adecuada para la potabilización del agua del Manantial de Cerro Colorado, considerando parámetros convencionales y la remoción de contaminantes emergentes sería la membrana NF270 que tiene mayor producción de agua y no evidencia pérdida de flux en un rango de presiones típico de la operación a nivel industrial. Se recomienda que además se haga un pretratamiento para reducción de la dureza a fin de proteger la membrana de daño mecánico por incrustaciones.

Tabla 22. Calidad de los permeados producidos con las membranas estudiadas

	Concentración Inicial Cerro Colorado	NF-90	NF-270	302986	TFC-SR3	ESNA1-LF
Dureza Total (mg/L de CaCO ₃)	401 (± 4.6)	43.3 (± 0.6)	152 (± 2.0)	38.7 (± 5.03)	28.7 (± 4.6)	259 (± 3.1)
Dureza de Ca ²⁺ (mg/L de CaCO ₃)	275 (± 7.6)	20 (± 2.0)	111 (± 1.2)	10 (± 0.0)	15.3 (± 1.2)	149 (± 5.0)
Alcalinidad (mg/L de CaCO ₃)	537 (± 5.8)	116 (± 10.0)	227 (± 2.3)	115 (± 2.3)	128 (± 4.0)	465 (± 1.2)
SDT (mg/L)	1128 (± 43.5)	91 (± 1.2)	553 (± 4.6)	43.3 (± 0.6)	273 (± 3.8)	845 (± 14.5)
COT (mg/L)	2.6 (± 0.1)	0.6	0.6	0.4	0.6	2.1
AUV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.058 (± 0.001)	0.0	0.015 (± 0.001)	0.024 (± 0.006)	0.013 (± 0.01)	0.037 (± 0.001)
Turbiedad (UTN)	0.71 (± 0.05)	0.33 (± 0.0)	0.39 (± 0.03)	0.18 (± 0.03)	0.39 (± 0.08)	0.69 (± 0.08)
Conductividad (mS/cm)	1754 (± 7.3)	131 (± 3.4)	790 (± 6.1)	nr	390 (± 4.2)	1378 (± 6.8)
Carbamazepina (ng/L)*	287 (± 57.2)	nr	8.0 (± 1.9)	nr	3.4 (± 1.4)	nr
Nonilfenoles (ng/L)*	1502 (± 54.7)	nr	61 (± 19.0)	nr	41 (± 17)	nr
Triclosán (ng/L)*	59.2 (± 0.98)	nr	3.7 (± 2.3)	nr	2.71 (± 1.9)	nr
Bisfenol-A (ng/L)*	73 (± 7.9)	nr	5.8 (± 1.2)	nr	6.8 (± 0.4)	nr
Butilbenzilftalato (ng/L)*	171 (± 2.9)	nr	2.6 (± 1.2)	nr	0.4 (± 0.14)	nr

* Concentraciones en la muestra de agua de Cerro Colorado fortificada

nr: No realizado

Tabla 23. Porcentajes de remoción de las membranas estudiadas

	NF-90	NF-270	302986	TFC-SR3	ESNA1-LF
Dureza Total	89.2	62.1	90.4	92.85	35.5
Dureza de Ca ²⁺	92.7	59.6	96.4	94.4	45.7
Alcalinidad	78.3	57.6	78.5	76.2	13.3
SDT	91.9	51.0	94.2	75.8	25.0
COT	76.9	76.9	78.9	68.4	19.2
AUV ₂₅₄	100.0	74.1	91.4	77.6	36.2
Turbiedad	46.5	45.1	88.7	45.1	2.8
Conductividad	92.5	54.9	nr.	77.8	nr.
Carbamazepina	nr.	97.2	nr.	98.7	nr.
Nonylphenols	nr.	95.9	nr.	97.3	nr.
Triclosan	nr.	93.7	nr.	95.4	nr.
Bisphenol-A	nr.	91.8	nr.	90.4	nr.
Butilbenzylphtalate	nr.	98.4	nr.	99.7	nr.

nr: No realizado

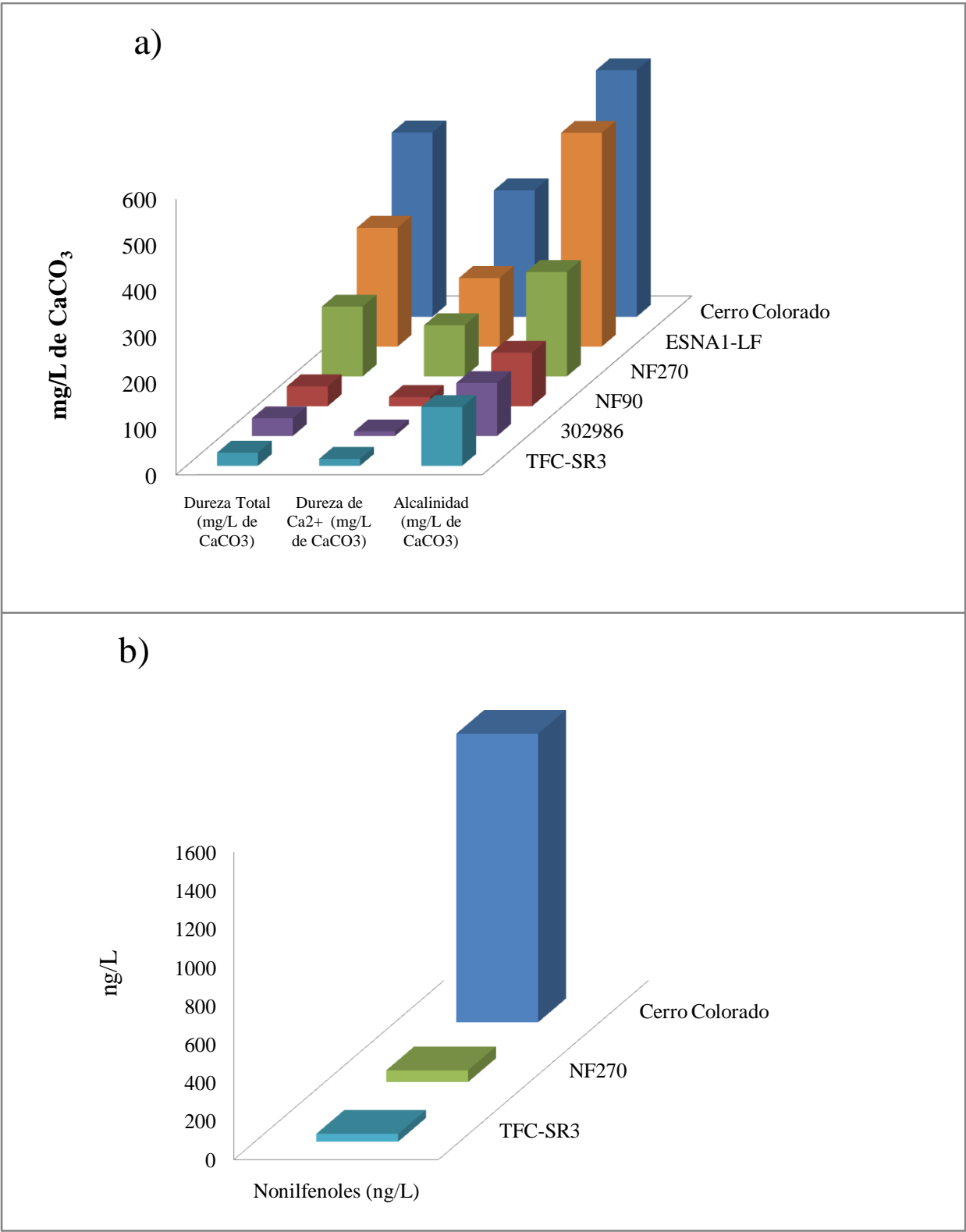


Figura 48. Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas. a) Durezas y alcalinidad; b) Contaminantes Emergentes: nonilfenoles

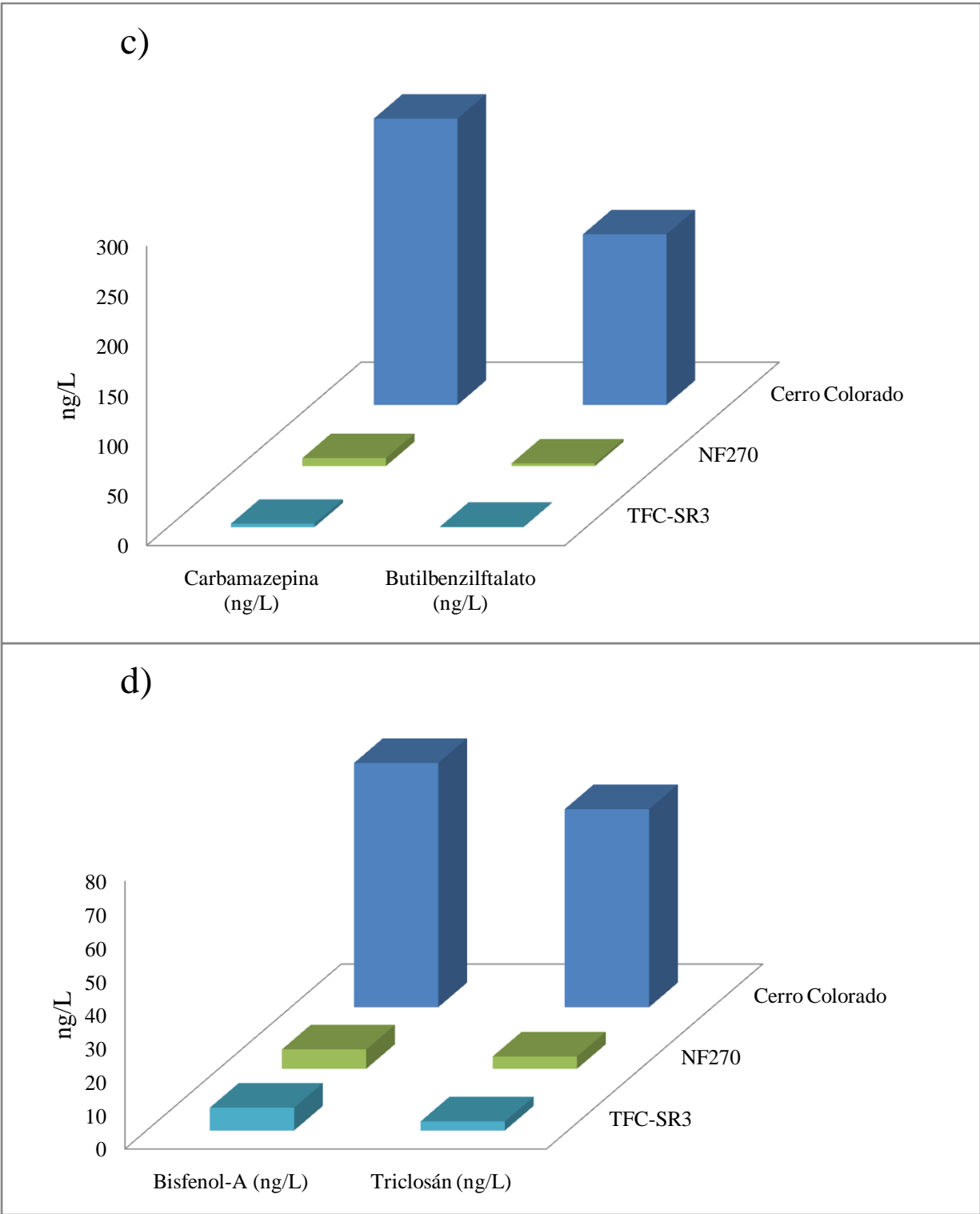


Figura 49. Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas. a) Contaminantes emergentes: Carbamazepina y Butilbenzilftalato; b) Contaminantes Emergentes: Bisfenol-A y Triclosán

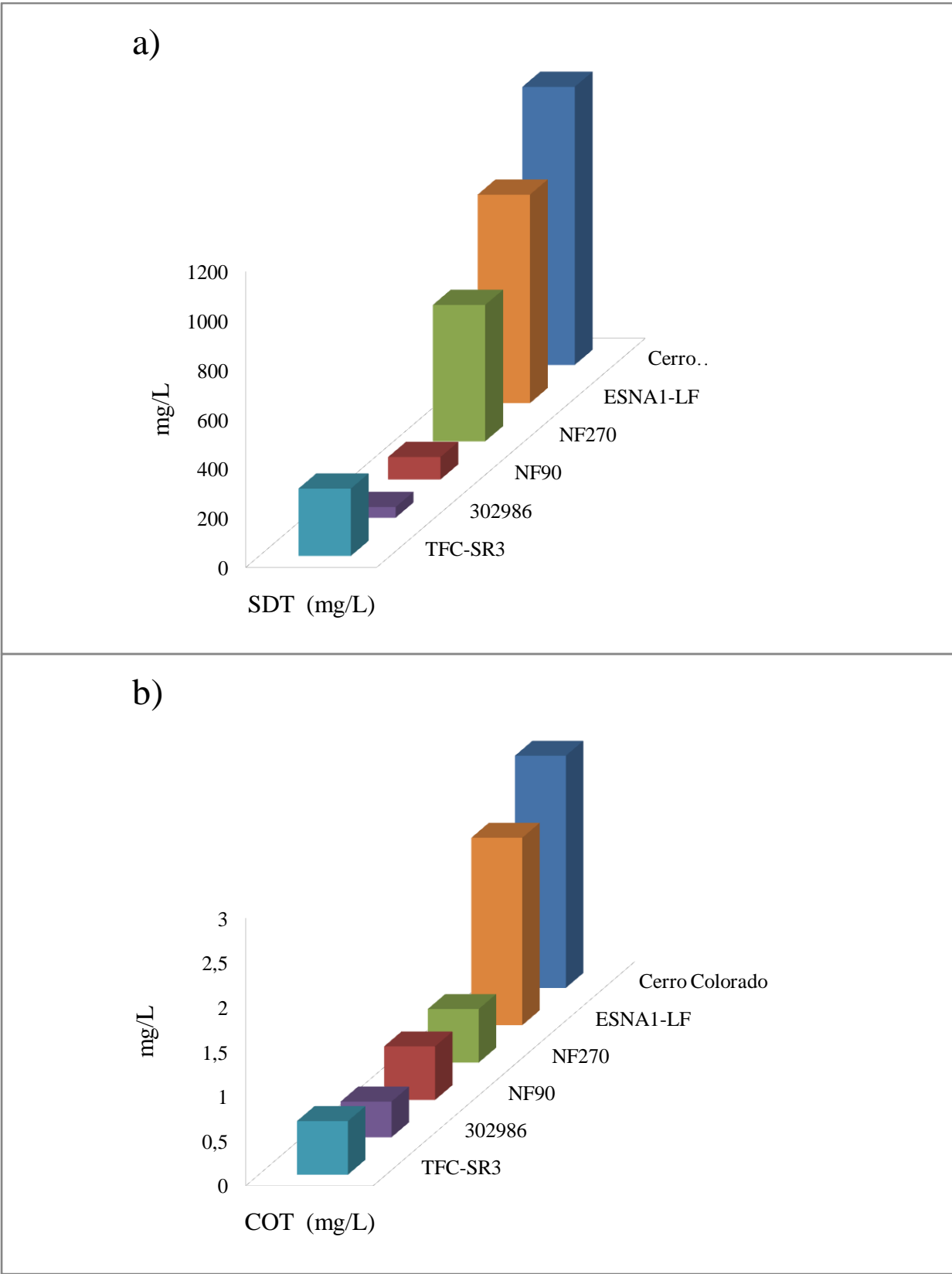


Figura 50. Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas. a) SDT; b) COT

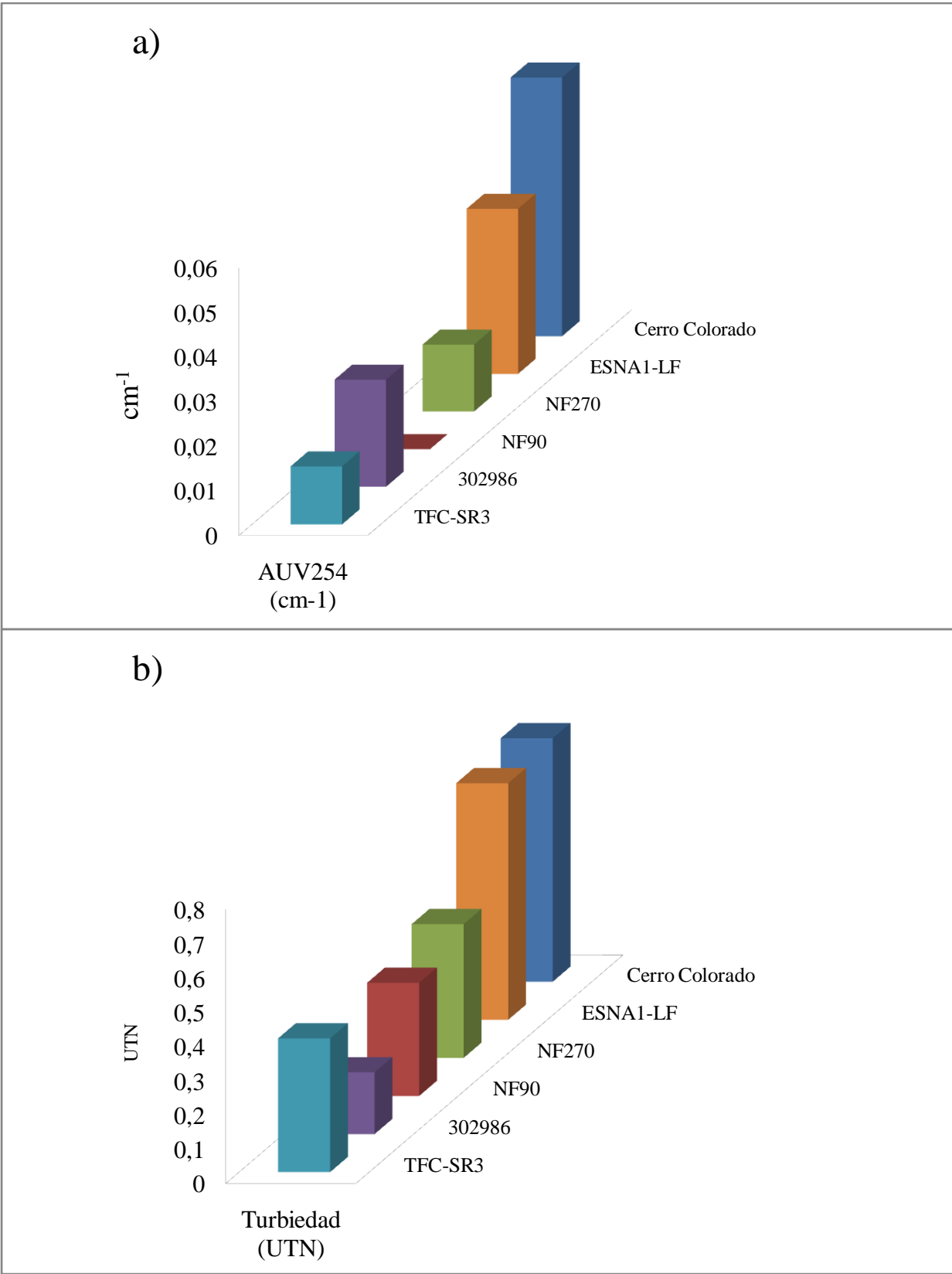


Figura 51. Eficiencias de remoción de las membranas estudiadas. a) AUV₂₅₄; b) Turbiedad

5. CONCLUSIONES

Luego de analizar los datos experimentales y de compararlos con la bibliografía disponible, se concluye lo siguiente:

- a) Fue posible determinar experimentalmente un flux crítico de operación para tres de las cinco membranas estudiadas (NF90, TFC-SR3 y ESNA1-LF), con el agua del manantial de Cerro Colorado.
- b) Pese a que la bibliografía disponible referente a sistemas de nanofiltración operando bajo flux inferior al crítico es escasa, los trabajos realizados y este estudio concuerdan en las ventajas de su empleo como criterio de operación a largo plazo, tanto para mejorar la producción de agua tratada como para alargar la vida útil de la membrana.
- c) En condiciones de operación con flux superior al crítico, el ensuciamiento de la membrana llevó a una pérdida de flux que no se pudo revertir al disminuir la presión de operación.
- d) Se ajustaron los datos obtenidos con modelos matemáticos obtenidos en condiciones similares de operación a escala real, obteniendo buenos ajustes.
- e) Existió adsorción de materia orgánica natural y de calcio (Ca^{2+}) en las membranas de nanofiltración, la interacción de estos con la superficie de la membrana fue la causa principal de la reducción en el flux de permeado.
- f) La técnica de medición del ángulo de contacto de la membrana, sirvió para efectuar una caracterización inicial de la membrana, indicándonos si es hidrofóbica o hidrofílica, sin embargo no se pudo predecir el comportamiento a corto plazo de manera confiable, al ser importantes también otros factores como la alteración de la superficie de la membrana por efecto del ensuciamiento y la microestructura de la membrana (presencia de valles y picos), además de la heterogeneidad superficial.

