

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



“Desarrollo y Modelación de un Sistema de Electro-Ultrafiltración de Flujo
Cruzado para la Remoción de Ni(II) en Solución Acuosa”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA**

PRESENTA
ANA ISABEL AMES LÓPEZ

DIRECTOR
DR. JOSE HERIBERTO ESPINOZA GOMEZ
CODIRECTOR
DR. JUAN RAMON CASTRO RODRIGUEZ

TIJUANA, B.C

ENERO DEL 2013

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 094

Tijuana, B. C., a 18 enero de 2013

C. Ana Isabel Ames López
Pasante de: Doctor en Ingeniería
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dres. José Heriberto Espinoza Gómez y Juan Ramón
Castro Rodríguez.

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema "Desarrollo y Modelación de un Sistema de Electro-Ultrafiltración
de Flujo Cruzado para la Remoción de Ni(II) en Solución Acuosa".

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

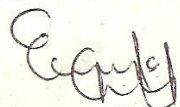
- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES

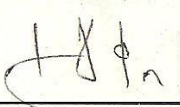
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA

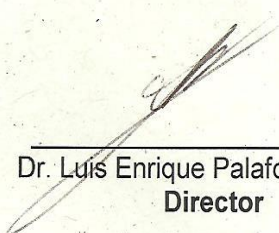


FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario


Dr. José Heriberto Espinoza Gómez
Director de Tesis


Dr. Juan Ramón Castro Rodríguez
Co-Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

*A mis hijas Julieta y María Isabel,
y a mis alumnos y exalumnos de Ingeniería Química*

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial a mi director de tesis y guía en este proyecto de tesis, Dr. José Heriberto Espinosa Gómez.

Al Dr. Juan Ramón Castro Rodríguez, por su aportación a este proyecto y distinguirme como mi codirector de tesis, representando un soporte muy importante para mi trabajo. Gracias por tu amistad y ser un ejemplo de dedicación y trabajo a seguir.

Al Dr. Cesar García Ríos, por la confianza y atención prestada a este proyecto, gracias por las recomendaciones y consejos para poder cumplir con el término de esta meta de la mejor manera.

Al Dr. Fernando T. Wakida, por su contribución al trabajo final de tesis y ser parte del equipo de trabajo en esta línea de investigación.

A mis profesores del Doctorado: Dr. Manuel Bernal I., José Guillermo Rodríguez, Ernesto Vélez, gracias por sus cátedras y dirección encaminada al conocimiento.

A mis amigo(a)s y compañero(a)s académico(a)s: Dra. Pilar Haro, I.Q Gabriela Barraza, Dra. Gabriela Carrillo y Miguel A. Pastrana, gracias por su confianza y amistad.

A mis exalumnos, Yanire Romero, Felipe Toscano, Eduardo Saucedo, Eduardo Maldonado y Rubén Castro, por involucrarse en el trabajo como experiencia de investigación.

A mi familia, en especial a mis hermanas, esposo e hijas, por estar siempre al pendiente de mis logros y animarme a seguir adelante.

A la Universidad Autónoma de Baja California, en particular a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, que a través de su personal directivo y académico crearon las condiciones para cursar un programa de doctorado en “Ingeniería” y concluir un proyecto de tesis en mi área de interés.

INDICE

	Página
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS	x
RESUMEN	xiii
PUBLICACIONES	xviii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1 Problemática de los metales pesados en agua residual	8
2.2 Técnicas de tratamiento físico-químico para agua residual con metales Pesados	10
2.2.1 Precipitación química	11
2.2.2 Coagulación-floculación	12
2.2.3 Intercambio iónico	14
2.2.4 Procesos de membrana	17
2.2.4.1 Ultrafiltración	17
2.2.4.2 Nanofiltración	19
2.2.4.3 Osmosis inversa	22
2.2.5 Técnicas de tratamiento electroquímico	25
2.2.5.1 Electrodialisis	25
2.2.5.2 Membrana de electrólisis	26
2.2.5.3 Precipitación electroquímica	27
2.2.6 Adsorción	28
2.3 Alternativas de tratamiento para la remoción de níquel en agua	29

Residual	
2.4	Proceso de electro-ultrafiltración 30
2.5	Modelación del proceso de electro-ultrafiltración 31
2.5.1	Modelo de resistencia en serie 31
2.5.2	Modelo de capas de gel 33
CAPITULO 3.	EXPERIMENTAL 36
3.1	Equipos, materiales y reactivos 37
3.1.1	Equipos 37
3.1.2	Material 37
3.1.3	Reactivos 37
3.2	Metodología: análisis de variables en el modulo de electro-ultrafiltración 38
3.3	Diseño y funcionamiento del modulo de electro-ultrafiltración 41
3.4	Selección y características de las membranas UF 46
3.5	Experimentos en el modulo de electro-ultrafiltración 48
3.5.1	Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas 49
3.5.2	Determinación del flujo de permeado en las membranas UF 49
3.5.3	Determinación del porcentaje de remoción de níquel en las membranas UF 50
3.5.3.1	Análisis de las muestras mediante espectroscopia de absorción molecular UV-Visible 51
CAPITULO 4.	RESULTADOS Y DISCUSION 53
4.1	Determinación de la permeabilidad al agua en las membranas UF 54