- g) Mediante la técnica de análisis de espectroscopía por dispersión de energía se estableció que el material ensuciante de las membranas NF90 y TFC-SR3 se constituye principalmente de cristales de Calcio (Ca^{2+}).
- h) No existe un protocolo estandarizado para la medición de la permeabilidad inicial de las membranas (con agua limpia) y la literatura al respecto es escasa y contradictoria. Los datos experimentales obtenidos son función de las condiciones de almacenamiento y preservación de la membrana, al igual que las características hidrodinámicas de los sistemas de nanofiltración.
- i) El agua de Cerro Colorado, es altamente incrustante. Las imágenes SEM de las membranas operadas en condiciones supercríticas permitieron observar que el ensuciamiento se produce principalmente por incrustación de componentes inorgánicos como Ca^{2+} (causantes de la dureza), por lo que se recomienda el pretratamiento del agua de alimentación antes del proceso de nanofiltración.
- j) Las membranas de nanofiltración NF270 y TFC-SR3 fueron efectivas en la eliminación de cinco contaminantes emergentes seleccionados, operando en condiciones subcríticas, lo que permite inferir que el ensuciamiento de la membrana no influye en el rechazo de microcontaminantes, siendo más importante la modificación de carga electrostática de la superficie durante el proceso de filtración y el efecto de tamizado.
- k) La membrana ESNA1-LF, reportada en la bibliografía como de alta eficiencia de rechazo de contaminantes orgánicos y de bajo ensuciamiento, fue la que menores porcentaje de remociones tuvo con el agua del Manantial de Cerro Colorado. Se considera que el almacenamiento y preservación de la membrana pueden influir en su deterioro progresivo.
- l) La membrana NF270, demostró menor tendencia al ensuciamiento al no evidenciar disminución del flux de permeado dentro del intervalo de presiones evaluado, siendo su producción de agua tratada superior a la obtenida con las otras membranas estudiadas.

Su desempeño en la remoción de parámetros convencionales, y de contaminantes emergentes es alta, por lo que se considera que esta membrana es la más adecuada para la potabilización de agua del manantial de Cerro Colorado.

ANEXOS

ANEXO 1: Resultados Caracterizaciones agua de Cerro Colorado

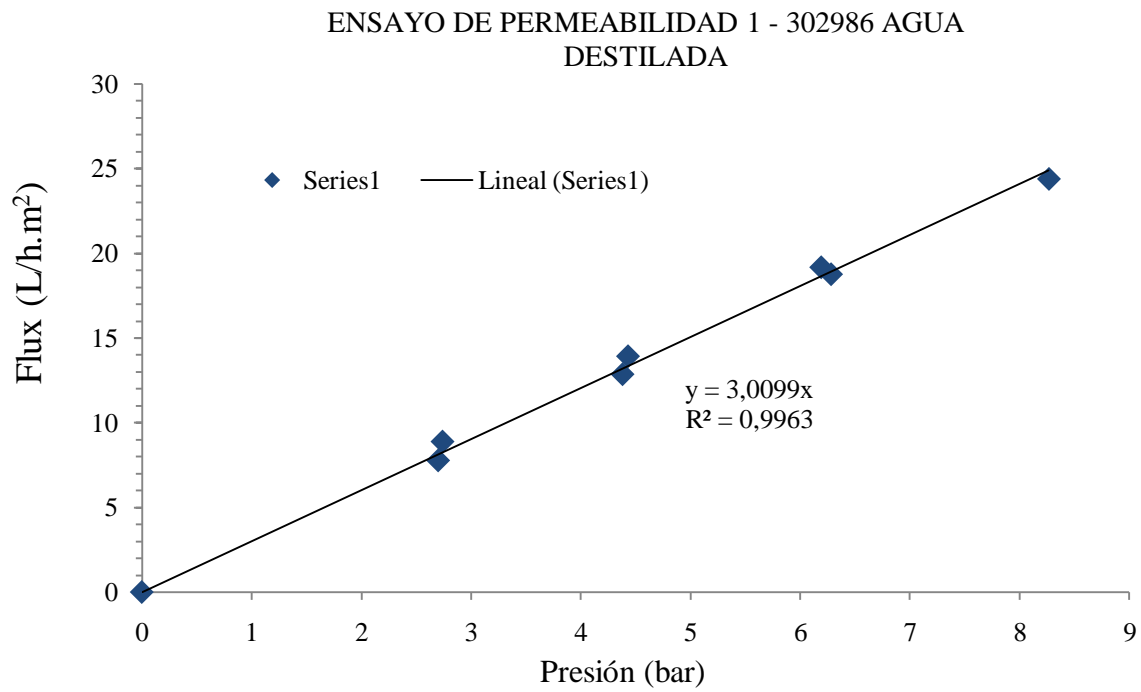
Tabla A1.1: Caracterizaciones muestreos de agua de Cerro Colorado

	Muestreos realizados						Prom.	Des v. Est.
	02/11/09	07/11/09	04/12/09	02/02/10	26/02/10	10/03/10		
AUV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.056	0.059	0.058	0.056	0.059	0.059	0.058	0.001
COT (mgL ⁻¹)	2.6	2.5	2.7	2.7	2.8	2.5	2.6	0.1
COD (mgL ⁻¹)	1.8	1.7	2.1	2.1	1.9	1.9	1.9	0.2
SDT (mgL ⁻¹)	1065	1123	1096	1135	1183	1164	1123	43
Conductividad (mScm ⁻¹)	1696	1723	1745	1791	1821	1748	1754	45
Turbiedad (NTU)	0.65	0.68	0.71	0.72	0.71	0.81	0.71	0.05
pH	7.6	7.1	8.6	7.8	7.5	7.4	7.7	0.5
Alcalinidad (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	536	532	546	539	530	540	537	5.8
Dureza Total (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	395	406	403	396	404	404	401	4.6
Dureza de Ca ²⁺ (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	267	272	285	272	284	270	275	7.6

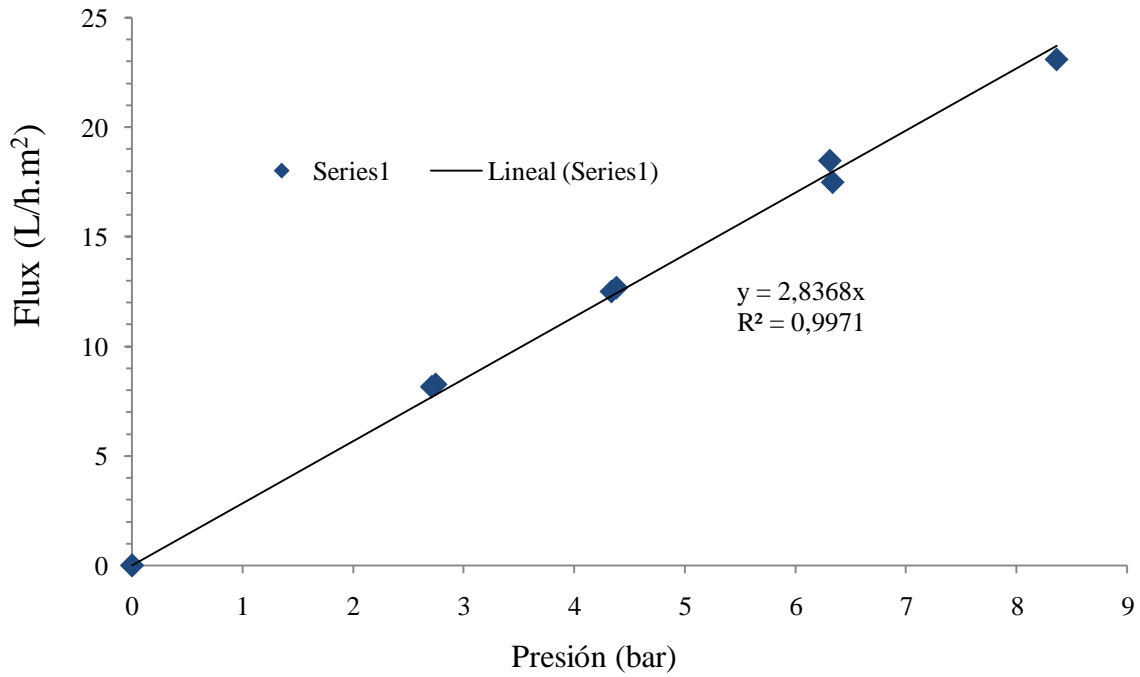
ANEXO 2

A.2. Permeabilidad hidráulica de las membranas con agua destilada

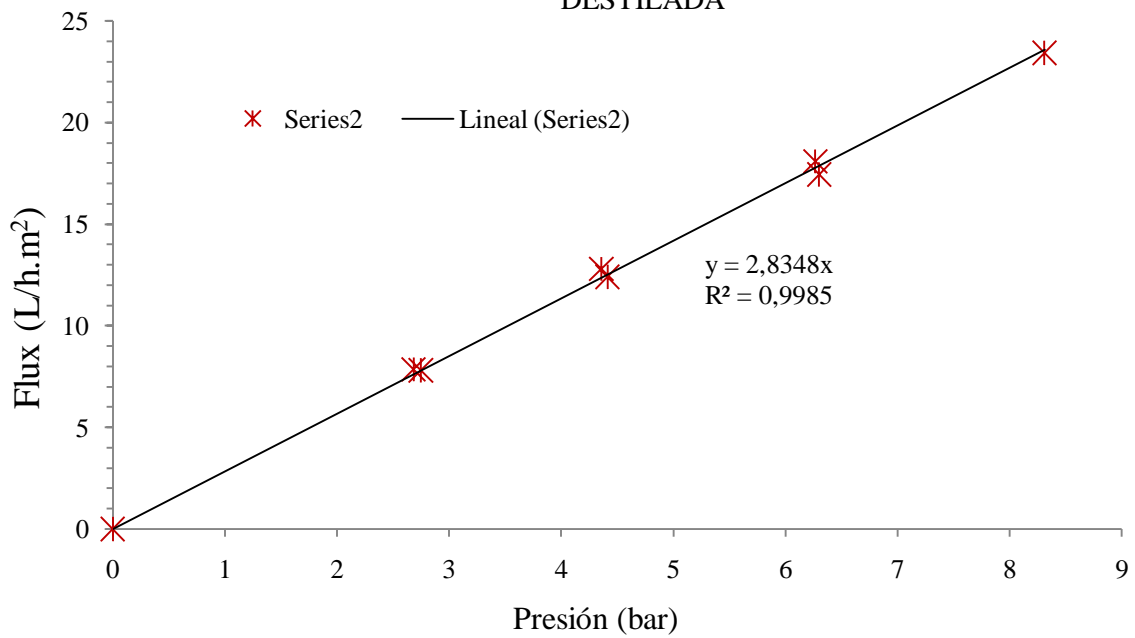
A.2.1. Membrana 302986



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 2 - 302986 AGUA DESTILADA

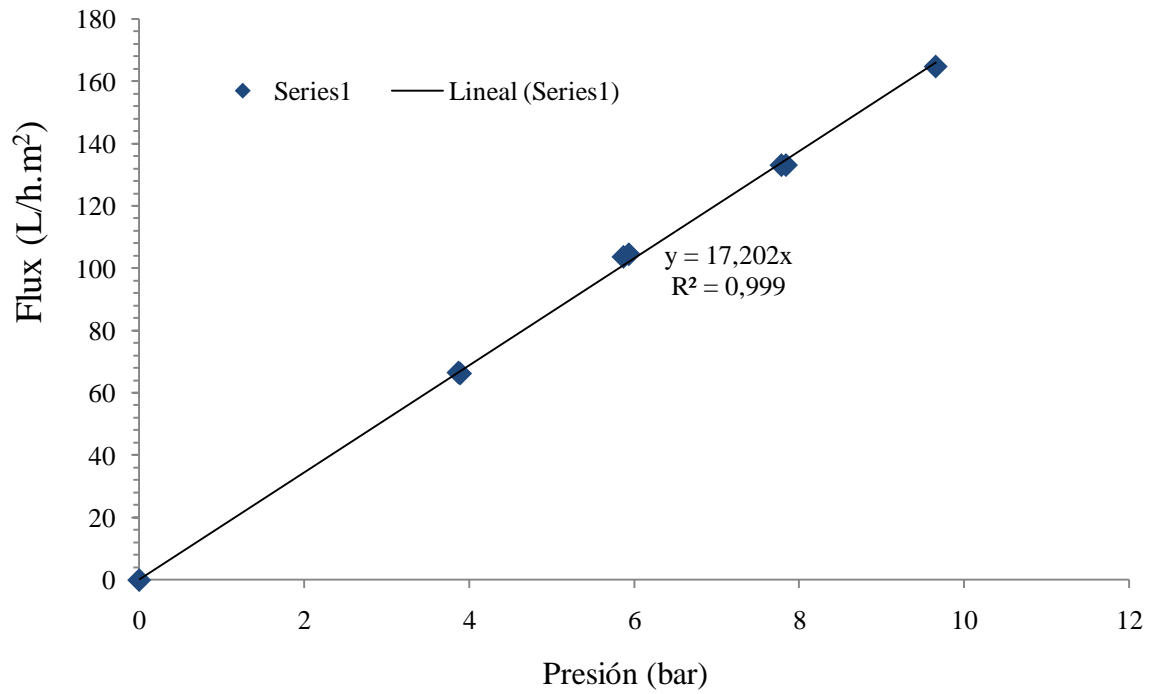


ENSAYO DE PERMEABILIDAD 3 - 302986 AGUA DESTILADA

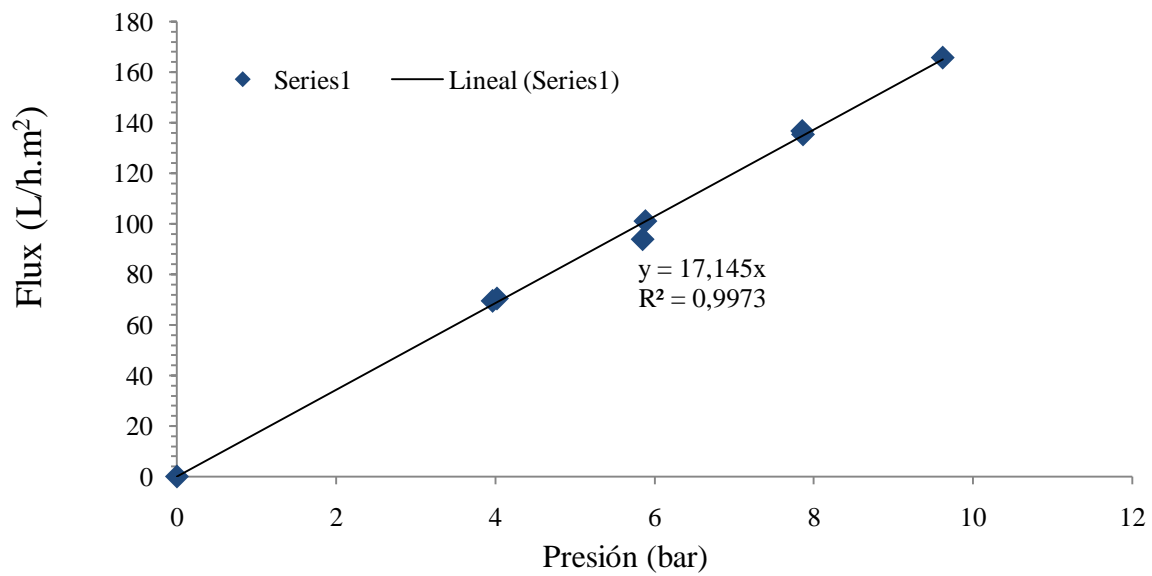


A.2.2. Membrana NF-270

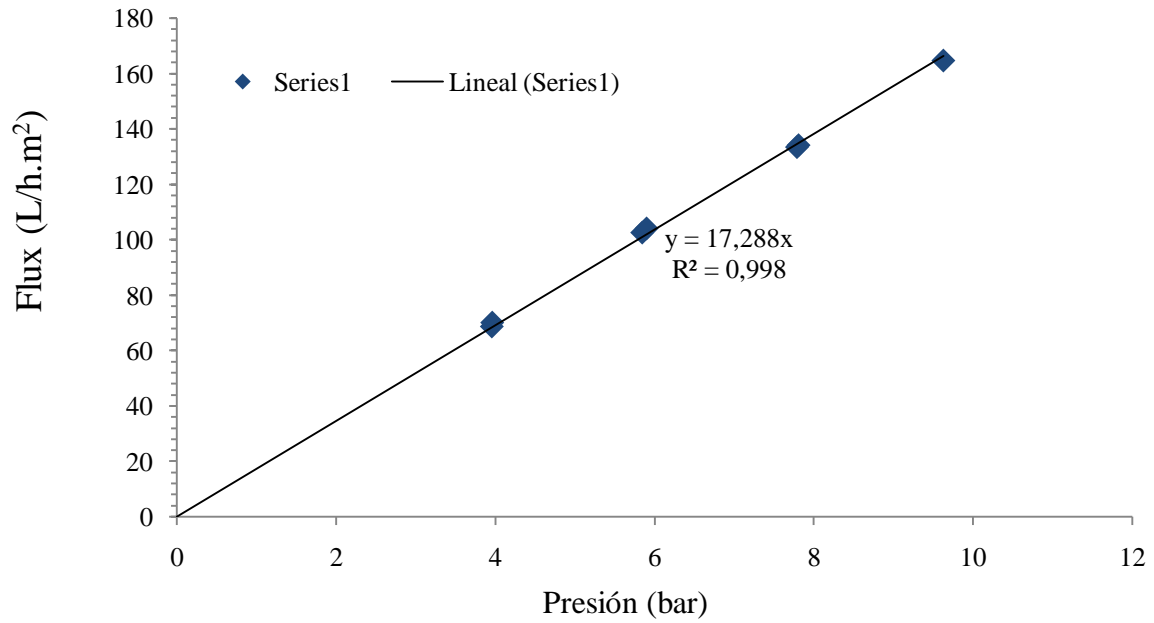
ENSAYO DE PERMEABILIDAD 1 - NF270 AGUA DESTILADA