4.2	Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado y remoción de níquel	56
4.2.1	Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en la disolución de níquel	57
4.2.1.1	Estudio del flujo de permeado en el sistema EUF sin aplicar voltaje	57
4.2.1.2	Estudio del flujo de permeado en el sistema EUF aplicando voltaje	58
4.3	Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel	60
4.4	Obtención del modelo difuso TKS	64
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		76
REFERENCIAS		79

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Transferencia de masa en un proceso de electro-ultrafiltración de flujo cruzado	34
Figura 3.1 Mecanismo de separación de iones a través de la membrana UF acoplada a electrodos	41
Figura 3.2 Celda de electro-flujo cruzado del sistema EUF	43
Figura 3.3 Esquema del módulo de membrana experimental EUF	44
Figura 3.4 Módulo experimental de electro-ultrafiltración EUF	45
Figura 3.5 Micrografías de las secciones transversales de las membranas poliméricas UF seleccionadas	47
Figura 3.6 Curva de calibración para la detección de níquel por la técnica UV-Visible	52
Figura 4.1 Estudio de la permeabilidad al agua para la membrana PBCC5	54
Figura 4.2 Estudio de la permeabilidad al agua para la membrana PLCC5	55
Figura 4.3 Evolución en el flujo de permeado en las membranas PBCC5 y PLCC5. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20mg / L$	57
Figura 4.4 Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en el sistema con la membrana PLCC5. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20mg / L$	59
Figura 4.5 Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en el sistema con la membrana PBCC5. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$,	60

$$[Ni(II)]_o = 20mg / L$$

Figura 4.6	Efecto del tipo de membrana en la remoción de Ni(II), sin aplicación de voltaje. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20mg / L$	61
Figura 4.7	Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel en el sistema con la membrana PLCC5. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20mg / L$	62
Figura 4.8	Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel en el sistema con la membrana PBCC5. $\Delta P = 2.8bar$, $T = 20^{\circ}C$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20mg / L$	63
Figura 4.9	Esquema del sistema de inferencia difuso para el modelado de los sistemas EUF	64
Figura 4.10	Contribución de las reglas en las membranas estudiadas: a) PBCC5 y b) PLCC5 transcurridos 60 minutos, en los voltajes de 4 y 4.5, respectivamente	67
Figura 4.11	Comparación entre datos experimentales y simulados por el modelo difuso TKS, utilizando la membrana PBCC5 en la remoción de Ni(II) a pH 4 y voltajes de 0 a 4.5 V	74
Figura 4.12	Comparación entre datos experimentales y simulados por el modelo difuso TKS, utilizando la membrana PLCC5 en la remoción de Ni(II) a pH 4 y voltajes de 0 a 4.5 V	75

INDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 2.1	Límites permisibles de metales pesados en aguas superficiales y sus efectos tóxicos	10
Tabla 2.2	Remoción de metales pesados utilizando precipitación química	12
Tabla 2.3	Remoción de metales pesados utilizando coagulación-floculación	13
Tabla 2.4	Remoción de metales pesados utilizando intercambio iónico	16
Tabla 2.5	Remoción de metales pesados utilizando UF, NF u OI	21
Tabla 2.6	Características de algunos tipos de membranas y su funcionamiento en el tratamiento de los efluentes inorgánicos	24
Tabla 3.1	Factores y dominio del diseño de experimentos para la remoción de Ni(II) utilizando el módulo EUF	41
Tabla 3.2	Propiedades de las membranas poliméricas UF seleccionadas	46
Tabla 3.3	Resultados para la curva de calibración de Ni(II)	51
Tabla 4.1	Característica de carga y permeabilidad al agua de las membranas UF	55
Tabla 4.2	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5, sin aplicar voltaje ($r^2 = 0.9982$)	68
Tabla 4.3	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 0.5 volts ($r^2 = 0.9914$)	69

Tabla 4.4	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 3 volts ($r^2 = 0.9954$)	69
Tabla 4.5	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 3.5 volts ($r^2 = 0.9971$)	70
Tabla 4.6	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 4.5 volts ($r^2 = 0.9963$)	70
Tabla 4.7	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 0 volts ($r^2 = 0.9902$)	71
Tabla 4.8	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 0.5 volts ($r^2 = 0.9801$)	71
Tabla 4.9	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 1 volts ($r^2 = 0.9844$)	72
Tabla 4.10	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 2 volts ($r^2 = 0.9974$)	72
Tabla 4.11	Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 4	73

volts ($r^2 = 0.9846$)

Resumen

RESUMEN

En la actualidad, uno de los principales problemas del medio ambiente en materia de agua, es la remoción de metales pesados por su alta toxicidad, acumulación y retención en el cuerpo humano. Además, los metales pesados, no pueden ser degradados o destruidos. Un punto de origen importante de metales pesados en agua es la industria química, especialmente donde se tienen procesos de recubrimientos metálico. Varios procesos de tratamiento se han sugerido como alternativas para la remoción de metales pesados en agua residual, tales como precipitación química, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, electro-ultrafiltración, adsorción, intercambio iónico, etc.

La remoción de metales pesados de agua residual mediante tecnologías de membrana son una alternativa de separación que se ha probado es efectiva, pero también se han encontrado factores en contra como lo son su ensuciamiento que disminuye el caudal o flujo permeado y la vida útil de la membrana.