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 2 - NF270 AGUA DESTILADA

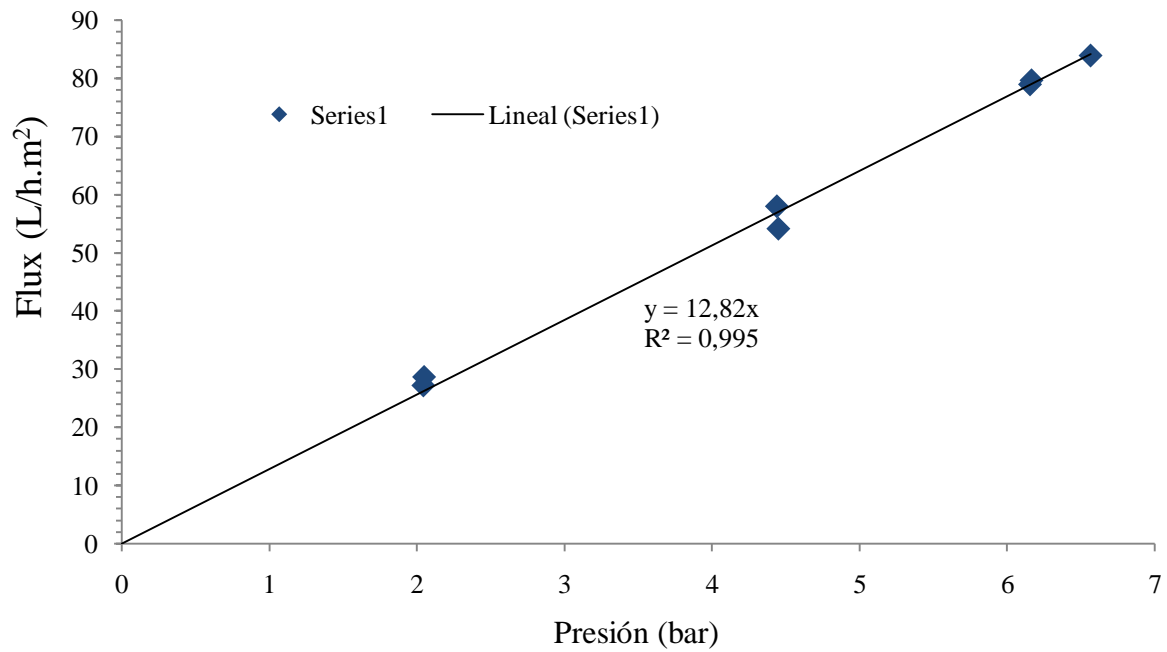


ENSAYO DE PERMEABILIDAD 3 - NF270 AGUA DESTILADA

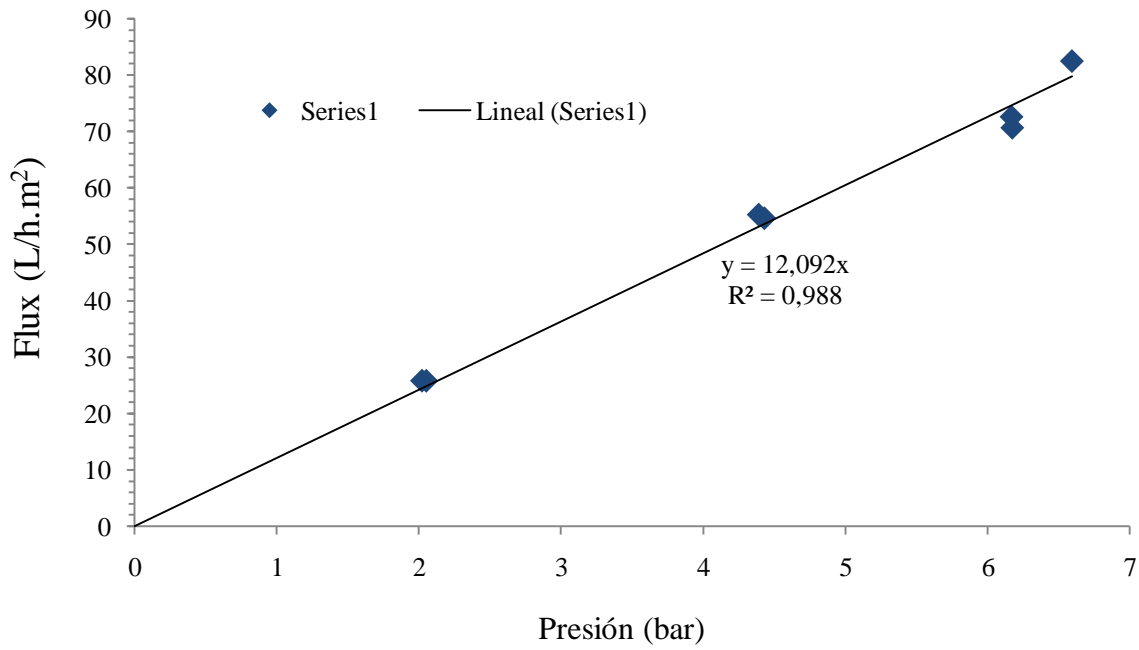


A.2.3. Membrana NF-90

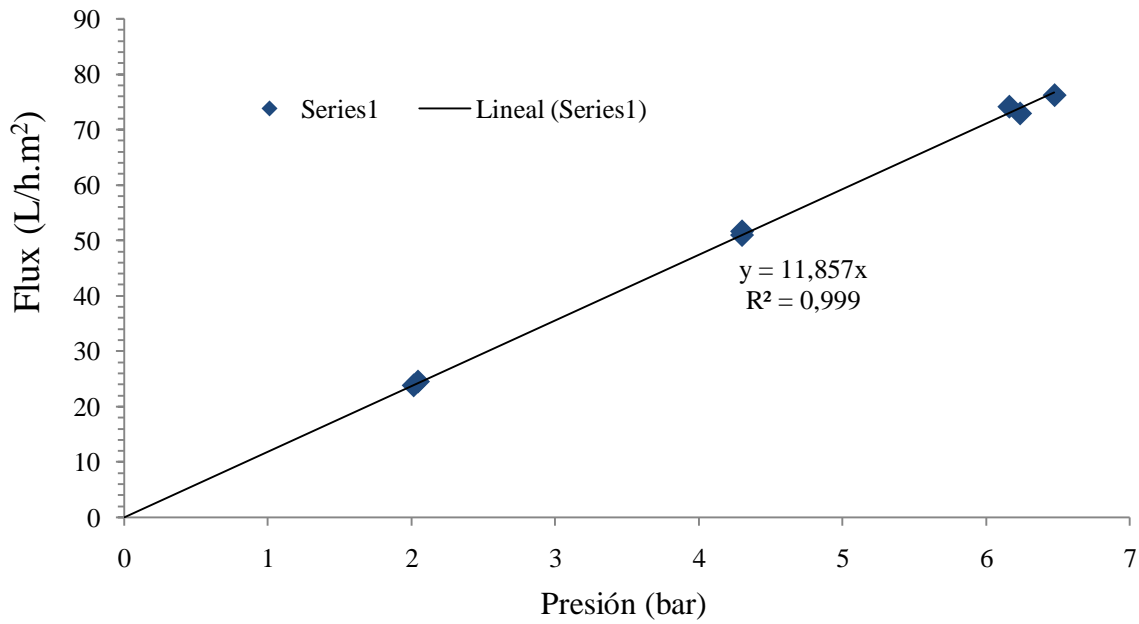
ENSAYO DE PERMEABILIDAD 1 - NF90 AGUA DESTILADA



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 2 - NF90
AGUA DESTILADA

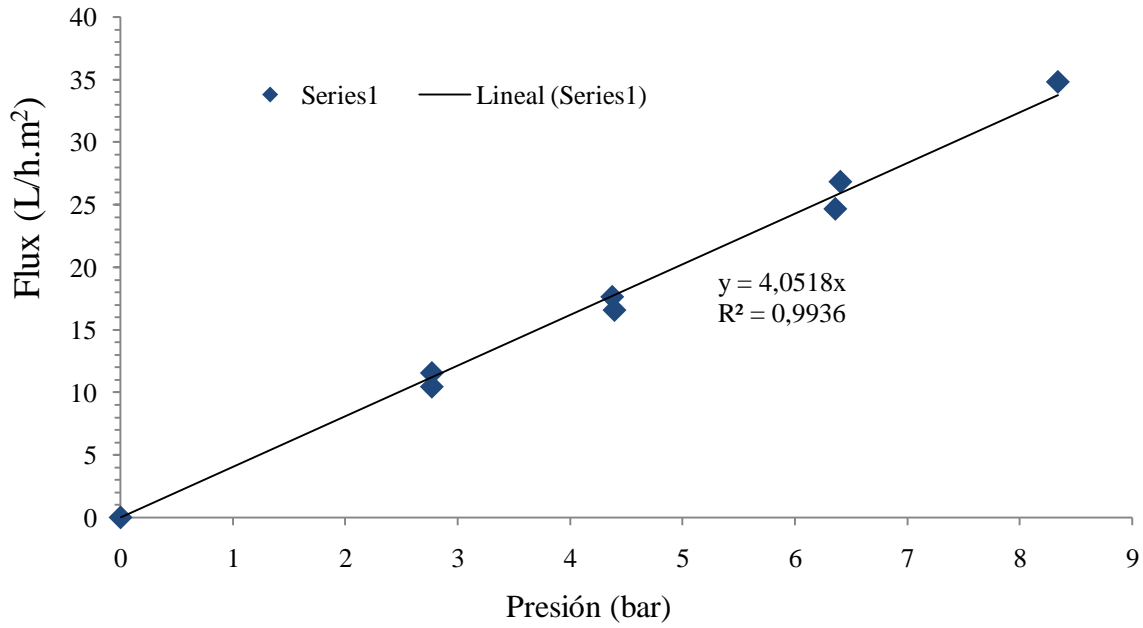


ENSAYO DE PERMEABILIDAD 3 - NF90
AGUA DESTILADA

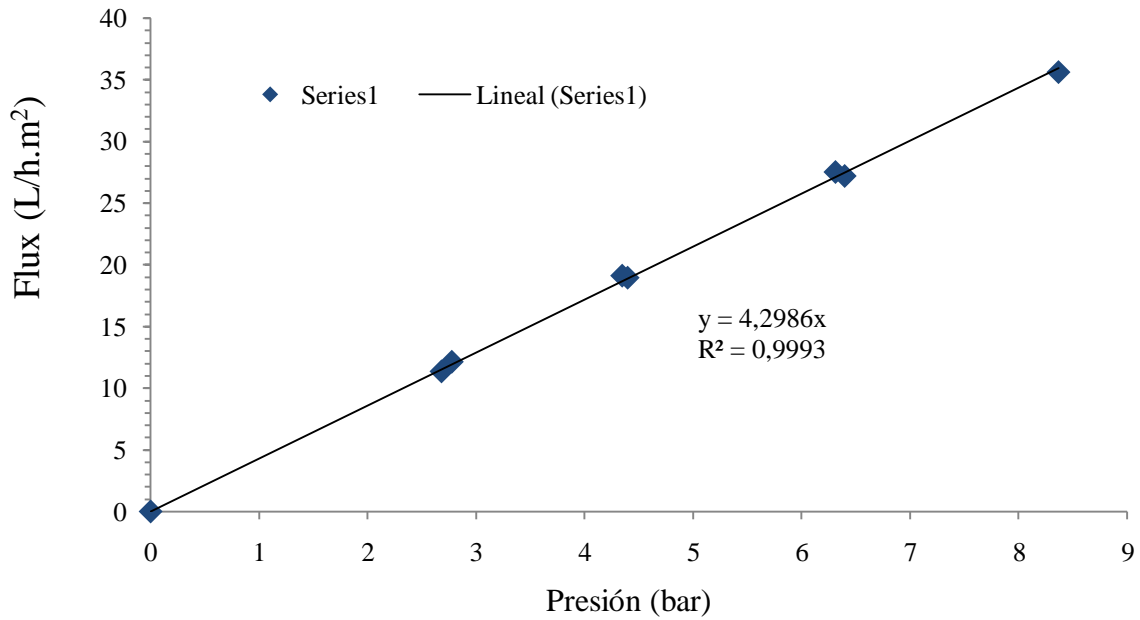


A.2.4. Membrana TFC-SR3

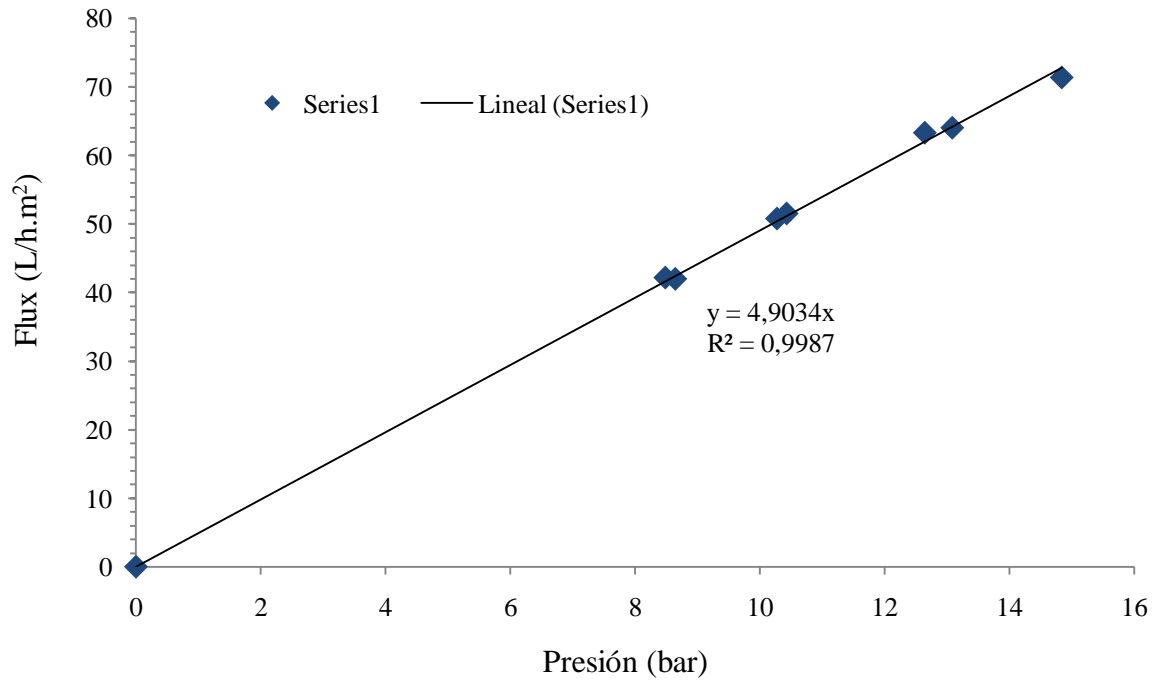
ENSAYO DE PERMEABILIDAD 1 - TFC-SR3
AGUA DESTILADA



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 2 - TFC-SR3
AGUA DESTILADA

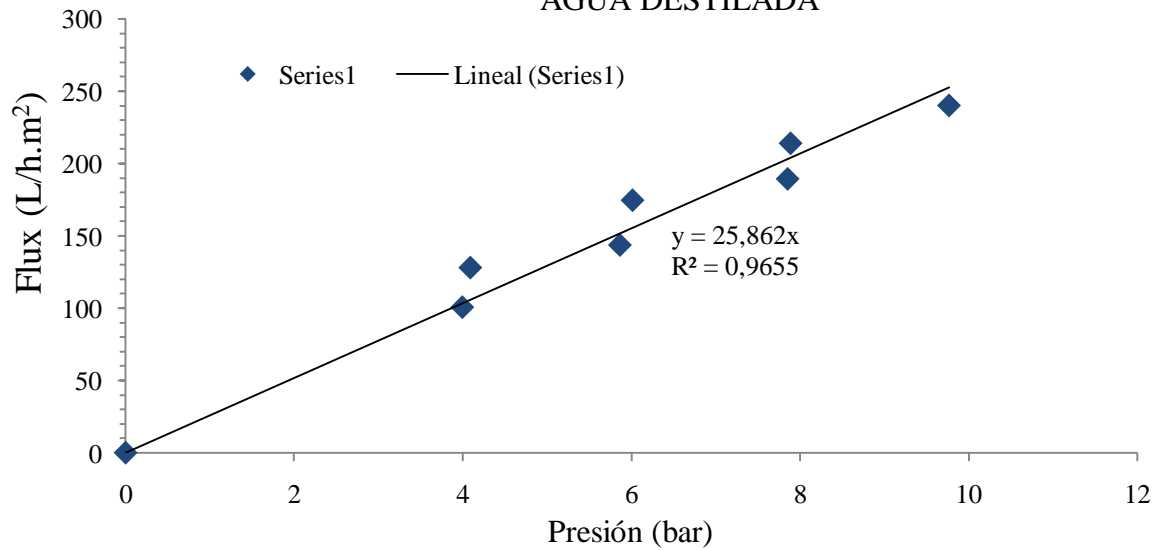


ENSAYO DE PERMEABILIDAD 3 - TFC-SR3
AGUA DESTILADA

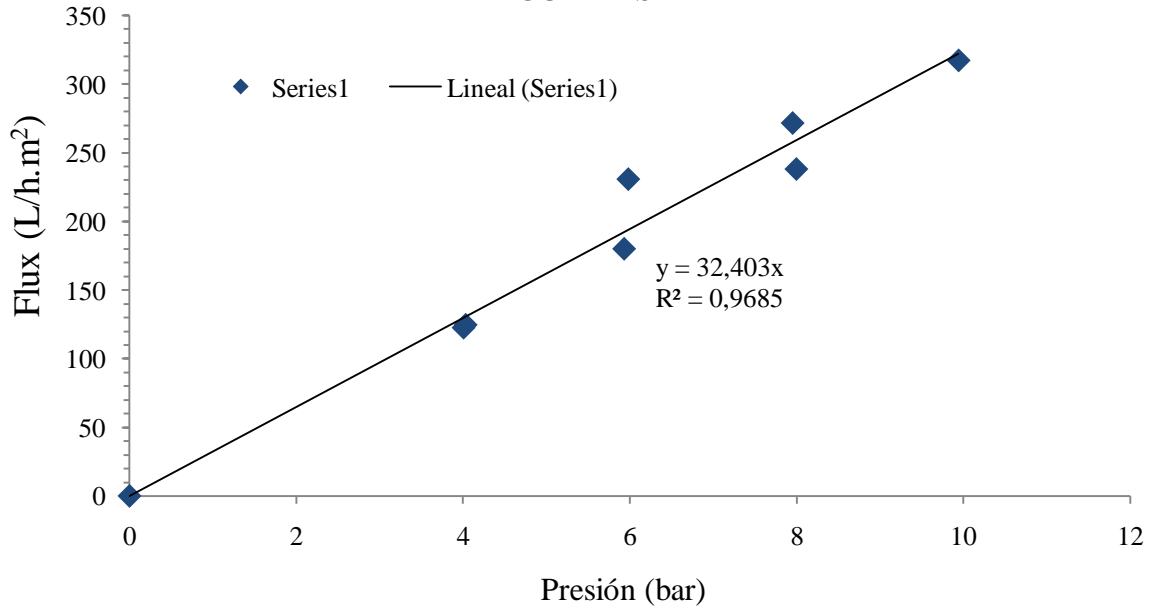


A.2.5. Membrana ESNA1-LF

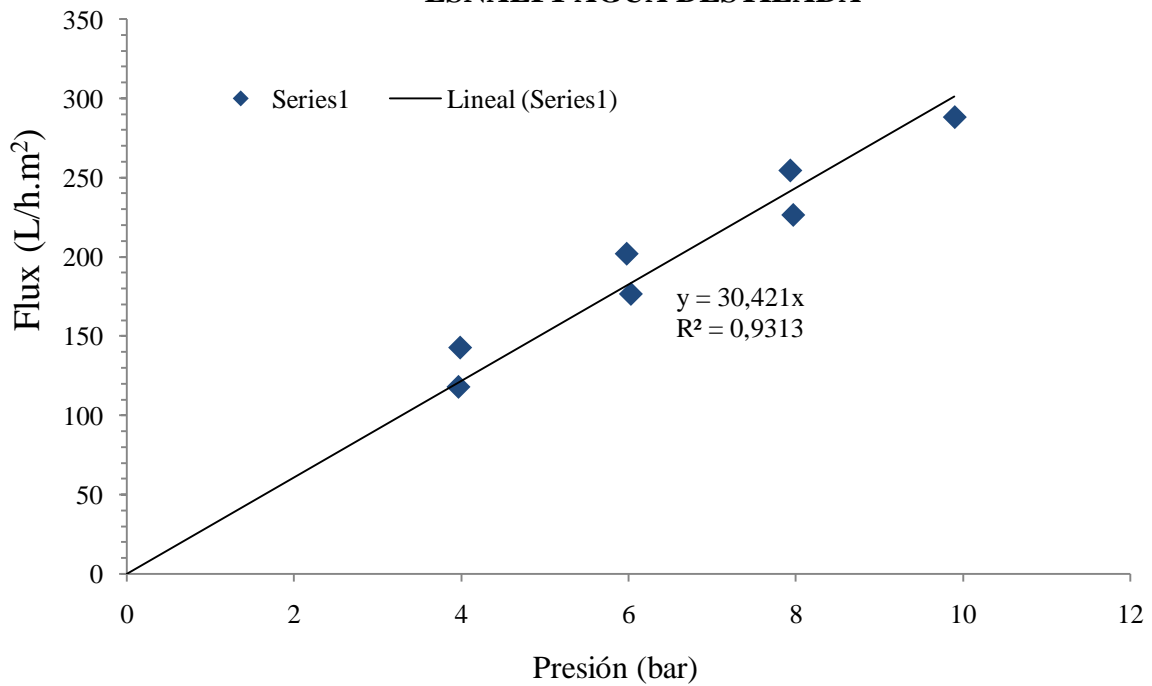
ENSAYO DE PERMEABILIDAD 1 - ESNA1-LF
AGUA DESTILADA



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 2 - ESNA1-LF
AGUA DESTILADA



ENSAYO DE PERMEABILIDAD 3 -
ESNALF1 AGUA DESTILADA



ANEXO 3

A.3.1. Elaboración curva MFI para el agua del Manantial de Cerro Colorado

tiempo (seg)	Q (mL/min)	Q (L/s)	1/Q (s/L)	V _{acumulado} (mL)	V _{acumulado} (L)
0		0.000	0.000	0.00	0.00
30	1910	0.03183	31.414	955.00	0.96
60	1840	0.03067	32.609	1840.00	1.84
90	1740	0.02900	34.483	2610.00	2.61
120	1570	0.02617	38.217	3140.00	3.14
150	1350	0.02250	44.444	3375.00	3.38
180	1190	0.01983	50.420	3570.00	3.57
210	1050	0.01750	57.143	3675.00	3.68
240	940	0.01567	63.830	3760.00	3.76
270	870	0.01450	68.966	3915.00	3.92
300	790	0.01317	75.949	3950.00	3.95
360	680	0.01133	88.235	4080.00	4.08
390	630	0.01050	95.238	4095.00	4.10
420	590	0.00983	101.695	4130.00	4.13
450	550	0.00917	109.091	4125.00	4.13
480	510	0.00850	117.647	4080.00	4.08
510	490	0.00817	122.449	4165.00	4.17
540	460	0.00767	130.435	4140.00	4.14
570	430	0.00717	139.535	4085.00	4.09
600	420	0.00700	142.857	4200.00	4.20
690	370	0.00617	162.162	4255.00	4.26
720	360	0.00600	166.667	4320.00	4.32
750	340	0.00567	176.471	4250.00	4.25
780	330	0.00550	181.818	4290.00	4.29
810	310	0.00517	193.548	4185.00	4.19
840	300	0.00500	200.000	4200.00	4.20
870	290	0.00483	206.897	4205.00	4.21
900	290	0.00483	206.897	4350.00	4.35

Curva MFI_{0.45} para el agua del Manantial de Cerro Colorado

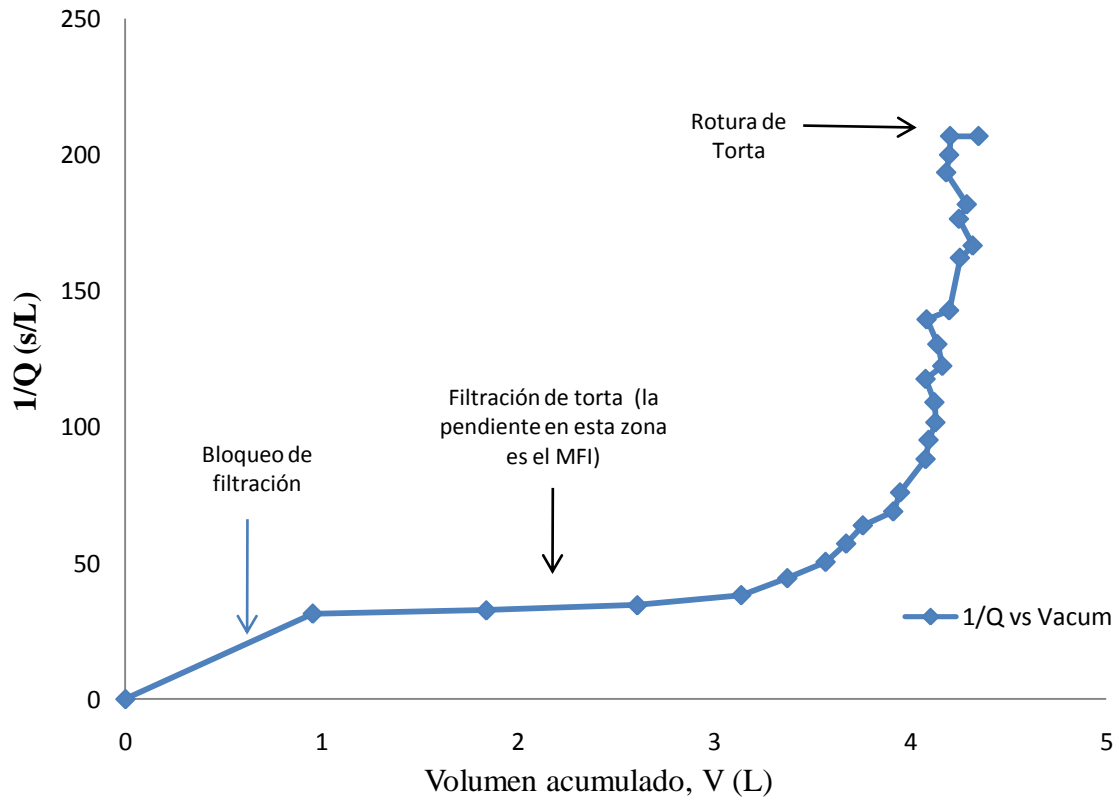


Figura A3.1. Curva de MFI para el agua de Cerro Colorado



Figura A3.2. a) y b) Equipo para medición de SDI adaptado al módulo experimental.



Figura A3.3. Filtros Millipore de 0.45 μm utilizados con el equipo AutoSDI

ANEXO 4. Fotografías para ángulo de contacto

A4.1. Membrana 302986

a) *con agua destilada*



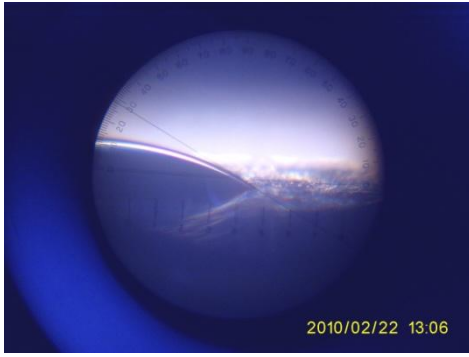
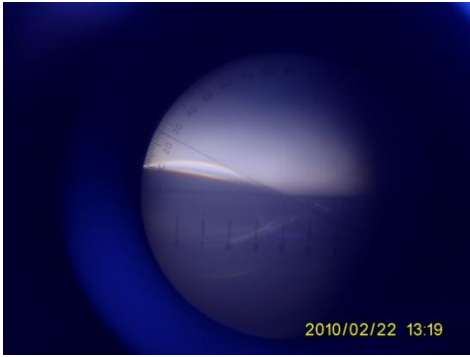
b) con agua de Cerro Colorado



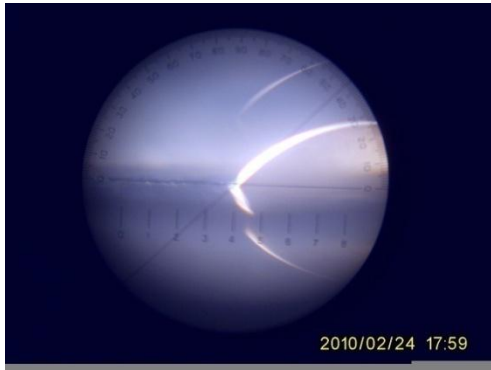
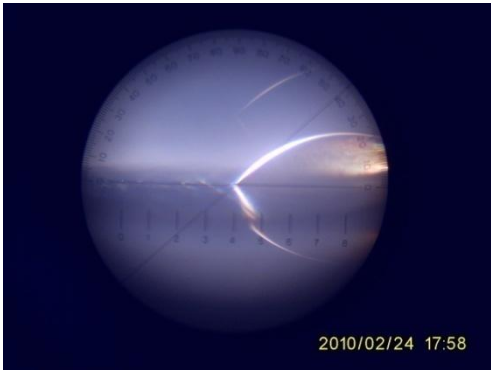
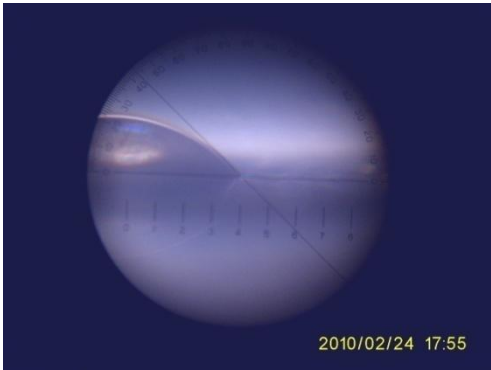
A4.2. Membrana NF90

a) Con agua limpia



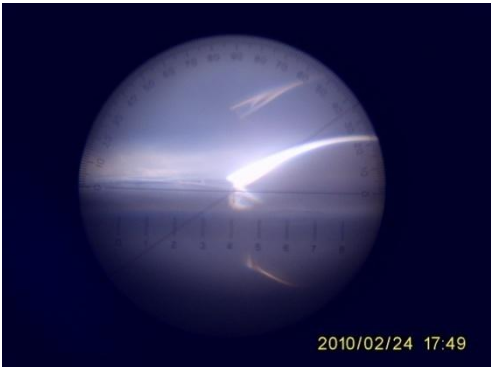
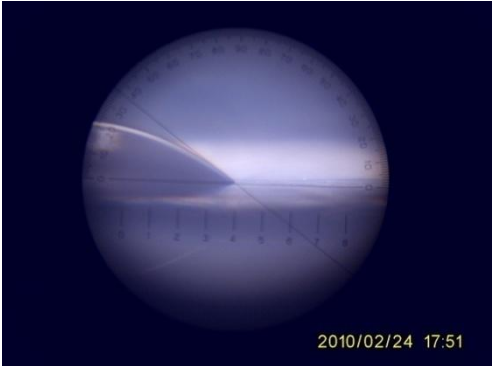
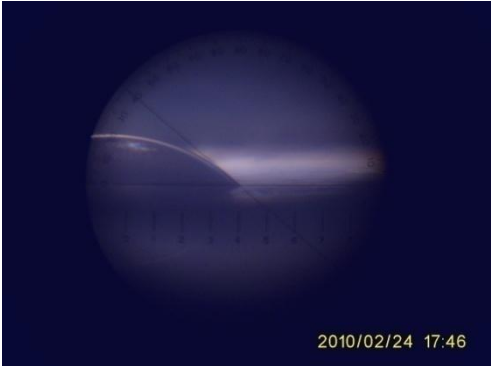


b) Con agua de Cerro Colorado

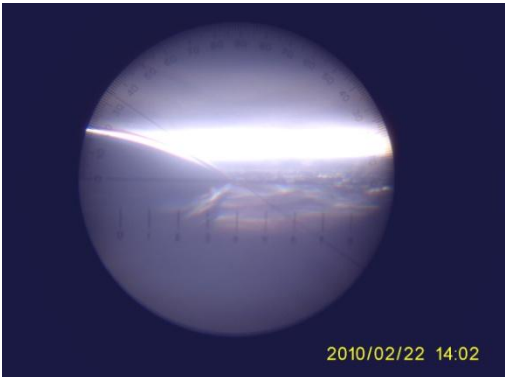
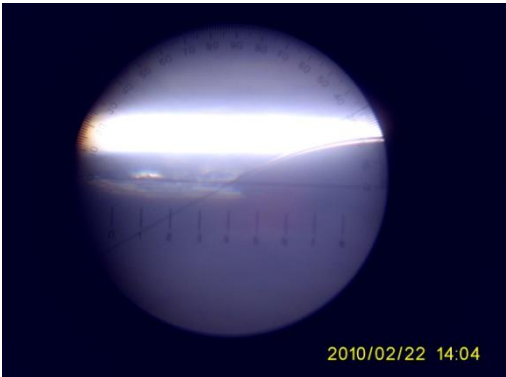


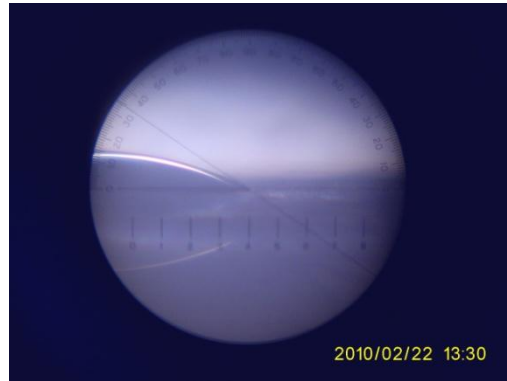
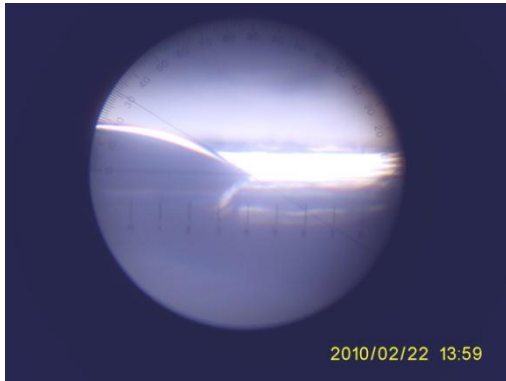
A4.3. Membrana TFC-SR3

a) Con agua destilada



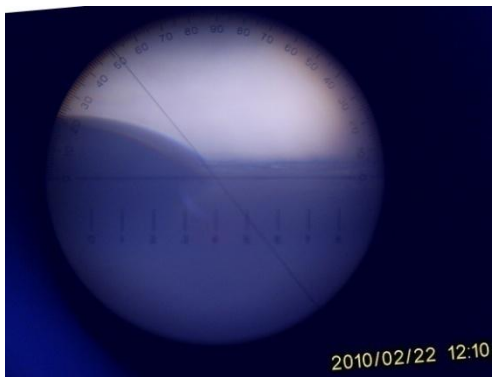
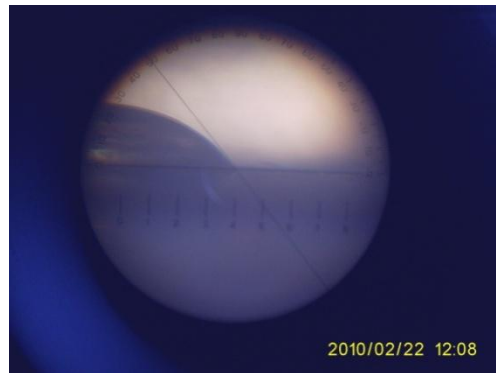
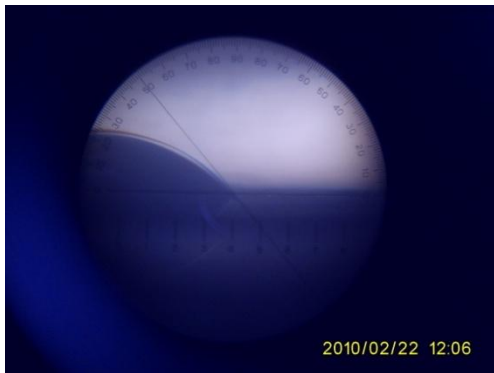
b) Con agua de Cerro Colorado