En este estudio, se utilizó un sistema de ultrafiltración (UF) acoplado a electrodos (EUF), con la finalidad de aumentar el efecto de la fuerza electrostática sobre la eliminación del ión de níquel presente en el agua residual, y determinar si la carga eléctrica incrementa la eficiencia y efectividad de membranas UF con un tamaño de poro mayor que el de los iones metálicos. El efecto de la característica del agua residual, el pH inicial y variables de operación (temperatura y presión), características de la membrana (carga superficial), densidad de corriente eléctrica (voltaje transferido) y el tiempo de tratamiento, son analizadas en relación a la eficiencia de eliminación del Ni(II), para determinar las condiciones operativas óptimas. El sistema EUF diseñado no se ha estudiado con membranas tipo UF, por lo que representa una tecnología innovadora para la remoción de iones metálicos.

Para incorporar las fuerzas electrostáticas adicionales a la carga superficial de la membrana (efecto Donnan), se trabajó con un módulo de electro-flujo cruzado (EUF), seleccionando membranas comerciales de ultrafiltración. Este trabajo presenta datos experimentales del flujo de permeado y remoción de Ni(II) en solución acuosa, obtenidos con las membranas seleccionadas tipo RC (acetato de celulosa) y PES (polietersulfona), bajo el efecto de un campo eléctrico externo.

Las condiciones de operación fijadas en el sistema EUF fueron: pH 4, 2.8 bar de presión transmembrana y concentración de Ni(II) de 20 mg/L en la alimentación. El rendimiento del sistema EUF fue estudiado para la separación de iones de níquel en solución acuosa aplicando un voltaje fijo hasta alcanzar un estado estacionario. Se observó un rechazo del ión de níquel con la membrana RC de 45% aplicando un potencial de 4 volts, y para el caso de la membrana PES, la tasa de rechazo fue de un 60%, aplicando un potencial de 4.5 volts. Se encontró un cambio importante en la remoción del ion de níquel con las dos membranas utilizadas en el sistema EUF en los voltajes más altos, con respecto a la remoción de no más de un 19% sin aplicar voltaje. Determinando que la aplicación del campo eléctrico externo si incrementa la capacidad de remoción de las membranas UF y favorece la eficiencia del sistema EUF.

Los datos experimentales para la eliminación de iones de níquel en el sistema EUF son analizados utilizando el modelo difuso Takagi-Sugeno-Kang (TKS). Para todos los modelos se encuentra una bondad de ajuste mayor de 0.98, lo que implica una confianza de más de 98% en la predicción del porcentaje de remoción.

ABSTRACT

One of the main environmental concerns is the removal of metals from polluted wastewater, because of their high toxicity to humans and many others forms of life. Moreover,

heavy metals cannot be degraded or destroyed. Toxic heavy metals of particular concern in the treatment of industrial wastewaters include zinc, copper, nickel, mercury, cadmium, lead and chromium. One of the main sources of metals in wastewater is the chemical industry, especially from those whose processes involve metal plating. Several treatment processes have been suggested for the removal of nickel from aqueous waste streams such chemical precipitation, nanofiltration, reverse osmosis, electrodialysis, micellar enhanced ultrafiltration, adsorption and ion exchange.

The removal of metals from wastewater by membrane technology is a valid alternative form of separation that has proven effective, its main drawback is a process called “membrane fouling”, which lead to a decrease in the permeate flow rate or the useful lifetime of the membrane.

An UF system coupled to an electrode system was used in this study, seeking to increase the effect of electrostatic force on the removal of nickel present in the wastewaters samples, and test whether an increase in electrical charge increases the efficiency/effectiveness of UF membranes with a pore size greater than the ions. The effect of wastewater characteristics, initial pH and operation condition (temperature and pressure), membrane characteristics (surface charge), current density (potential) and treatment time, on removal efficiency was explored to determine the optimum operational conditions. The designed system EUF has not been studied ultrafiltration-type membrane and therefore represents an innovative technology for the removal of metal ions.

To incorporate additional electrostatic forces to the surface charge of the membrane (Donnan effect), are worked electro-module crossflow (EUF), selecting commercial ultrafiltration membranes. This paper presents experimental data permeate flow and removal

of Ni(II) in aqueous solution, obtained with the selected membrane type RC (cellulose acetate) and PES (polyethersulfone), under the effect of an external electric field.

The operating conditions used in the EUF system were pH 4, 2.8 bar of transmembrane pressure, and a feed concentration of 20 mg/L of nickel ions. In the present work performance of an EUF system was studied to separate nickel ions from dilute wastewater at different applying voltage at different times until the system reached a steady state. It is observed that the rejection of nickel ions increases with increase in applying voltage. The maximum rejection of the metal is found to be 45% obtained with the membrane PLCC (RC) and applying a potential difference of 4 volts, however, for the case of membrane PBCC (PES), the rejection rate was increased to 60% applying a potential difference of 4.5 volts. We found a significant change in the nickel ion removal with the two membranes in the system EUF used in higher voltages with respect to the removal of no more than 19% without applying voltage. Determining that the application of external electric field does increase the removal capacity of UF membranes and favors EUF system efficiency.

The experimental data for removal of nickel ions in the system are analyzed using the Takagi-Sugeno-Kang (TKS) fuzzy model. The goodness of fit for the TKS fuzzy model used was least 98%.

Publicaciones

PUBLICACIONES

- 1) “Electro-cross-flow ultrafiltration system for the rejection of nickel ions from aqueous solution, and Sugeno Fuzzy model simulation”.

Ana Ames, Lucia Z. Flores-López, Eduardo Rogel-Hernández, Fernando T. Wakida, Juan Ramón Castro, Heriberto Espinoza-Gómez. (*Chemical Engineering and Communications*, recibido para correcciones y en preparación para reenviar. Enero 2013).

- 2) “Prediction of metal ion rejection in electro-cross-flow ultrafiltration using an artificial neural network” .

Ana Ames, Eduardo Rogel-Hernández, Shui Wai Lin, Lucia Z. Flores-López, Juan Ramón Castro, Fernando T. Wakida, Samuel Meléndez, Heriberto Espinoza-Gómez. Publicado en el Journal: *Desalination and Water Treatment*, 36 (2011) 105-118, diciembre 2011.

Capítulo 1.

Introducción

Los residuos industriales líquidos, constituyen junto con los contaminantes atmosféricos, el mayor problema en el control de la contaminación industrial. Los contaminantes presentes en el agua residual industrial, son dañinos y tóxicos en general. Como constituyentes principales del agua residual podemos encontrar un número importante de metales pesados aunque su cuantificación sea a niveles de traza. Cualquier catión que tenga un peso atómico superior a 23 (que corresponde al peso atómico del sodio) se considera un metal pesado (Fu y Wang, 2011); así, las aguas residuales contienen diferentes metales pesados. Entre ellos se pueden destacar níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro y mercurio (Argun, 2008, Kurniawan et al., 2006). Todos ellos se encuentran catalogados en la *NOM-002-SEMARNAT-1996* como sustancias contaminantes, que tienen valores límites permisibles de descarga en agua residual.

Las fuentes habituales de aguas residuales que contienen grandes cantidades de metales, proceden principalmente, de limpieza de metales, recubrimientos, curados, refinación de fosfato y bauxita, generación de cloro, fabricación de baterías y teñidos (Sadrzaden y Mohammadi, 2009).

La remoción nítida de metales pesados del agua residual es de gran importancia tanto por su alta toxicidad, como por su tendencia a acumularse en organismos vivos. Y más aún cuando reconocemos que no es posible degradar o destruir los metales pesados (Bieby-Voijant et al., 2011). Generalmente, la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales procedentes de procesos industriales se ha realizado mediante procesos de precipitación de éstos metales como hidróxidos en medio básicos. La precipitación de metales presenta dos inconvenientes: por un lado, la elevada solubilidad de algunas de las especies formadas que conlleva una baja eliminación del metal de interés de la disolución a tratar, y por lo tanto, requiere un postratamiento, que ajuste la concentración del metal pesado en la corriente

efluente a la normativa medioambiental de descarga, y por otro lado, la gestión de los lodos generados, que contienen elevadas concentraciones de iones metálicos pesados (Kurniawan et al., 2006; Fu y Wang, 2011; González-Muñoz et al., 2006).

Una alternativa efectiva para la remoción de metales son las tecnologías de membranas (Mallevialle et al., 1999), desarrolladas durante los últimos 30 años, y cuyo máximo exponente en la separación de iones metálicos es la ósmosis inversa. La técnica de separación por membranas resuelve parte de los problemas planteados por otras técnicas convencionales, pero representa elevados gastos de bombeo y poca selectividad en la separación de diferentes iones metálicos (Qdais y Moussa 2004).

Las membranas de nanofiltración (NF) son una clase relativamente nueva de membranas que tienen propiedades entre las membranas de ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (RO) (Bowen et al., 2000). Algunos autores reportan que el funcionamiento de una membrana de nanofiltración depende esencialmente de la combinación de los principios básicos de filtración, incluyendo la medida de exclusión por el tamaño de poro y la exclusión dieléctrica (Hilal et al., 2008; Peeters y Boom, 1998; Schaep et al., 1998; Schaep y Vandecasteele, 2001).

Cuando el radio del poro de la membrana es mayor comparado con la medida de radio de un ión electrolito, como es el caso de una membrana UF, el efecto electroestático es el que mayormente puede contribuir a la remoción del electrolito. La idea anterior llevó originalmente al desarrollo de un trabajo de investigación en el que se probó la remoción de iones Pb(II), Ca(II) y Fe(II) en solución acuosa (Ames et al., 2010), con el uso de membranas poliméricas preparadas caracterizadas como de ultrafiltración (Espinoza-Gómez et al., 2007). Para incorporar las fuerzas electrostáticas adicionales a la carga superficial de la membrana UF (efecto Donnan) se desarrolló un módulo de electroflujo cruzado (Pérez-Sicairos et al.,

2009), caracterizado como electro-ultrafiltración (EUF). Los resultados obtenidos con el sistema EUF para los tres tipos de iones (Pb(II) , Ca(II) , y Fe(II)) demostraron que el efecto de la fuerza electrostática incrementa hasta en un 60% su remoción (Ames et al., 2009). El mecanismo del sistema de electroflujo cruzado EUF sugiere que los iones se repelerán y rechazarán en función de su carga (valencia) y de la densidad de carga aplicada en los electrodos. A diferencia de la electrodialisis, donde los iones atraviesan la membrana ión-selectiva, en este proceso los iones son rechazados y concentrados en el agua de entrada del sistema por efecto de la densidad de carga sobre los electrodos.