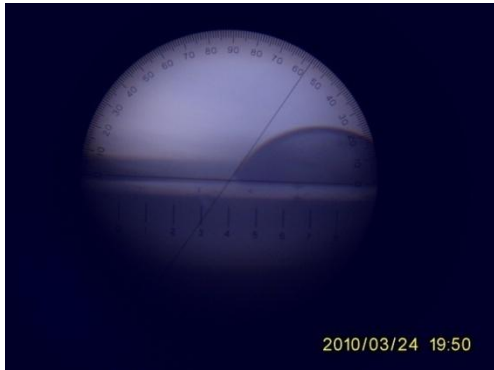




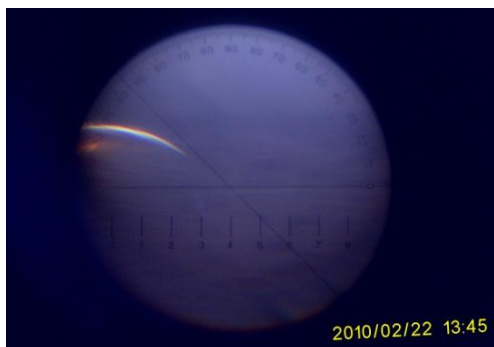
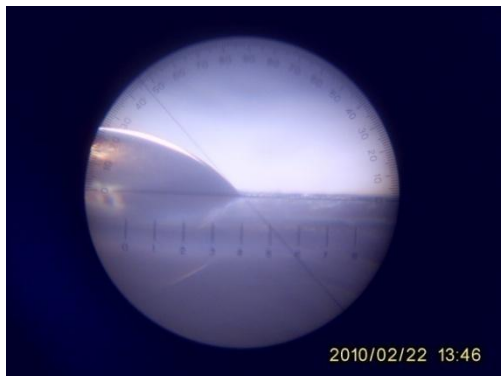
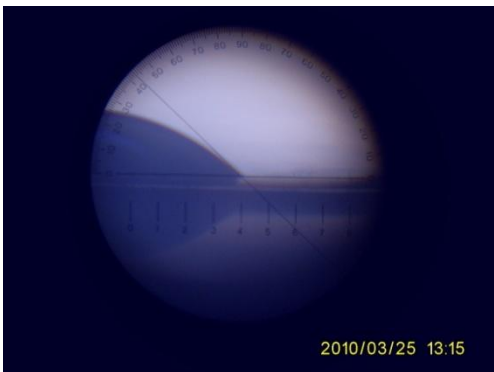
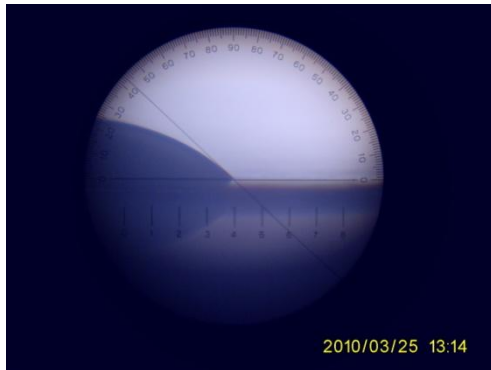
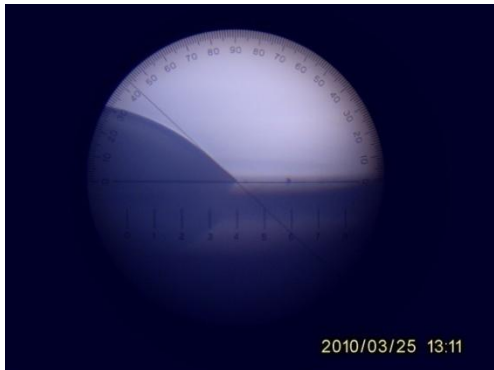
A4.4. Membrana ESNA1-LF

a) *Con agua destilada*





b) Con agua de Cerro Colorado



ANEXO 5. Mediciones de Flux Crítico

A5.1. Membrana 302986

PTM (bar)					FLUX (L.m ⁻² .h ⁻¹)				
ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.
2.76	2.68	2.85	2.76	0.085	5.93	6.01	6.04	6.0	0.057
3.64	3.60	3.67	3.64	0.035	8.00	7.70	7.99	7.9	0.170
2.65	2.71	2.73	2.70	0.042	5.91	5.85	5.93	5.9	0.042
4.48	4.39	4.54	4.47	0.075	9.60	10.10	9.70	9.8	0.265
3.61	3.64	3.62	3.62	0.015	8.00	8.12	8.42	8.2	0.216
5.43	5.54	5.62	5.53	0.095	11.34	11.71	12.45	11.8	0.565
4.56	4.52	4.58	4.55	0.031	9.89	10.14	10.08	10.0	0.131
6.18	6.26	6.19	6.21	0.044	13.10	13.74	13.56	13.5	0.330
5.50	5.71	5.65	5.62	0.108	12.04	12.45	12.10	12.2	0.221
7.62	7.54	7.57	7.58	0.040	16.66	16.42	16.94	16.7	0.260
6.20	6.21	6.11	6.17	0.055	13.43	13.66	13.71	13.6	0.149
9.01	8.87	8.91	8.93	0.072	21.71	22.88	22.54	22.4	0.602
7.50	7.50	7.53	7.51	0.017	16.61	16.01	16.07	16.2	0.330

A5.2. Membrana NF-90

PTM (bar)					FLUX (L.m ⁻² h ⁻¹)				
ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.
2.70	2.62	2.79	2.70	0.085	28.54	29.61	29.14	29.10	0.536
3.74	3.56	3.81	3.70	0.129	39.70	39.80	38.97	39.49	0.453
2.76	2.78	2.69	2.74	0.047	30.94	30.38	30.69	30.67	0.281
4.61	4.63	4.65	4.63	0.018	49.70	49.60	50.12	49.81	0.276
3.68	3.66	3.61	3.65	0.036	39.07	39.16	39.34	39.19	0.137
5.70	5.63	5.63	5.65	0.040	60.52	61.15	60.43	60.70	0.392
4.43	4.54	4.43	4.47	0.064	48.23	48.93	49.23	48.80	0.513
6.38	6.19	6.46	6.34	0.139	69.87	69.07	69.59	69.51	0.406
5.52	5.58	5.55	5.55	0.030	54.23	54.70	54.27	54.40	0.261
7.63	7.60	7.58	7.60	0.025	74.25	75.11	74.74	74.70	0.431
6.50	6.45	6.50	6.48	0.029	59.97	63.30	63.02	62.10	1.847
9.28	9.33	9.35	9.32	0.036	87.86	88.51	88.53	88.30	0.381
7.57	7.61	7.55	7.58	0.031	70.23	71.28	70.89	70.80	0.531

A5.3. Membrana NF-270

PTM (bar)					FLUX (L.m ⁻² h ⁻¹)				
ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.
2.58	2.70	2.68	2.65	0.064	25.22	26.61	26.11	26.0	0.704
3.48	3.61	3.51	3.53	0.068	35.08	37.75	36.20	36.3	1.341
2.57	2.55	2.64	2.59	0.047	25.50	26.09	28.01	26.5	1.312
4.38	4.62	4.54	4.51	0.122	46.91	46.50	48.14	47.2	0.853
3.49	3.55	3.53	3.52	0.031	36.69	34.62	38.95	36.8	2.166
5.50	5.61	5.53	5.55	0.057	55.39	58.29	57.74	57.1	1.540
4.60	4.50	4.54	4.55	0.050	47.10	47.29	46.89	47.1	0.200
6.51	6.49	6.57	6.52	0.042	68.38	68.41	67.96	68.3	0.252
5.51	5.57	5.59	5.56	0.042	56.18	59.74	58.76	58.2	1.839
7.49	7.62	7.56	7.56	0.065	77.91	78.45	78.71	78.4	0.408
6.30	6.25	6.34	6.30	0.045	65.39	66.81	63.98	65.4	1.415
8.12	8.21	8.19	8.17	0.047	83.29	86.72	85.40	85.1	1.730
7.50	7.61	7.52	7.54	0.059	77.29	79.31	78.96	78.5	1.079

A5.4. Membrana ESNA1-LF

PTM (bar)					FLUX (L.m ⁻² .h ⁻¹)				
ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	Promedi o	Desv. Est.
2.66	2.54	2.71	2.64	0.087	42.99	41.53	45.28	43.27	1.893
3.64	3.55	3.71	3.63	0.080	62.43	60.74	61.92	61.70	0.865
2.69	2.54	2.61	2.61	0.075	46.32	43.69	44.68	44.90	1.330
4.50	4.49	4.52	4.50	0.014	76.07	72.91	77.26	75.41	2.248
3.71	3.57	3.68	3.65	0.074	55.76	53.01	55.60	54.79	1.543
5.67	5.56	5.44	5.56	0.115	90.89	87.40	87.69	88.66	1.935
4.28	4.20	4.43	4.30	0.117	63.94	60.73	66.54	63.74	2.909
6.37	6.47	6.58	6.47	0.105	96.19	96.60	100.87	97.89	2.594
5.39	5.58	5.54	5.50	0.100	75.46	77.01	78.74	77.07	1.641
7.62	7.43	7.65	7.57	0.119	111.95	107.00	115.48	111.48	4.262
6.27	6.41	6.31	6.33	0.072	88.03	88.52	87.95	88.17	0.310
8.27	8.19	8.33	8.26	0.070	113.24	114.70	114.95	114.30	0.925
7.56	7.49	7.62	7.56	0.065	111.25	98.42	89.14	99.60	11.102

A5.5. Membrana TFC-SR3

PTM (bar)					FLUX (L.m ⁻² h ⁻¹)				
ENSAYO	ENSAYO	ENSAYO	Promedi	Desv.	ENSAYO	ENSAYO	ENSAYO	Promedi	Desv.
1	2	3	o	Est.	1	2	3	o	Est.
2.70	2.65	2.74	2.70	0.045	10.90	11.30	11.00	11.07	0.208
6.20	6.81	6.34	6.45	0.320	27.00	28.34	27.50	27.61	0.677
4.48	4.17	4.62	4.42	0.230	19.34	19.20	19.10	19.21	0.121
8.62	8.38	8.62	8.54	0.139	37.00	37.80	37.60	37.47	0.416
6.38	6.38	6.38	6.38	0.000	27.15	27.61	27.94	27.57	0.397
11.61	10.97	11.60	11.39	0.367	52.60	51.90	51.90	52.13	0.404
10.15	10.71	10.53	10.46	0.286	47.71	47.68	48.32	47.90	0.361
12.00	12.71	13.00	12.57	0.514	56.45	57.22	57.60	57.09	0.586
11.27	11.71	11.63	11.54	0.234	48.62	48.93	48.81	48.79	0.156
13.76	13.29	13.48	13.51	0.238	57.28	56.91	57.06	57.08	0.186
12.21	12.69	12.56	12.49	0.248	49.77	50.44	50.08	50.10	0.335
15.20	14.50	14.41	14.70	0.432	61.35	60.78	60.93	61.02	0.295
14.00	13.21	13.44	13.55	0.406	53.10	52.28	52.48	52.62	0.428
16.23	15.20	15.20	15.54	0.595	64.06	63.21	62.71	63.33	0.683
15.08	14.00	14.48	14.52	0.541	57.81	55.84	56.68	56.78	0.989
16.50	16.60	16.49	16.53	0.061	64.24	64.94	66.10	65.09	0.939
15.41	15.48	15.63	15.51	0.112	58.20	58.70	59.10	58.67	0.451

ANEXO 6. Evaluación del Ensuciamiento, ajuste a modelos matemáticos empíricos

A6.1. Membrana TFC-SR3

a) Pruebas de ensuciamiento en condiciones supercríticas

Tiempo (h)	Flux (L/m ² h) a P= 15.77 Bar			Promedio	Desv. Est.
	1	2	3		
0.5					
0.7	83.6	85.2	84.2	84.3	0.808290377
1.0	80.9	83.0	81.3	81.7	1.115048579
1.3	79.4	80.9	78.9	79.7	1.040833
1.5					
1.7	74.6	76.2	76.5	75.8	1.021436896
2.0	73.4	74.1	74.7	74.1	0.65064071
2.3	68.2	70.1	71.2	69.8	1.517673658
2.5					
2.7	67.6	69.1	67.7	68.1	0.838649708
3.0	64.9	66.3	65.2	65.5	0.73711148
3.3	61.8	64.1	62.3	62.7	1.209683154
4.0	63.5	63.7	62.3	63.2	0.757187779

b) Pruebas de ensuciamiento en condiciones sub-críticas

Tiempo (h)	Flux (L/m ² h) a P= 11.99 Bar			Promedio	Desv. Est.
	1	2	3		
0.5	51.4	51.6	51.2	51.4	0.2
0.7					
1.0	51.7	52.5	53.1	52.4	0.7
1.3					
1.5	51.87	53.2	51.6	52.2	0.9
1.7					
2.0					
2.3					
2.5	49.2	52.2	54.1	51.8	2.5
2.7					
3.0	52.4	52.7	53.1	52.7	0.4
3.3					
4.0	51.2	51.6	53	51.9	0.9

c) Resultados del ajuste de los modelos sobre los valores promedio

Modelo de Shaalan: $J_p = J_0 \cdot (a + b \cdot \exp(-c \cdot t))$

General model:

$$f(x) = 84.3 \cdot (a + b \cdot \exp(-c \cdot x))$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 0.5751 \quad (0.3197, 0.8306)$$

$$b = 0.5405 \quad (0.3444, 0.7365)$$

$$c = 0.3133 \quad (0.02416, 0.6024)$$

Goodness of fit:

SSE: 11.53

R-square: 0.9789

Adjusted R-square: 0.9729

RMSE: 1.283

Modelo de Stoller y Chianese: $J_p = (a \cdot (15.77 - 0.88) - 56.89) \cdot \exp(-b \cdot t) + 56.89$

General model:

$$f(x) = (a \cdot (15.77 - 0.88) - 56.89) \cdot \exp(-b \cdot x) + 56.89$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 6.528 \quad (6.193, 6.862)$$

$$b = 0.4803 \quad (0.4032, 0.5574)$$

Goodness of fit:

SSE: 15.1

R-square: 0.9724

Adjusted R-square: 0.969

RMSE: 1.374

A6.2. Membrana NF90

a) Pruebas de ensuciamiento en condiciones supercríticas

Tiempo (h)	Flux (L/m ² h) a P= 8.00 Bar			Promedio	Desv. Est.
	1	2	3		
1.0	80.6	77.80	79.8	79.4	1.44
1.5	77.2	76.8	78.1	77.4	0.67
2.0	76.7	77.1	77.3	77.0	0.31
2.5	75.5	76.10	75.4	75.7	0.38
3.0	74.9	75.40	74.5	74.9	0.45
3.5	73.2	72.4	72.7	72.8	0.40
4.0	72.8	73.10	72.6	72.8	0.25
4.5	73.1	72.80	71.8	72.6	0.68
5.0	71.4	71.4	69.9	70.9	0.87
5.5	70.1	69.70	69.5	69.8	0.31
6.0	70.4	69.40	70.1	70.0	0.51

b) Pruebas de ensuciamiento en condiciones sub-críticas

Tiempo (h)	Flux (L/m ² h) a P= 8.00 Bar			Promedio	Desv. Est.
	1	2	3		
1.17	61.4	59.9	63.4	61.6	1.75
1.67	58.9	62.3	59.3	60.2	1.85
2.17	59.6	59.3	58.9	59.3	0.35
2.67	59.9	61.3	59.1	60.1	1.11
3.17	59.1	60.5	57.6	59.1	1.45
3.67	59.4	60.4	57.9	59.2	1.26
4.17	59.8	60.1	58.4	59.4	0.91
5.00	57.6	58.4	57.6	57.9	0.46
6.00	59.2	60.2	58.3	59.2	0.95
1.17	61.4	59.9	63.4	61.6	1.76
1.67	58.9	62.3	59.3	60.2	1.86

c) Resultados del ajuste de los modelos sobre los valores promedio

Modelo de Shaalan: $J_p = J_0 * (a + b * \exp(-c * t))$

General model:

$$f(x) = 79.4 * (a + b * \exp(-c * x))$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 0.7902 \quad (0.6547, 0.9257)$$

$$b = 0.2511 \quad (0.14, 0.3622)$$

$$c = 0.1812 \quad (0.003353, 0.3591)$$

Goodness of fit:

SSE: 1.975

R-square: 0.9803

Adjusted R-square: 0.9746

RMSE: 0.5311

Modelo de Stoller y Chianese: $J_p = (a * (8.00 - 0.88) - 56.89) * \exp(-b * t) + 56.89$

General model:

$$f(x) = (a * (8 - 0.88) - 69.513) * \exp(-b * x) + 69.513$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$a = 12.02 \quad (11.49, 12.55)$$

$$b = 0.4353 \quad (0.3219, 0.5488)$$

Goodness of fit:

SSE: 5.495

R-square: 0.9451

Adjusted R-square: 0.9382

RMSE: 0.8288

ANEXO 7. Balances de masas para la evaluación de la adsorción en membranas

A7.1. Ensuciamiento membrana NF90 (26-10-2009)

Tabla A7.1.1: Caracterización Cerro Colorado

pH:	7.61	
Cond:	1,680.00	mS/cm
SDT:	1,176.00	mg/L
Salinidad:	0.70	o/oo
AUV ₂₅₄	0.046	cm ⁻¹
Dureza Total (mg/l de CaCO ₃)	403.00	mg/L de CaCO ₃
Dureza de Calcio (mg/l de CaCO ₃)	218.00	mg/L de CaCO ₃
Dureza de Magnesio (mg/l de CaCO ₃)	185.00	mg/L de CaCO ₃
Carbón Orgánico Disuelto (mg/L)	2.30	mg/L
Temperatura:	14.50	°C

Tabla A7.1.2: Evaluación remoción de contaminantes en condiciones supercríticas

Tiempo (h)	Presión (PTM)	pH		SDT (mg/l)			Conductividad (µS/cm)		
		A	P	A	P	% R	A	P	% R
1	7.96	8.2	7.51	1,230.00	254.00	79.35	1761.00	362.00	79.44
2	7.94	8.24	8.14	1,251.00	110.00	91.21	1784.00	159.00	91.09
3	7.89	8.32	8.17	1,258.00	87.00	93.08	1804.00	124.00	93.13
4	7.85	8.40	7.22	1,324.00	69.00	94.79	1891.00	99.00	94.76
5	7.89	8.47	8.20	1,328.00	76.00	94.28	1897.00	108.00	94.31
6	7.91	8.53	8.35	1,380.00	77.00	94.42	1974.00	109.00	94.48

Tiempo (h)	Dureza Total (mg/l de CaCO ₃)			Dureza de Calcio (mg/l de CaCO ₃)			Dureza de Magnesio (mg/l de CaCO ₃)		
	A	P	% R	A	P	% R	A	P	% R
1	305.00	43.30	85.80	218.00	17.00	92.20	87.00	26.30	69.77
2	242.50	35.80	85.24	219.00	14.00	93.61	23.50	21.80	7.23
3	337.00	34.60	89.73	220.00	12.00	94.55	117.00	22.60	80.68
4	317.50	41.00	87.09	218.00	12.00	94.50	99.50	29.00	70.85
5	310.00	29.42	90.51	218.00	11.00	94.95	92.00	18.42	79.98
6	322.00	25.18	92.18	222.00	9.00	95.95	100.00	16.18	83.82

Tiempo (h)	Ca+2 (mg/l)			Mg+2 (mg/l)			AUV ₂₅₄ nm		
	A	P	% R	A	P	% R	A	P	% R
1	87.20	6.80	92.20	20.88	6.31	69.77	0.056	0.000	100.00
2	87.60	5.60	93.61	5.64	5.23	7.23	0.057	0.000	100.00
3	88.00	4.80	94.55	28.08	5.42	80.68	0.070	0.000	100.00
4	87.20	4.80	94.50	23.88	6.96	70.85	0.068	0.000	100.00
5	87.20	4.40	94.95	22.08	4.42	79.98	0.072	0.000	100.00
6	88.80	3.60	95.95	24.00	3.88	83.82	0.078	0.000	100.00

Tiempo (h)	SALINIDAD (o/oo)			CARBON ORGANICO DISUELTO, COD (mg/l)		
	A	P	% R	A	P	% R
1	0.7	0.0	100.00	2.3	0.7	69.57
2	0.7	0.0	100.00	2.3	0.6	73.91
3	0.7	0.0	100.00	2.0	0.5	75.00
4	0.8	0.0	100.00	2.1	0.5	76.19
5	0.8	0.0	100.00	1.9	0.3	84.21
6	0.8	0.0	100.00	2.0	0.1	95.00

A: alimentación

P: permeado

R: remoción

Tabla A7.1.3.: Balance de masas para adsorción de materia orgánica en la membrana NF90
(medida como COD)

$$Ns_i = \frac{Ca_0 * V_0 - Jp_i A_p dt Cp_i - Ca_i * (V_0 - Qp_i dt)}{Qp_i dt}$$

t=1			t=2			t=3		
Ns_1			Ns_2			Ns_3		
$V_0=$	18.45	1	$V_1=$	16.34	1	$V_2=$	14.18	1
$Ca_0=$	2.30	mg/l	$Ca_1=$	2.30	mg/l	$Ca_2=$	2.30	mg/l
		l/m2			l/m2			l/m2
$Jp_1=$	79.40	*h	$Jp_2=$	77.00	*h	$Jp_3=$	74.90	*h
A_p	0.01390	m2	A_p	0.01390	m2	A_p	0.01390	m2
$Ca_1=$	2.30	mg/l	$Ca_2=$	2.30	mg/l	$Ca_3=$	2.00	mg/l
$Cp_1=$	0.70	mg/l	$Cp_2=$	0.60	mg/l	$Cp_3=$	0.50	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Qp_1	1.10	l/h	Qp_2	1.07	l/h	Qp_3	1.04	l/h
$V_1=$	17.035	1	$V_2=$	14.702	1	$V_3=$	13.359	1
$Ns_1 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_1 A_p dt Cp_1 - Ca_1 * (V_0 - Qp_1 dt)}{Qp_1 dt}$		$Ns_2 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_2 A_p dt Cp_2 - Ca_2 * (V_0 - Qp_2 dt)}{Qp_2 dt}$		$Ns_3 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_3 A_p dt Cp_3 - Ca_3 * (V_0 - Qp_3 dt)}{Qp_3 dt}$	
$Ns_1 =$	2.48	mg	$Ns_2 =$	3.11	mg	$Ns_3 =$	5.38	mg

t=4			t=5			t=6		
Ns_4			Ns_5			Ns_6		
$V_3=$	13.13	1	$V_4=$	12.12	1	$V_5=$	10.91	1
$Ca_3=$	2.40	mg/l	$Ca_4=$	2.10	mg/l	$Ca_5=$	1.90	mg/l
		l/m2			l/m2			l/m2
$Jp_4=$	72.80	*h	$Jp_5=$	70.90	*h	$Jp_6=$	70.00	*h
A_p	0.01390	m2	A_p	0.01390	m2	A_p	0.01390	m2
$Ca_4=$	2.10	mg/l	$Ca_5=$	1.90	mg/l	$Ca_6=$	2.00	mg/l
$Cp_4=$	0.50	mg/l	$Cp_5=$	0.30	mg/l	$Cp_6=$	0.10	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Qp_4	1.01	l/h	Qp_5	0.99	l/h	Qp_6	0.97	l/h
$V_4=$	12.37	1	$V_5=$	11.027	1	$V_6=$	9.543	1
$Ns_4 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_4 A_p dt Cp_4 - Ca_4 * (V_0 - Qp_4 dt)}{Qp_4 dt}$		$Ns_5 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_5 A_p dt Cp_5 - Ca_5 * (V_0 - Qp_5 dt)}{Qp_5 dt}$		$Ns_6 =$	$\frac{Ca_0 * V_0 - Jp_6 A_p dt Cp_6 - Ca_6 * (V_0 - Qp_6 dt)}{Qp_6 dt}$	
$Ns_4 =$	5.03	mg	$Ns_5 =$	4.21	mg	$Ns_6 =$	1.54	mg

$$n_i = n_{i-1} + n_{s_i}$$

$$(n_0 = 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

$n_0 =$	0.00	mg
$n_1 = n_0 + n_{s1}$	2.48	mg
$n_2 = n_1 + n_{s2}$	5.60	mg
$n_3 = n_2 + n_{s3}$	10.98	mg
$n_4 = n_3 + n_{s4}$	16.00	mg
$n_5 = n_4 + n_{s5}$	20.21	mg
$n_6 = n_5 + n_{s6}$	21.75	mg

i	n_i (g)	A_m (m ²)	$Q_e = n_i/A_m$	$C_e = C_0 - C_{p_i}$
1	0.00248	0.0139	0.179	1.60
2	0.00560	0.0139	0.403	1.70
3	0.01098	0.0139	0.790	1.80
4	0.01600	0.0139	1.151	1.80
5	0.02021	0.0139	1.454	2.00
6	0.02175	0.0139	1.565	2.20

i	log Q_e	log C_e	C_e/Q_e	1/ C_e	1/ Q_e
1	0.74822387	0.204119983	8.9607	0.625	5.600
2	0.39516364	0.230448921	4.2229	0.588	2.484
3	0.10258245	0.255272505	2.2796	0.556	1.266
4	0.0612339	0.255272505	1.5633	0.556	0.868
5	0.162547	0.301029996	1.3756	0.500	0.688
6	0.19451614	0.342422681	1.4057	0.455	0.639

Tabla A7.1.4.: Balance de masas para adsorción de Ca^{2+} en la membrana NF90

$$Ns_i =$$

$$Ca_0 * V_0 - J_{p_i} A_p dt C_{p_i} - Ca_i * (V_0 - Q_{p_i} dt)$$

t=1			t=2			t=3		
Ns_1			Ns_2			Ns_3		
$V_0=$	18.45	l	$V_1=$	16.34	l	$V_2=$	14.18	l
$Ca_0=$	87.20	mg/l	$Ca_1=$	87.20	mg/l	$Ca_2=$	87.60	mg/l
$J_{p_1}=$	79.40	l/m2 *h	$J_{p_2}=$	77.00	l/m2 *h	$J_{p_3}=$	74.90	l/m2 *h
A_p	0.01380	m2	A_p	0.01380	m2	A_p	0.01380	m2
$Ca_1=$	87.20	mg/l	$Ca_2=$	87.60	mg/l	$Ca_3=$	88.00	mg/l
$C_{p_1}=$	6.80	mg/l	$C_{p_2}=$	5.60	mg/l	$C_{p_3}=$	4.80	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Q_{p_1}	1.10	l/h	Q_{p_2}	1.06	l/h	Q_{p_3}	1.03	l/h
$V_1=$	17.035	l	$V_2=$	14.702	l	$V_3=$	13.359	l
$Ns_1 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$Ns_2 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$Ns_3 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$Ns_1 =$	115.94	mg	$Ns_2 =$	130.57	mg	$Ns_3 =$	61.79	mg
t=4			t=5			t=6		
Ns_4			Ns_5			Ns_6		
$V_3=$	13.13	l	$V_4=$	12.12	l	$V_5=$	10.91	l
$Ca_3=$	88.00	mg/l	$Ca_4=$	87.20	mg/l	$Ca_5=$	87.20	mg/l
$J_{p_4}=$	72.80	l/m2 *h	$J_{p_5}=$	70.90	l/m2 *h	$J_{p_6}=$	70.00	l/m2 *h
A_p	0.01380	m2	A_p	0.01380	m2	A_p	0.01380	m2
$Ca_4=$	87.20	mg/l	$Ca_5=$	87.20	mg/l	$Ca_6=$	88.80	mg/l
$C_{p_4}=$	4.80	mg/l	$C_{p_5}=$	4.40	mg/l	$C_{p_6}=$	3.60	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Q_{p_4}	1.00	l/h	Q_{p_5}	0.98	l/h	Q_{p_6}	0.97	l/h
$V_4=$	12.37	l	$V_5=$	11.027	l	$V_6=$	9.543	l
$Ns_4 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$Ns_5 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$Ns_6 =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$Ns_4 =$	71.95	mg	$Ns_5 =$	91.00	mg	$Ns_6 =$	100.37	mg

$$n_i = n_{i-1} + n_{si} \quad (n_0 = 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

$n_0 =$	0.00	mg
$n_1 = n_0 + n_{s1}$	115.94	mg
$n_2 = n_1 + n_{s2}$	246.50	mg
$n_3 = n_2 + n_{s3}$	308.29	mg
$n_4 = n_3 + n_{s4}$	380.25	mg
$n_5 = n_4 + n_{s5}$	471.25	mg
$n_6 = n_5 + n_{s6}$	571.62	mg

i	n_i	M_m (g)	$Q_e = n_i/A_m$	$C_e = C_0 - C_{pi}$
1	115.94	1.52	76.27	80.40
2	246.50	1.52	162.17	81.60
3	308.29	1.52	202.82	82.40
4	380.25	1.52	250.16	82.40
5	471.25	1.52	310.03	82.80
6	571.62	1.52	376.07	83.60

i	log Q_e	log C_e	Ce/ Q_e	1/Ce	1/ Q_e
1	1.88237886	1.905256049	1.0541	0.01243781	0.01311056
2	2.20997923	1.911690159	0.5032	0.0122549	0.00616624
3	2.30712031	1.915927212	0.4063	0.01213592	0.00493037
4	2.39822209	1.915927212	0.3294	0.01213592	0.0039974
5	2.49140911	1.918030337	0.2671	0.01207729	0.00322545
6	2.57526402	1.922206277	0.2223	0.01196172	0.00265911

A7.2. Ensuciamiento membrana TFC-SR3 (01-11-2009)

Tabla A7.2.1: Caracterización Cerro Colorado

pH:	7.61	
Cond:	1,680.00	mS/cm
SDT:	1,176.00	mg/L
Salinidad:	0.70	o/oo
AUV ₂₅₄	0.046	cm ⁻¹
Dureza Total (mg/l de CaCO ₃)	403.00	mg/l de CaCO ₃
Dureza de Calcio (mg/l de CaCO ₃)	218.00	mg/l de CaCO ₃
Dureza de Magnesio (mg/l de CaCO ₃)	185.00	mg/l de CaCO ₃
Temperatura:	14.50	°C

Tabla A7.2.2: Evaluación remoción de contaminantes en condiciones supercríticas

TIEMPO (min)	PRESION PTM	pH		SDT (mg/l)			Conductividad (µS/cm)		
		A	P	A	P	% R	A	P	% R
40	15.98	8.14	7.20	1,176.00	491.00	58.25	1680.00	701.00	58.27
80	15.73	8.32	7.30	1,214.50	492.00	59.49	1735.00	703.00	59.48
120	15.82	8.28	7.70	1,204.00	487.00	59.55	1720.00	698.00	59.42
160	15.78	8.27	8.13	1,190.00	489.00	58.91	1700.00	698.00	58.94
200	15.90	8.29	7.73	1,183.00	488.00	58.75	1690.00	697.00	58.76
240	15.85	8.34	7.67	1,190.00	489.00	58.91	1700.00	699.00	58.88

TIEMPO (min)	DUREZA TOTAL (mg/l de CaCO ₃)			DUREZA DE CALCIO (mg/l de CaCO ₃)			DUREZA DE MAGNESIO (mg/l de CaCO ₃)		
	A	P	% R	A	P	% R	A	P	% R
40	334.00	134.00	59.88	213.00	18.00	91.55	121.00	116.00	4.13
80	368.00	109.00	70.38	213.00	13.00	93.90	155.00	96.00	38.06
120	369.00	104.00	71.82	215.00	12.00	94.42	154.00	92.00	40.26
160	335.00	76.50	77.16	216.00	12.00	94.44	119.00	64.50	45.80
200	340.00	66.00	80.59	212.00	10.00	95.28	128.00	56.00	56.25
240	328.00	87.00	73.48	216.00	8.00	96.30	112.00	79.00	29.46

TIEMPO (min)	Ca ⁺² (mg/l)			Mg ⁺² (mg/l)			AUV _{254 nm}		
	A	P	% R	A	P	% R	A	P	% R
40	85.20	7.20	91.55	29.04	27.84	4.13	0.064	0.015	76.56
80	85.20	5.20	93.90	37.20	23.04	38.06	0.063	0.012	80.95
120	86.00	4.80	94.42	36.96	22.08	40.26	0.061	0.012	80.33
160	86.40	4.80	94.44	28.56	15.48	45.80	0.061	0.012	80.33
200	84.80	4.00	95.28	30.72	13.44	56.25	0.062	0.011	82.26
240	86.40	3.20	96.30	26.88	18.96	29.46	0.064	0.011	82.81

TIEMPO (min)	SALINIDAD (o/oo)			CARBON ORGANICO DISUELTO, COD (mg/l)		
	A	P	% R	A	P	% R
40	0.7	0.2	71.43	2.1	1.0	52.38
80	0.7	0.2	71.43	2.0	0.7	65.00
120	0.7	0.2	71.43	2.0	0.5	75.00
160	0.7	0.2	71.43	2.1	0.5	76.19
200	0.7	0.2	71.43	2.0	0.4	80.00
240	0.7	0.2	71.43	2.0	0.4	80.00

A: alimentación

P: permeado

R: remoción

Tabla A7.2.3.: Balance de masas para adsorción de materia orgánica en la membrana TFC-SR3 (medida como COD)

$N_{S_i} =$

$$Ca_0 * V_0 - J_{p_i} A_p dt C_{p_i} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_i} dt)$$

t=1			t=2			t=3		
N_{S_1}			N_{S_2}			N_{S_3}		
$V_0 =$	18.73	l	$V_1 =$	17.21	l	$V_2 =$	15.70	l
$Ca_0 =$	2.10	mg/l	$Ca_1 =$	2.10	mg/l	$Ca_2 =$	2.00	mg/l
$J_{p_1} =$	84.30	l/m 2*h	$J_{p_2} =$	79.70	l/m 2*h	$J_{p_3} =$	74.10	l/m 2*h
A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²
$Ca_1 =$	2.10	mg/l	$Ca_2 =$	2.00	mg/l	$Ca_3 =$	2.00	mg/l
$C_{p_1} =$	1.00	mg/l	$C_{p_2} =$	0.70	mg/l	$C_{p_3} =$	0.50	mg/l
$dt =$	1.00	h	$dt =$	1.00	h	$dt =$	1.00	h
Q_{p_1}	1.16	l/h	Q_{p_2}	1.10	l/h	Q_{p_3}	1.02	l/h
$V_1 =$	17.45	l	$V_2 =$	15.97	l	$V_3 =$	14.49	l
$N_{S_1} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{S_2} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{S_3} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$N_{S_1} =$	1.52	mg	$N_{S_2} =$	3.43	mg	$N_{S_3} =$	1.91	mg
t=4			t=5			t=6		
N_{S_4}			N_{S_5}			N_{S_6}		
$V_3 =$	14.24	l	$V_4 =$	12.82	l	$V_5 =$	11.55	l
$Ca_3 =$	2.00	mg/l	$Ca_4 =$	2.10	mg/l	$Ca_5 =$	2.00	mg/l
$J_{p_4} =$	68.10	l/m 2*h	$J_{p_5} =$	62.70	l/m 2*h	$J_{p_6} =$	63.20	l/m 2*h
A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²
$Ca_4 =$	2.10	mg/l	$Ca_5 =$	2.00	mg/l	$Ca_6 =$	2.00	mg/l
$C_{p_4} =$	0.50	mg/l	$C_{p_5} =$	0.40	mg/l	$C_{p_6} =$	0.40	mg/l
$dt =$	1.00	h	$dt =$	1.00	h	$dt =$	1.00	h
Q_{p_4}	0.94	l/h	Q_{p_5}	0.87	l/h	Q_{p_6}	0.87	l/h
$V_4 =$	13.08	l	$V_5 =$	11.8	l	$V_6 =$	10.11	l
$N_{S_4} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{S_5} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{S_6} =$	$Ca_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - Ca_{i^*} (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$N_{S_4} =$	0.54	mg	$N_{S_5} =$	2.98	mg	$N_{S_6} =$	2.53	mg

$n_i = n_{i-1} + n_{si}$	$(n_0 = 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$	
$n_0 =$	0.00	mg
$n_1 = n_0 + n_{s1}$	1.52	mg
$n_2 = n_1 + n_{s2}$	4.95	mg
$n_3 = n_2 + n_{s3}$	6.87	mg
$n_4 = n_3 + n_{s4}$	7.41	mg
$n_5 = n_4 + n_{s5}$	10.39	mg
$n_6 = n_5 + n_{s6}$	12.92	mg

i	$n_i(g)$	$A_m(m^2)$	$Q_e = n_i/A_m$	$C_e = C_0 - C_{pi}$
0	0.0000	0.0139	0.00	0
1	0.0015	0.0139	0.11	1.10
2	0.0050	0.0139	0.36	1.40
3	0.0069	0.0139	0.49	1.60
4	0.0074	0.0139	0.53	1.60
5	0.0104	0.0139	0.75	1.70
6	0.0129	0.0139	0.93	1.70

i	$\log(Q_e)$	$\log(C_e)$	C_e/Q_e	$1/C_e$	$1/Q_e$
0	-	-	-	-	-
1	0.95984179	0.041392685	10.0285	0.90909091	9.11678669
2	0.44808878	0.146128036	3.9284	0.71428571	2.8060072
3	0.30616124	0.204119983	3.2380	0.625	2.02377042
4	0.27316858	0.204119983	3.0012	0.625	1.87572246
5	0.12655084	0.230448921	2.2751	0.58823529	1.33829188
6	0.03183599	0.230448921	1.8293	0.58823529	1.07605878

Tabla A7.2.4.: Balance de masas para adsorción de Ca^{2+} en la membrana TFC-SR3

$$N_{s_i} = \text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_i} A_p dt C_{p_i} - \text{Ca}_i * (V_0 - Q_{p_i} dt)$$

t=1			t=2			t=3		
N_{s_1}			N_{s_2}			N_{s_3}		
$V_0=$	18.73	l	$V_1=$	17.21	l	$V_2=$	15.70	l
$\text{Ca}_0=$	87.20	mg/l	$\text{Ca}_1=$	85.20	mg/l	$\text{Ca}_2=$	85.20	mg/l
$J_{p_1}=$	84.30	l/m ² *h	$J_{p_2}=$	79.70	l/m ² *h	$J_{p_3}=$	74.10	l/m ² *h
A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²
$\text{Ca}_1=$	85.20	mg/l	$\text{Ca}_2=$	85.20	mg/l	$\text{Ca}_3=$	86.00	mg/l
$C_{p_1}=$	7.20	mg/l	$C_{p_2}=$	5.20	mg/l	$C_{p_3}=$	4.80	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Q_{p_1}	1.16	l/h	Q_{p_2}	1.10	l/h	Q_{p_3}	1.02	l/h
$V_1=$	17.45	l	$V_2=$	15.97	l	$V_3=$	14.49	l
$N_{s_1} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{s_2} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{s_3} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$N_{s_1} =$	138.14	mg	$N_{s_2} =$	99.84	mg	$N_{s_3} =$	86.85	mg
t=4			t=5			t=6		
N_{s_4}			N_{s_5}			N_{s_6}		
$V_3=$	14.24	l	$V_4=$	12.82	l	$V_5=$	11.55	l
$\text{Ca}_3=$	86.00	mg/l	$\text{Ca}_4=$	86.40	mg/l	$\text{Ca}_5=$	84.80	mg/l
$J_{p_4}=$	68.10	l/m ² *h	$J_{p_5}=$	62.70	l/m ² *h	$J_{p_6}=$	63.20	l/m ² *h
A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²	A_p	0.01380	m ²
$\text{Ca}_4=$	86.40	mg/l	$\text{Ca}_5=$	84.80	mg/l	$\text{Ca}_6=$	86.40	mg/l
$C_{p_4}=$	4.80	mg/l	$C_{p_5}=$	4.00	mg/l	$C_{p_6}=$	3.20	mg/l
$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h	$dt=$	1.00	h
Q_{p_4}	0.94	l/h	Q_{p_5}	0.87	l/h	Q_{p_6}	0.87	l/h
$V_4=$	13.08	l	$V_5=$	11.8	l	$V_6=$	10.11	l
$N_{s_4} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{s_5} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$		$N_{s_6} =$	$\text{Ca}_0 * V_0 - J_{p_1} A_p dt C_{p_1} - \text{Ca}_1 * (V_0 - Q_{p_1} dt)$	
$N_{s_4} =$	90.02	mg	$N_{s_5} =$	103.55	mg	$N_{s_6} =$	103.15	mg

$$n_i = n_{i-1} + n_{si} \quad (n_0 = 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