Se han encontrado datos experimentales reportados de un sistema de NF similar, que acopla el campo electroestático con un sistema externo a la membrana (electrodos) y que actúa a la vez con la carga superficial existente en la superficie de la membrana (efecto Donnan); este fue utilizado para la remoción efectiva de arsénico en agua (Pérez-Sicairos et al., 2009). El módulo de electroflujo cruzado utilizado sigue un diseño similar al desarrollado por Pérez-Sicairos, con la diferencia que en este proyecto se utiliza una membrana caracterizada como UF. En una investigación reciente se reportan también resultados para la concentración de proteínas con el uso de un sistema de electro-ultrafiltración, logrando disminuir significativamente la concentración por polarización de la membrana al incorporar el campo eléctrico al sistema (Song et al., 2010). El interés general en el desarrollo de este proyecto fue probar el sistema EUF con metales pesados que comúnmente se encuentran en bajas concentraciones en el agua residual, teniendo como caso la remoción del ión Ni(II) , así como la obtención de un modelo empírico que describa su comportamiento.

Existen algunos modelos teóricos que describen el comportamiento de transferencia de masa a través del cuerpo de la membrana. Estos modelos están basados en la difusión, la adsorción, la polarización de concentración, entre otros. Los puntos clave de estos modelos

están basados en parámetros estructurales o propiedades eléctricas de la membrana. El transporte de solutos a través de la membrana, puede describirse por su termodinámica irreversible, donde la membrana es tratada como una “caja negra”. Para las caídas de presión en procesos de membranas como OI, NF y UF, el flux del soluto puede ser descrito como la suma de un flux convectivo y difusivo (Schaep y Bruggen, 1998). Los modelos tradicionales encontrados que predicen el comportamiento de membranas de UF, no resultan adecuados para el sistema estudiado de electro-ultrafiltración, ya que al incorporar el campo electroestático y trabajar con solutos en forma iónica no se debe considerar solo la parte del modelo que atribuye la remoción a la exclusión por tamaño. También se encuentran modelos exclusivos para NF y OI, que incluyen en su modelo el efecto Donnan además de la exclusión por tamaño del poro. Un modelo adecuado al sistema de electro-ultrafiltración es aquel que incorpore la exclusión por tamaño, como la carga superficial de la membrana y el campo electroestático externo (Song et al., 2010).

El sistema de electroflujo fue probado con membranas comerciales caracterizadas como UF con diferente carga superficial, transfiriendo una carga fija (voltaje) con una magnitud que no provoque una reacción de electrodeposición en el electrodo de trabajo. Se realizaron experimentos con agua preparada con iones de Ni (II) para cada membrana utilizada y usando carga fija, se obtuvo un modelo de predicción.

Objetivo general

Desarrollar y modelar un sistema de separación para la eliminación efectiva de Ni(II) en solución acuosa.

Los **Objetivos particulares** para lograr el propósito de la investigación son:

- 1) Desarrollar un módulo de membrana de ultrafiltración acoplado al sistema de electrodos (EUF), utilizando como medio filtrante membranas UF comerciales diferenciadas por su carga superficial.
- 2) Evaluar el flujo y la remoción del ión de Ni(II) en solución acuosa, utilizando el sistema EUF con diferentes condiciones de carga (voltaje).
- 3) Obtener el modelo matemático que identifique al sistema EUF y permita simular su comportamiento.

El proyecto es una propuesta sobre el desarrollo de una nueva tecnología de membrana UF en la que se incorpore el campo eléctrico a través de un sistema de electrodos, y probar su efectividad mediante el estudio de la remoción del ión Ni(II) en agua sintética.

Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Problemática de los metales pesados en agua residual

Una de las principales preocupaciones ambientales hoy en día es la eliminación de metales pesados del agua residual, debido a su alta toxicidad para seres humanos y muchas otras formas de vida. Actualmente, la existencia de metales pesados en aguas residuales constituye un grave problema de contaminación debido a su elevada toxicidad y a sus propiedades acumulativas (Bieby-Voijant et al., 2011; Alyuz y Veli, 2009).

Una de las principales fuentes de metales pesados en las aguas residuales proviene de las industrias químicas, especialmente de aquellas cuyos procesos implican un proceso de electrodeposición (Sadrzadeh y Mohammady, 2009). Se sabe que estas industrias podrían generar contaminación y requieren por lo tanto una vigilancia de sus efluentes y el control adecuado de sus plantas de tratamiento, ya que de otra forma generarían graves daños al entorno (CMDS, Johannesburgo, 2002.).

Existe una gran cantidad de industrias que basan su proceso productivo en la utilización de corrientes con cantidades importantes de iones metálicos, y que además producen corrientes residuales en las que se encuentran presentes estos iones metálicos (Belkacem et al., 2008; Fu y Wang, 2011). Los metales pesados tóxicos de especial preocupación en el tratamiento de aguas residuales industriales son zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo y cromo (Kurniawan et al., 2006).