$n_0 =$	0.00	mg
$n_1 = n_0 + n_{s1}$	138.14	mg
$n_2 = n_1 + n_{s2}$	237.98	mg
$n_3 = n_2 + n_{s3}$	324.83	mg
$n_4 = n_3 + n_{s4}$	414.85	mg
$n_5 = n_4 + n_{s5}$	518.39	mg
$n_6 = n_5 + n_{s6}$	621.54	mg

i	n_i	M_m (g)	$Q_e = n_i/A_m$	$C_e = C_0 - C_{pi}$
0	0.00	1.52	0.00	0
1	138.14	1.52	90.88	80.00
2	237.98	1.52	156.57	82.00
3	324.83	1.52	213.70	82.40
4	414.85	1.52	272.93	82.40
5	518.39	1.52	341.05	83.20
6	621.54	1.52	408.91	84.00

i	$\log(Q_e)$	$\log(C_e)$	C_e/Q_e	$1/C_e$	$1/Q_e$
0					
1	1.95847571	1.903089987	0.8803	0.0125	0.011003334
2	2.19470322	1.913813852	0.5237	0.01219512	0.006386998
3	2.32981347	1.915927212	0.3856	0.01213592	0.004679361
4	2.43604515	1.915927212	0.3019	0.01213592	0.003663995
5	2.53281697	1.920123326	0.2440	0.01201923	0.002932129
6	2.61162536	1.924279286	0.2054	0.01190476	0.002445539

Anexo 8. Ajustes Lineales de las Isotermas para la adsorción de Carbón Orgánico Disuelto

a) Membrana NF90

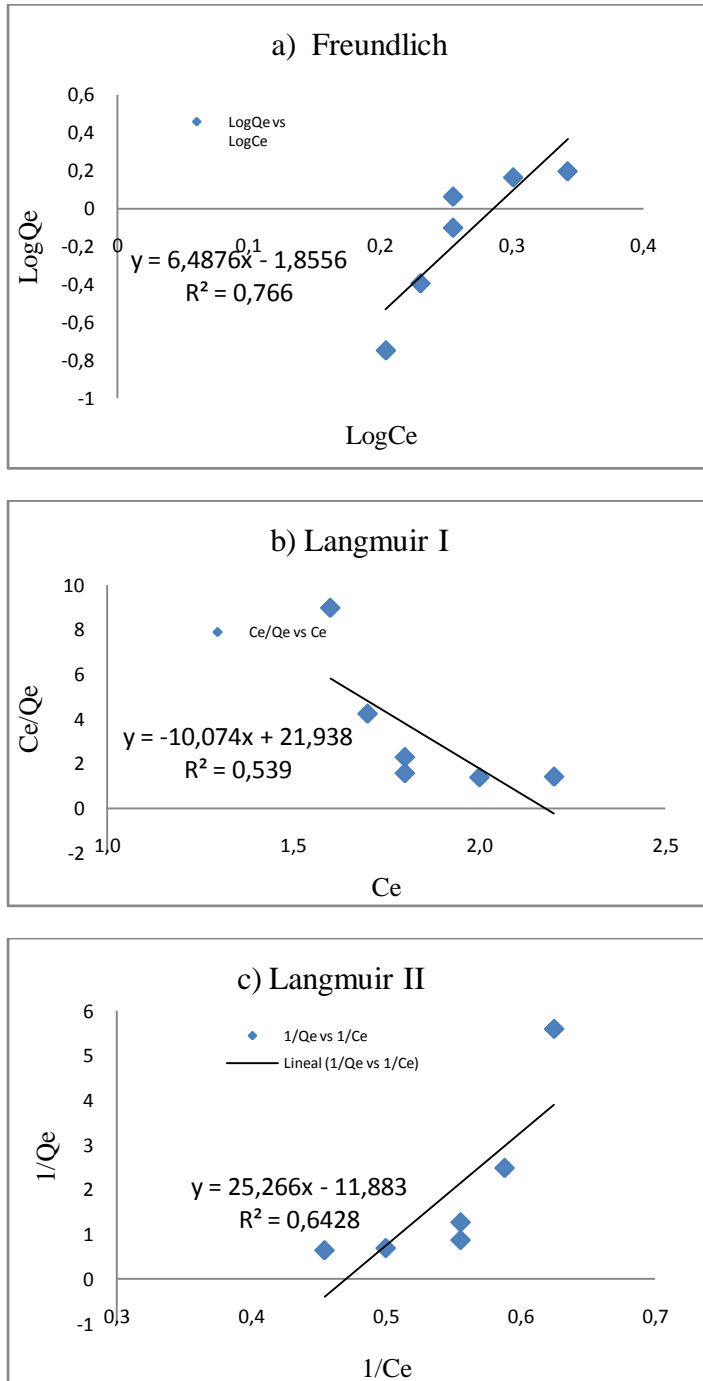


Figura A8.1. Ajustes lineales de la adsorción de COD en membrana NF90 a) Isoterma de Freundlich; b) Isoterma de Langmuir Tipo I; c) Isoterma de Langmuir Tipo II

b) Membrana TFC-SR3

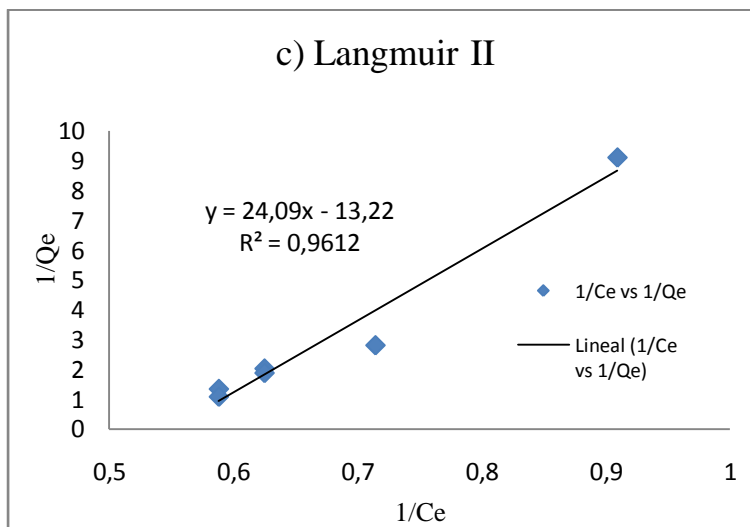
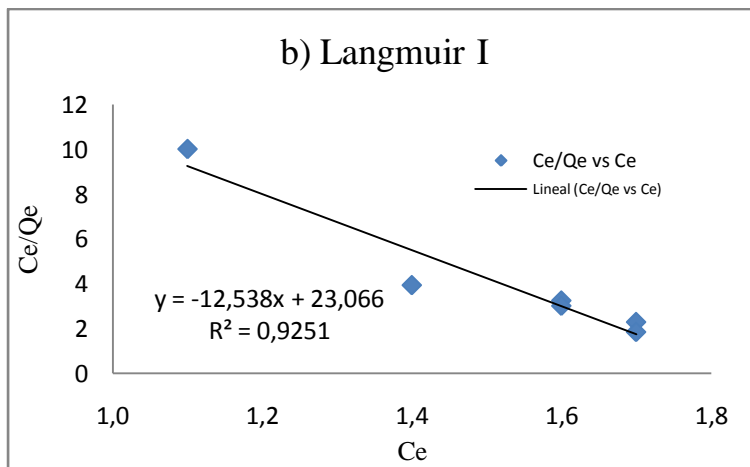
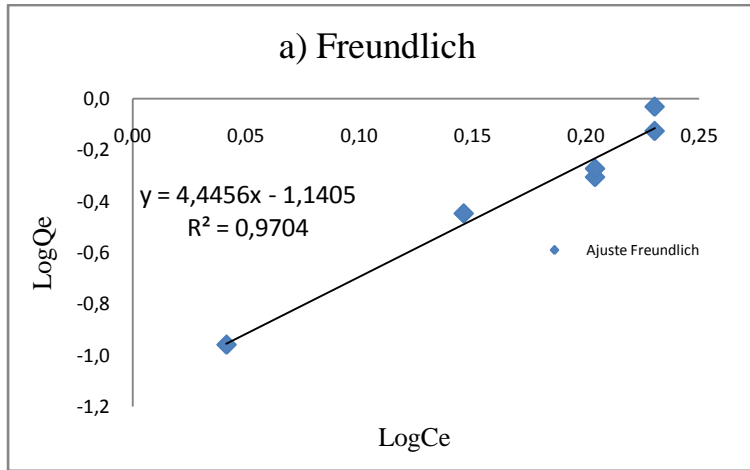


Figura A8.2. Ajustes lineales de la adsorción de COD en membrana TFC-SR3 a) Isoterma de Freundlich; b) Isoterma de Langmuir Tipo I; c) Isoterma de Langmuir Tipo II

Tabla A8.1. Parámetros de las isothermas de adsorción de COD en la membrana NF90

Constante	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
R^2	0.766	0.539	0.643
K_f	0.014	-0.459	-0.470
n	0.154	-	-
q_m	-	-0.099	-0.084

Tabla A8.2. Parámetros de las isothermas de adsorción de COD en la membrana TFC-SR3

Constante	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
R^2	0.970	0.925	0.961
K_f	0.072	-0.544	-0.549
n	0.225	-	-
q_m	-	-0.080	-0.076

Anexo 9. Ajustes Lineales de las Isotermas para la adsorción de calcio (Ca^{2+})

a) Membrana NF90

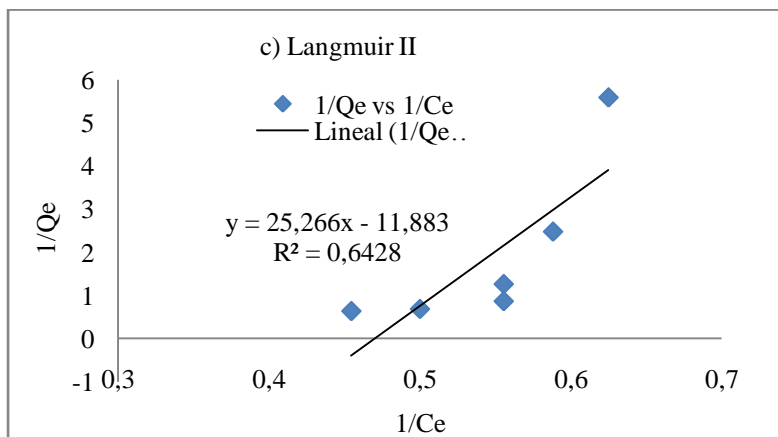
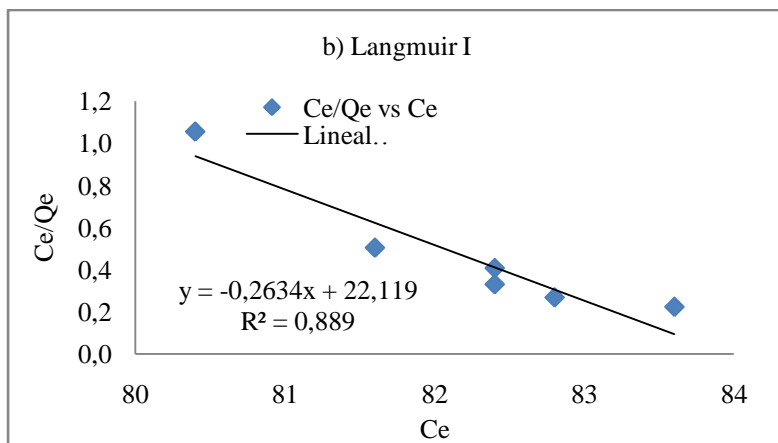
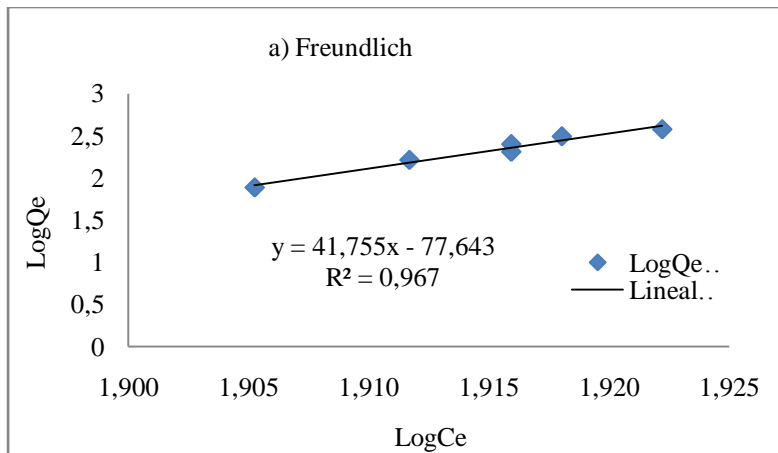


Figura A9.1. Ajustes lineales de la adsorción de Ca^{2+} en membrana NF90 a) Isoterma de Freundlich; b) Isoterma de Langmuir Tipo I; c) Isoterma de Langmuir Tipo II

b) Membrana TFC-SR3

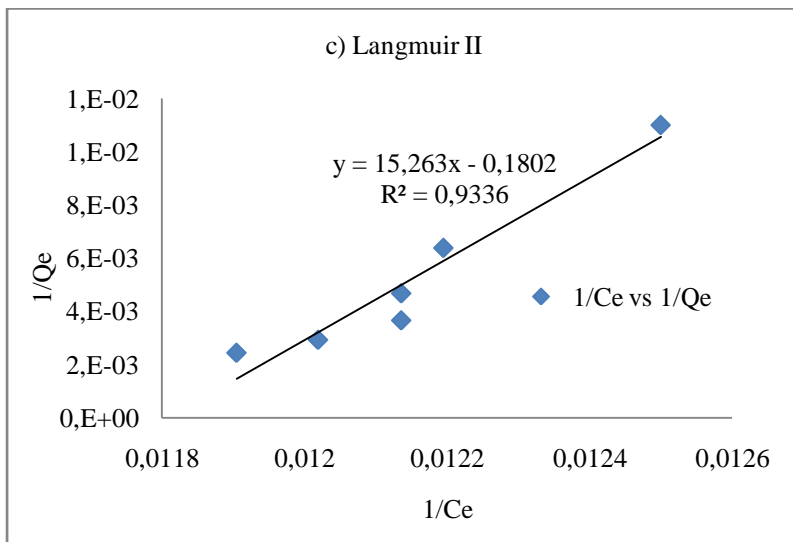
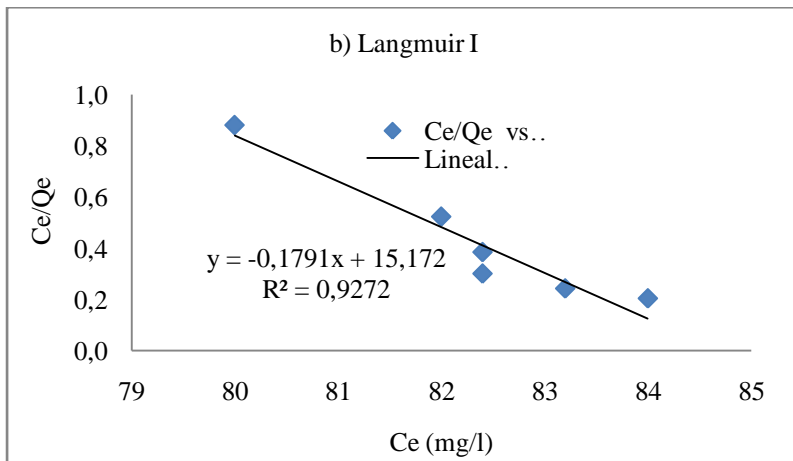
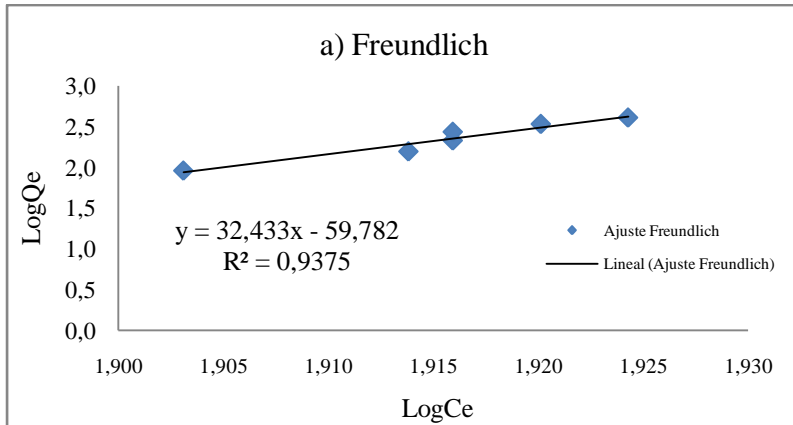


Figura A9.2. Ajustes lineales de la adsorción de Ca^{2+} en membrana TFC-SR3 a) Isotherma de Freundlich; b) Isotherma de Langmuir Tipo I; c) Isotherma de Langmuir Tipo II

Tabla A9.1. Parámetros de las isothermas de adsorción de Ca^{2+} en la membrana NF90

Constante	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
R^2	0.967	0.889	0.896
K_f	2.275E-78	-0.012	-0.012
n	0.024	-	-
q_m	-	-3.797	-3.764

Tabla A9.2. Parámetros de las isothermas de adsorción de Ca^{2+} en la membrana TFC-SR3

Constante	Freundlich	Langmuir	
		Tipo I	Tipo II
R^2	0.938	0.927	0.934
K_f	1.652E-60	-0.012	-0.012
n	0.031	-	-
q_m	-	-5.583	-5.549

ANEXO 10: Principios de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos, con mayor resolución y profundidad de campo que un microscopio óptico, y con muchas más ventajas ya que utiliza un mayor número de señales provenientes de la interacción de electrones con la muestra y que proveen información sobre la topografía, orientación cristalina, composición química y potencial eléctrico del material en observación.

En una columna evacuada se encuentra un cañón de electrones que utiliza un filamento de tungsteno y emisión de tipo termiónica; el haz de electrones producido es acelerado con una energía entre 2 y 40 kV. El sistema de vacío es necesario ya que en ausencia de este, los electrones viajarían a través de la columna del microscopio solo algunos milímetros debido a que son dispersados por el aire a presión atmosférica. Las lentes condensadoras disminuyen el tamaño del haz hasta lograr que tenga una sección transversal pequeña y de alta energía. Este fino haz de electrones luego es barrido de un lado a otro de la muestra utilizando bobinas de barrido mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía o de cualquier otra radiación que provenga de cualquier punto de la superficie. Los electrones son captados por medio de detectores apropiados, de esta manera se establece una correspondencia 1:1 entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto de iluminación (contraste). Al repetir la operación varias veces, barriendo la muestra, la imagen generada representará las características topográficas de la superficie de la misma. En resumen, la imagen proyectada en la pantalla del SEM es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficies de la muestra en observación. En el microscopio de barrido JSM-5600LV, se pudo obtener una amplificación de hasta 300,000 aumentos.

Para la observación adecuada de una muestra en el SEM, es necesario que la muestra sea eléctricamente conductora, lo cual no es un problema cuando las muestras son de metal por ejemplo.

ANEXO 11: Determinación de contaminantes emergentes

Se utilizaron los siguientes materiales:

Reactivos:

Estándares de NPs, Triclosán, Bisfenol A, BuBeF, Carbamazepina, fueron comprados a Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Estándares de recuperación (10,11-Dihidrocarbamazepina, 4-n-Nonilfenoles) e internos: [2H4] 4-n-Nonilfenoles, [2H4] DEHP, Acido Clofíbrico, también suministrados por Sigma – Aldrich.

Los agentes derivatizantes: N-tert-butyldimethyl-silyl-N-methyltrifluoroacetamida (MTBSTFA) con 1% de t-butyldimethyl silylclorano (TBDMSCI) y N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida (BSTFA) con 1% de trimethylsilylclorano (TMSCI), también suministrados por Sigma – Aldrich.

Los disolventes fueron grado HPLC suministrados por Burdick and Jackson (Morristown, NJ, USA). Los cartuchos OASIS, hydrophilic-lipophilic balance (HLB) fueron comprados a Waters (Milford, MA, USA)

Determinación de la remoción de contaminantes emergentes:

Se fortificaron muestras de 20 L de agua del manantial para cinco contaminantes emergentes llamados carbamazepina, 4-Nonilfenoles, Triclosán, Bisfenol-A y Butilbenzilftalato, a una concentración de: 287, 1502, 59.2, 73 y 171 ng/L, respectivamente, y se filtraron en el módulo de NF inmediatamente. 3 L de agua filtrada fueron recolectados por triplicado en frascos de vidrio color ámbar los que se almacenaron a 4°C durante la noche hasta su análisis al día siguiente. Nosotros únicamente probamos la remoción de emergentes con las membranas NF-270 y TFC-SR3, en tres corridas por cada membrana.

Método analítico:

El análisis de los disruptores endocrinos potenciales se llevó a cabo por triplicado mediante la metodología propuesta por Gibson *et al.* (2007). Brevemente, las muestras de agua residual fueron filtradas con un papel filtro millipore de 0.45 mm y se adicionaron los estándares de recuperación. Las muestras se estabilizaron a un pH de 2.0. 3 L fueron pasados a través de los cartuchos oasis, los cuales fueron previamente acondicionados adicionando acetona (2x5 ml), seguido por 5 ml de agua acidulada con ácido acético y con un vacío de 1 – 2 ml/min. Posteriormente, dos fases fueron eluidas, la primera con 5.5 ml de una mezcla 40:60 de acetona: buffer de bicarbonato de sodio 0.1 M (pH de 10), esta contiene la carbamazepina, después de secar por 60 min, la 2da fase fue eluida con 6 ml de acetona, esta fase contiene a los fenoles y al BuBeP. Ambas fases fueron evaporadas y el agua fue retirada con sulfato de sodio anhidro. Las muestras fueron evaporadas hasta 200 mm y los estándares internos adicionados. La derivatización se llevó a cabo con MTBSTFA para carbamazepina y BSTFA para los fenoles y el ftalato. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HP-6890 acoplado a una columna HP5-MS de sílica fundida (30 m X 0.25 mm, 0.25 mm de grosor de la película) y conectado a un detector selectivo de masas HP5973. El modo de inyección fue splitless a 250°C, el gas acarreador fue Helio a una velocidad de 1 mm/min y el programa del horno fue: 100°C por un minuto, 20°C por minuto hasta 280°C, 280°C por 10 min. La temperatura de la fuente de impacto de electrones del detector de masas fue 230°C y la fuerza del electrón de 70 eV y la temperatura del cuadrupolo fue de 150°C. Se utilizó el modo Single Ion Monitoring (SIM) para el análisis.

Tabla A.11.1. Concentración de los analitos después de los ensayos de nanofiltración por triplicado.

Membrana	TFCSR3					NF270				
Compuesto	NPs	Triclosán	Bisfenol A	BuBeF	Carbamazepina	NPs	Triclosán	Bisfenol A	BuBeF	Carbamazepina
	57.3	4.9	7	0.5	4.4	80.2	6.2	6.5	3.5	6.6
Concent. (ng/L)	42.7	1.62	6.5	0.3	2.5	61	3	5	1.8	9.3
	22.7	1.62	-	-	-	41.6	1.8	-	-	-
Promedio	41 (± 17)	2.71 (± 1.9)	6.8 (± 0.4)	0.4 (± 0.14)	3.4 (± 1.4)	61 (± 19)	3.7 (± 2.3)	5.8 (± 1.2)	2.65 (± 1.2)	8 (± 1.9)

6. REFERENCIAS

- 6.1. Aguilar A. (2006) Determinación del tipo de membrana óptimo para potabilizar el agua del acuífero de Tula. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 254 págs.
- 6.2. Aguilar A., Jiménez B., Becerril J. E., Castro L. P. (2008) Use of nanofiltration for potable water from an aquifer recharged with wastewater. *Water Science & Technology*, 57.6, 927-933.
- 6.3. Al-Amoudi A., Williams P., Al-Hobaib, Lovitt R. (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.
- 6.4. Alonso-Vante ed. (2002) *Electroquímica y Electrocatálisis Vol. IIB, Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ*. E-libro.net
- 6.5. Amy G. (2008) Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination*, 231, 44-51.
- 6.6. APHA, AWWA y WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation 20va. Edición. Washington D.C. Estados Unidos de América.
- 6.7. Aptel P., Buckley C. (1998) Tipos de Operaciones de Membrana, 13-40 pp en *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. Mallevalle J., Odendaal P., Wiesner M. Editores, American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa.
- 6.8. Bacchin P., Aimar P., Sanchez V. (1995) Model for colloidal fouling of membranes. *AIChE J.*, 41, 368-376.
- 6.9. Bacchin P. (2004) A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane. *Journal of Membrane Science*, 228, 237-241.
- 6.10. Bacchin P., Aimar P., Field R. W. (2006) Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281, 42-69.

- 6.11. Benkahla Y. K., Ould-Dris A., Jaffrin M. Y., Si-Hassen D. (1995) Cake growth mechanism in cross-flow microfiltration of mineral suspensions. *Journal of Membrane Science*, 98, 107-117.
- 6.12. Bes-Piá A., Cuartas-Uribe B., Mendoza-Roca J., Alcaina-Miranda M. (2010) Study of the behaviour of different NF membranes for the reclamation of a secondary textile effluent in rinsing processes. *Journal of Hazardous Materials*, in press.
- 6.13. Blankert B., Betlem Ben H. L., Roffel B. (2006) Dynamic optimization of a dead-end filtration trajectory: Blocking filtration laws. *Journal of Membrane Science*, 285, 90-95.
- 6.14. Boerlage S. F. E., Kennedy M. D., Aniye M., Abogrean E. M., El-Hodali D., Tarawneh Z. S., Schippers J. C. (2000) Modified Fouling Index_{ultrafiltration} to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater. *Desalination*, 131, 201-214.
- 6.15. Boerlage S., Kennedy M., Dickson M., El-Hodali D., Schippers J. (2002) The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterization, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*, 197, 1-21.
- 6.16. Bolong N., Ismail A. F., Salim M. R., Matsuura T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229-246.
- 6.17. Bouchard C. R., Jolicoeur J., Kouadio P., Britten M. (2007) Study of humic acid adsorption on nanofiltration membranes by contact angle measurements. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, 339-345.
- 6.18. Braeken L., Van der Bruggen B. (2009) Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds. *Desalination*, 240, 127-131.
- 6.19. Champlin T. (2000) Using circulation tests to model natural organic matter adsorption and particle deposition by spiral-wound nanofiltration membrane elements. *Desalination*, 131, 105-115.
- 6.20. Chang H., Choo K., Lee B., Choi S. (2009) The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1-12.
- 6.21. Cheryan M. (1998) *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 1st Edition, CRC Press.

- 6.22. Cho B. D., Fane A. G. (2002) Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 209, 391-403.
- 6.23. Chuang S., Chang W., Chang M., Sung M. (2009) The effects of soluble organic matters on membranes fouling index. *Biosource Technology*, 100, 1875-1877.
- 6.24. Combe C., Molis E., Lucas P., Riley D., Clark M. M. (1999) The effect of CA membrane on adsorptive fouling by humic acid. *Journal of Membrane Science*, 154, 73-87.
- 6.25. Comerton A., Andrews R., Bagley D. (2009) The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration. *Water Research*, 43, 613-622.
- 6.26. Contreras A., Kim A., Li Q. (2009) Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter. *Journal of Membrane Science*, 327, 87-95.
- 6.27. Espinasse B., Bacchin P., Aimar P. (2002) On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination*, 146, 91-96.
- 6.28. Field R. W., Wu D., Howell J. A., Gupta B. B. (1995) Critical flux for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100, 259-272.
- 6.29. Geens J., Van der Bruggen B., Vandecasteele C. (2004) Characterisation of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling. *Chemical Engineering Science*, 59, 1161-1164.
- 6.30. Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V., Jiménez B. (2007) Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewater and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1169, 31-39.
- 6.31. Hammer M., Hammer M. Jr. (2008) *Water and Wastewater Technology*, 6th Edition, Pearson Education Inc.
- 6.32. Hong S., Elimelech M. (1997) Chemical and Physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 132, 159-181.
- 6.33. Howell J. A. (1995) Sub-critical flux operation of microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 107, 165-171.

- 6.34. Jarusutthirak C., Mattaraj S., Jiratananon R. (2007) Factors affecting nanofiltration performances in natural organic matter rejection and flux decline. *Separation and Purification Technology*, 58, 68-75.
- 6.35. Jarusutthirak C., Mattaraj S., Jiratananon R. (2007) Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 287, 138-145.
- 6.36. Jeison D., van Lier J. B. (2006) Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284, 227-236.
- 6.37. Jermann D., Pronk W., Bolller M., Schäfer A. I. (2009) The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 329, 75-84.
- 6.38. Jiménez B., Siebe C., Cifuentes E. (2004) capítulo El reuso intencional y no intencional del agua en el Valle de Tula, 33-55 p.p., en *El agua en México vista desde la Academia*. Jiménez y Marín Editores, Academia Mexicana de Ciencias, México.
- 6.39. Jucker C., Clark M. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 97, 37-52.
- 6.40. Khirani S., Ben Aim R., Manero Marie-Hélène (2006) Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI). *Desalination*, 191, 1-7.
- 6.41. Kilduff J., Mattaraj S., Belfort G. (2004) Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science*, 239, 39-53.
- 6.42. Klüpfel A. M., Frimmel F. H. (2009) Nanofiltration of river water –fouling, cleaning and rejection of micropollutant rejection. *Desalination*, 250, 1005-1007.
- 6.43. Koros W. J., Ma Y. H., Shimizu T. (1996) Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations 1996. *Journal of Membrane Science*, 120, 149-159.
- 6.44. Koyuncu I., Arikian O., Wiesner M., Rice C. (2008) Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 309, 94-101.

- 6.45. Lee S., Cho J., Elimelech M. (2005) Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 262, 27-41.
- 6.46. Liu Z., Kanjo Y., Mizutani S. (2009) Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the total environment*, 407, 731-748.
- 6.47. Luo M., Zhansheng W. (2001) Complex fouling and cleaning-in-place of a reverse osmosis desalination system. *Desalination*, 141, 15-22.
- 6.48. Madaeni S. S., Salehi E. (2009) Adsorption of cations on nanofiltration membranes: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 150, 114-121.
- 6.49. Madaeni S. S., Salehi E. (2009) A new adsorption-transport and porosity combined model for passage of cations through nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 333, 100-109.
- 6.50. Mänttari M., Nyström M. (2000) Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, 170, 257-273.
- 6.51. Masters G., Ela W. (2008) Introduction to Environmental Engineering and Science, 3rd edition, edit by Prentice Hall Inc., USA, 708 pages.
- 6.52. McCallum E., Hyung H., Do T., Huang C., Kim J. (2008) Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17-estradiol by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 319, 38-43.
- 6.53. Metcalf y Eddy (2003) Wastewater Engineering Treatment and reuse, 4th edition, edit by McGraw-Hill, USA, 1819 pages.
- 6.54. Mondal S.; Ranil Wickramasinghe S. (2008) Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 322, 162-170.
- 6.55. Nghiem L., Schäfer A. I. (2006) Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications. *Desalination*, 187, 303-312.
- 6.56. Nghiem L., Hawkes S. (2007) Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutical active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology*, 57, 176-184.

- 6.57. Nyström M., Kaipia L., Luque S. (1995) Fouling and retention of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 98, 249-262.
- 6.58. Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A. (2004) Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science*, 229, 171-177.
- 6.59. Park N., Kwon B., Sun M., Ahn H., Kim Ch., Kwoak C., Lee D., Chae S., Hyung H., Cho J. (2005) Application of various membranes to remove NOM typically occurring in Korea with respect to DBP, AOC and transport parameters. *Desalination*, 178, 161-169.
- 6.60. Park C., Kim H., Hong S., Choi S. (2006) Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science*, 284, 248-254.
- 6.61. Rice G. S., Kentish S. E., O'Connor A. J., Barber A. R., Philajamäki A., Nyström M, Stevens G. W. (2009) Analysis of separation and fouling behavior during nanofiltration of dairy ultrafiltration permeates. *Desalination*, 236, 23-29.
- 6.62. Santafé-Moros A., Gozálviz-Zafrilla J. M., Lora-García J. (2005) Performance of comercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination*, 185, 281-287.
- 6.63. Sawyer C., McCarty P., Parkin G. (2003) Chemistry for Environmental Engineering and Science, 5th Edition, Tata McGraw-Hill Edition.
- 6.64. Schäfer A. I., Fane A. G., Waite T. D. (1998) Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, 118, 109-122.
- 6.65. Schäfer A. I., Fane A. G., Waite T. D. (2005) Nanofiltration – Principles and Applications, 1st Edition, Elsevier Ltd.
- 6.66. Schäfer A. I. (2001) Natural Organics Removal using membranes, 1st Edition, Technomic Publishing Company Inc.
- 6.67. Schröder G. A., Zwijnenburg A., Wessling M. (2005) The effect of WWTTP effluent zeta-potential on direct nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 266, 80-93.
- 6.68. Seidel A., Elimelech M. (2002) Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, 203, 245-255.

- 6.69. Shaalan H. (2002) Development of fouling control strategies pertinent to nanofiltration membranes. *Desalination*, 153, 125-131.
- 6.70. Silva V. (2008) Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 104 págs.
- 6.71. Snyder S., Adham S., Redding A., Cannon F., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E., Yoon Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156-181.
- 6.72. Stoller M., Chianese A. (2006) Optimization of membrane batch processes by means of the critical theory. *Desalination*, 191, 62-70.
- 6.73. Stoller M. (2008) Technical optimization of a dual ultrafiltration and nanofiltration pilot plant in batch operation by means of the critical flux theory: A case study. *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1165-1170.
- 6.74. Thanuttamavong M., Yamamoto K., Ik Oh J., Ho Choo K., June Choi S. (2002) Rejection characteristics of organic and inorganic pollutants by ultralow-pressure nanofiltration of surface water for drinking water treatment. *Desalination*, 150 (2), 209-210.
- 6.75. Taylor J., Jacobs E. (1998) Osmosis Inversa y nanofiltración, 293-375 pp en Tratamiento del agua por procesos de membrana. Mallevialle J., Odendaal P., Wiesner M. Editores, American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa.
- 6.76. Trujillo J. (2006) Evaluación del ácido peracético, radiación ultravioleta y cloro para la desinfección de una fuente no convencional de agua (Valle de Tula). Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 107 págs.
- 6.77. U.S. EPA, Office of Water (2003) Membrane filtration guidance manual. 288 págs.
- 6.78. Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C. (2001) Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, 193, 239-248.

- 6.79. Van der Bruggen B., Vandecasteele C. (2001) Flux decline during nanofiltration of organic components of aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 35, 3535-3540.
- 6.80. Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. (2002) Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. *Desalination*, 147, 281-288.
- 6.81. Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M. (2008) Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*, 63, 251-263.
- 6.82. van der Meer W. G. J., Aeijselts Averink C. W., van Dijk J. C. (1996) Mathematical model of nanofiltration systems. *Desalination*, 105, 25-31.
- 6.83. Verliefde A., Conrelissen E., Amy G., Van der Bruggen B., van Dijk H. (2007) Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, 146, 281-289.
- 6.84. Viessman W., Hammer M., Perez E., Chadik P. (2009) *Water Supply and Pollution Control*, 8th Edition, Pearson Education Inc.
- 6.85. Vrijenhoek E., Hong S., Elimelech M. (2001) Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 188, 115-128.
- 6.86. Vrouwenvelder J. S., van Paassen J. A. M., van Agtmaal J. M. C., van Loosdrecht M. C. M., Kruithof J. C. (2009) A critical flux to avoid biofouling of spiral wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: Fact or fiction?. *Journal of Membrane Science*, 326, 36-44.
- 6.87. Wang D., Wu L., Liao Z., Wang X., Tomi Y., Ando M., Shintani T. (2006) Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution with Mg^{2+} and Ca^{2+} . *Journal of Membrane Science*, 284, 384-392.
- 6.88. Wiesner M., Aptel P. (1998) Transporte de masa, caudal de permeado y ensuciamiento en procesos impulsados por presión, 71-106 pp en Tratamiento del agua por procesos de membrana. Mallevialle J., Odendaal P., Wiesner M. Editores, American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa.

- 6.89. Wiesner M., Buckley C. (1998) Principios de rechazo en los procesos de membrana dirigidos por presión, 107-126 pp en Tratamiento del agua por procesos de membrana. Mallevalle J., Odendaal P., Wiesner M. Editores, American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, Water Research Comission of South Africa.
- 6.90. Wintgens T., Gallenkemper M., Melin T. (2002) Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, 146, 387-391.
- 6.91. Xu P., Drewes J., Kim T., Bellona C., Amy G. (2006) Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science*, 279, 165-175.
- 6.92. Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M., Amy G. (2009) Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research*, 43, 2349-2362.
- 6.93. Ye Y., Le Clech P., Chen V., Fane A.G. (2005) Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions. *Journal of Membrane Science*, 264, 190-199.
- 6.94. Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E., Yoon J. (2007) Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202, 16-23.
- 6.95. Zazouli M., Susanto H., Nasser S., Ulbricht M. (2009) Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Research*, 43, 3270-3280.