El *zinc* es un oligoelemento esencial para la salud humana. Es importante para las funciones fisiológicas de los tejidos vivos y regula muchos procesos bioquímicos. Sin embargo, demasiado zinc puede causar problemas de salud eminentes, como calambres en el estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia (Oyaro et al., 2007).

El *cobre* actúa esencialmente en el metabolismo de los animales. Sin embargo, la

excesiva ingestión de cobre provoca daños toxicológicos, tales como vómitos, calambres, convulsiones o incluso la muerte (Paulino et al., 2006).

El *níquel* superior a su nivel crítico podría provocar problemas en los pulmones y en los riñones aparte de molestias gastrointestinales, dermatitis de la fibrosis y la piel. Y se sabe que el níquel es cancerígeno para el humano (Borba et al., 2006; Argun, 2008).

El *mercurio* es una neurotoxina que pueden causar daño al sistema nervioso central. Altas concentraciones de mercurio causa deterioro pulmonar y en la función renal, dolor torácico y disnea (Fu y Wang, 2011).

El *cadmio* ha sido clasificado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de U.S., como un probable carcinógeno humano. La exposición de cadmio provoca disfunción renal y los niveles altos de exposición pueden provocar la muerte (Fu y Wang, 2011).

El *plomo* puede causar daños al sistema nervioso central. El plomo también puede dañar el sistema renal, hepático, reproductivo y las funciones cerebrales. Los síntomas de intoxicación son la anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad de los músculos, alucinaciones y daños renales (Naseem y Tahir, 2001).

El *cromo* ésta presente en el medio acuático, principalmente en dos estados: Cr(III) y Cr(VI). En general, Cr(VI) es más tóxico que el Cr(III). El Cr(VI) afecta la fisiología humana, se acumula en la cadena alimentaria y provoca graves problemas de salud que van desde la irritación de la piel hasta el carcinoma de pulmón (Fu y Wang, 2011).

Si los metales se ingieren más allá de la concentración permitida, pueden causar graves trastornos de salud (Tabla 2.1) (Kurniawan et al., 2006). Frente a las regulaciones cada vez más estrictas, en la actualidad los metales pesados son los contaminantes ambientales prioritarios, convirtiéndose en uno de los problemas ambientales más graves. Por lo tanto,

estos metales pesados tóxicos deben ser retirados de las aguas residuales para proteger a las personas y el medio ambiente.

Tabla 2.1. Límites permisibles de metales pesados en descargas de aguas superficiales y sus efectos tóxicos.

Metal pesado	Toxicidad	Estándares máximos de descarga (mg/L)		
		EPA ^a	EPD ^b	PROFEPA ^c
Cr(IV)	Dolor de cabeza, náusea, diarrea, vómito, carcinógeno.	0.05	0.05-2.0	0.5
Zn(II)	Depresión, letargo, signos neurológicos tal como convulsiones y ataxia, enfermedad de Wilson, insomnio.	1.00	0.60-5.0	6.00
Cu(II)	Enfermedad del hígado y Wilson, insomnio.	0.25	0.05-4.0	10.00
Cd(II)	Enfermedad Kidney, desorden renal, Itai-Itai, carcinógeno	0.01	0.001-0.2	0.5
Ni(II)	Dermatitis, náusea, asma, tos	0.20	0.10-4.0	4

^a Agencia de Protección Ambiental (EPA), USA.

^b Departamento de Protección Ambiental (EPD), Hong Kong.

^c Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), México.

2.2 Técnicas de tratamiento físico-químico para agua residual con metales pesados

Las diferentes técnicas para el tratamiento de agua residual con concentraciones de metales pesados, se han desarrollado en los últimos años, tanto para disminuir la cantidad de agua residual producida como para mejorar la calidad del efluente tratado. Enseguida se

describen técnicas de tratamiento que han sido utilizadas como alternativas de separación de metales pesados en aguas residuales.

2.2.1 Precipitación química

La precipitación química es efectiva para la remoción de metales pesados de efluentes inorgánicas, y es el proceso más común utilizado en la industria al ser este relativamente simple y con un bajo costo de operación (Ku y Jung, 2001).

Las reacciones de precipitación se basan en la producción de compuestos poco solubles mediante la reacción entre los reactivos químicos añadidos al agua y las sustancias a eliminar. En el caso de los iones metálicos es necesario conocer la reactividad química entre estos iones y determinadas especies (hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fluoruros, fosfatos), y el predominio de cada una de las especies formadas para un determinado valor de pH. Además, es importante la cinética del proceso, la solubilidad límite del sólido formado y la posible formación excesiva de lodos (González-Muñoz et al., 2006).

En el caso de algunos iones metálicos, es conocida su facilidad de formar hidróxidos de diferente solubilidad para valores de pH ligeramente ácidos o neutros. La elevada solubilidad de algunas de las especies formadas provoca una baja eliminación del metal. Esto obliga a un postratamiento para ajustar la concentración del metal pesado en la corriente efluente a la normativa medioambiental de descarga. Una variedad de hidróxidos han sido utilizados para precipitar metales de aguas residuales, seleccionados por su bajo costo y fácil manejo (Tabla 2.1) (Fu y Wang, 2011; (Kurniawan et al., 2006). A pesar de sus ventajas, la precipitación química requiere grandes cantidades de sustancias químicas para reducir metales a un nivel aceptable de descarga.

Tabla 2.2. Remoción de metales pesados utilizando precipitación química

Cationes	Concentración del metal	Reactivo	pH óptimo	Eficiencia de remoción (%)
Zn(II)	32 mg/L	CaO	9-10	99-99.3
Cu(II), Zn(II), Cr(III), Pb(II)	100 mg/L	CaO	7-11	99.37-99.6
Cu(II), Zn(II), Pb(II)	0.018, 1.34, 2.3 mM	H ₂ S	3.0	100, >94, >92,
Cu(III)	5363 mg/L	CaO y MgO	8.0	>99
CuEDTA	25, 50, 100 mg/L	1,3,5-hexahidrotriacine ditiocarbamato	3.0	99.0, 99.3, 99.6

2.2.2 Coagulación-floculación

Los procesos de coagulación-floculación hacen posible la decantación de sustancias coloidales y suspendidas presentes en el agua. Para ello se desestabilizan primero los coloides mediante la adición de reactivos químicos denominados coagulantes (sulfato de alúmina, cloruro o sulfato de hierro, polímeros inorgánicos de aluminio y/o hierro y sales mixtas de aluminio y hierro), formándose flóculos capaces de decantar en poco tiempo. Los coloides son micropartículas cargadas negativamente capaces de reaccionar con los productos de hidrólisis del coagulante (cargados positivamente). A continuación, se añaden floculantes (polímeros orgánicos de alto peso molecular –poliacrilamidas) los que incrementan la masa de flóculos y facilitan su decantación. El modo de acción de los floculantes es puramente físico mediante la generación de “puentes de Van der Waals”. En general el proceso de coagulación-floculación

es una alternativa para tratar efluentes con una concentración menor de 100 mg/L o mayor a 1000 mg/L. Como en la precipitación química el rango de pH debe mantenerse entre 11 a 11.5 para mejorar la remoción de metales pesados mediante coagulación-floculación (Tabla 2.3) (Kurniawan et al., 2006). El proceso de coagulación-floculación tiene limitantes tales como un alto costo de operación al igual que un consumo alto de sustancias químicas (Fu y Wang, 2011).

El aumento del volumen de lodos generados por el proceso podría dificultar su adopción como una estrategia global para el tratamiento de agua residual. Esto puede atribuirse al hecho de que el lodo tóxico debe convertirse en un producto estable para prevenir metales pesados entren al medio ambiente. Para evitar tal problema, el proceso de electro-coagulación puede ser una mejor alternativa que la coagulación convencional, al remover las partículas coloidales mas pequeñas y producir una cantidad menor de lodo. Sin embargo, esta técnica también produce un floculo de hidróxidos metálicos, que requiere una purificación adicional.

Tabla 2.3. Remoción de metales pesados utilizando coagulación-floculación

Cationes	Coagulante	Cantidad de Coagulante (mg/L)	Concentración inicial del metal (mg/L)	pH óptimo	Eficiencia de remoción (%)
Zn(II)	Na ₂ S	100	450	11.0	99.91
Cd(II)	Na ₂ S	100	150	11.0	99.73
Mn(II)	Na ₂ S	100	1085	11.0	99.95
Cu(II)	Sulfato poliférico	25	20	10-11.5	99.6
Cu(II)	Poliacrilamida	5	20	10-11.5	95

2.2.3 Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico ha sido ampliamente utilizado para la remoción de metales pesados de agua residual por sus diversas ventajas, tal como su alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia en la eliminación de metales con una cinética también adecuada (Kang et al., 2004).

Un intercambiador iónico es una sustancia sólida (tierras naturales, compuestos poliméricos sintéticos –resinas de intercambio iónico-) muy poco soluble en agua, dotada de grupos funcionales ácidos o básicos en su estructura, capaces de intercambiar iones del mismo signo que el ión de interés existente en el agua. De este modo, el contenido iónico tanto del intercambiador como del agua no se modifica pero si su contenido cualitativo. Una resina cargada negativamente es capaz de intercambiar aniones con la disolución, mientras que una resina cargada positivamente puede intercambiar cationes (Alyuz y Veli, 2009). El proceso de intercambio se detiene cuando se alcanza un equilibrio entre la concentración del ión de interés en la disolución a tratar y la concentración en la resina de intercambio. A partir de este punto de saturación la concentración del ión en el efluente aumenta drásticamente. Si el proceso es suficientemente reversible, después de que la resina retira el ión del agua y se satura de aquel, puede regenerarse invirtiendo el proceso, en general mediante tratamiento con ácidos o bases débiles. La saturación o equilibrio entre la resina y la disolución es función de la mayor o menor afinidad del ión por la resina. Normalmente, una mayor carga eléctrica en el ión supone una mayor capacidad de ser retenido por la resina.

Los intercambiadores de cationes mas comunes son resinas fuertemente ácidas con grupos acido sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y débilmente resinas ácidas con grupos de ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$). Los iones de hidrógeno en el grupo sulfónico o grupo carboxílico de la resina pueden servir como iones intercambiables con los cationes del metal. Como la solución

que contiene metales pesados pasa a través de los cationes, los iones de metal son intercambiados por los iones de hidrógeno sobre la resina con el siguiente proceso de intercambio del ión:



Donde $(-R-SO_3^-)$ y $(-COO^-)$ representan al grupo aniónico enlazado al ión intercambiado por la resina y M al catión del metal; y n es el coeficiente del componente en la reacción, dependiendo del estado de oxidación de los iones del metal. La adsorción de iones metálicos por resinas de intercambio iónico es afectada por variables tales como pH, temperatura, concentración inicial del metal y tiempo de contacto (Oyaro et al., 2007).

La aplicación de intercambiadores naturales tal como clinoptilolita y zeolita sintética (NaPl) para purificar agua residual se ha investigado (Argun, 2008). En general, el proceso de intercambio iónico es efectivo para tratar efluentes inorgánicos con concentración del metal menor a 10 mg/L, o en el rango de 10-100 mg/L, o incluso superior a 100 mg/L (Tabla 2.4) (Kurniawan et al., 2006). Dependiendo de las características del ión intercambiado, la remoción de metales pesados por intercambio iónico trabaja efectivamente en condiciones ácidas con rango de pH de 2 a 6. A diferencia de la precipitación química, el intercambio iónico no presenta ningún problema de disposición de lodo, bajando así su costo operacional.

A pesar de las ventajas, el intercambio iónico también tiene algunas limitaciones en el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de metales pesados. Además, las resinas de intercambio iónico adecuadas no están disponibles para todos los metales pesados.

Tabla 2.4. Remoción de metales pesados utilizando intercambio iónico

Cationes	Intercambiador Iónico	Cantidad (g/L)	Concentración inicial del metal (mg/L)	pH óptimo	Capacidad de adsorción (mg/g)	Eficiencia de remoción (%)
Cr(III)	Clinoptilolita	10	100	NA	4.10	90
	Zeolita sintética (NaPl)	2.5	100	NA	43.58	100
Ni(II)	Clinoptilolita	10	100	NA	2.00	90
	Zeolita sintética (NaPl)	2.5	100	NA	20.08	100
Zn(II)	Clinoptilolita	10	100	NA	3.47	90
	Zeolita sintética (NaPl)	2.5	100	NA	32.63	100
Cu(II)	Clinoptilolita	10	100	NA	5.91	90
	Zeolita sintética (NaPl)	2.5	100	NA	50.48	100
Cd(II)	Clinoptilolita	10	100	NA	4.61	90
	Zeolita sintética (NaPl)	2.5	100	NA	50-80	100
Ni(II)	Clinoptilolita	100	51.6	NA	8.89	75
Ni(II)	Zeolita	0.1	40	5.0	NA	60

NA: no disponible.

2.2.4 Procesos de membrana

Las tecnologías de filtración con diferentes tipos de membranas muestran una gran promesa para la eliminación de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Los procesos de membrana que son utilizados para la remoción de metales pesados de agua residual son: ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OR), nanofiltración (NF) y electrodiálisis (ED) (Mallevialle et al., 1999).

2.2.4.1 Ultrafiltración (UF)

La UF utiliza membranas permeables para separar metales pesados, macromoléculas y sólidos suspendidos de soluciones inorgánicas sobre la base de tamaño de poro (5-20 nm) y peso molecular de los componentes a separar (1-1000 kDa). La UF permite el paso de agua y solutos de bajos pesos moleculares, mientras se retienen las macromoléculas, las cuales tienen un tamaño mayor que el tamaño de poro de la membrana (Kurniawan et al., 2006).

Algunos hallazgos significativos fueron reportados por Juang y Shiau (2000), acerca de la remoción de iones de Cu(II) y Zn(II) utilizando quitosano en la filtración. Cerca del 95 y 100% de remoción se alcanza en un rango de pH de 8.5 a 9.5 para iones de Cu(II) y Zn(II), respectivamente, con concentraciones iniciales de Cu(II) de 79 mg/L y de 81 mg/L para Zn(II). Los resultados mostraron que el uso de quitosano mejora significativamente la remoción de metales (6-10 veces) comparado con el uso de la membrana sola. Esto podría atribuirse a la función de los grupos amino del quitosano, que sirven como sitios de coordinación para la unión de metal. En condiciones ácidas, los grupos aminos del quitosano son protonados después de reaccionar con iones H^+ como sigue:



La función del par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno como único donador de electrones, el quitosano no protonado se une con el catión de metal de transición insaturado a través de la formación de un enlace de coordinación. En la mayoría de los absorbentes quelantes, los grupos funcionales con los átomos donantes están normalmente unidos a los iones metálicos, lo que conduce a una interacción donante-aceptor entre el quitosano y los iones de metales, como se indica por la ecuación (2.4):



Donde M y $nRNH_2$ representan el metal y el grupo amino del quitosano, respectivamente. La combinación de las ecuaciones (2.3) y (2.4) lleva a la siguiente reacción:



La ecuación (2.5) sugiere que un aumento en el pH aumentaría la formación de complejos metálicos de quitosano. Para mejorar las tasas de rechazo de los metales por formación de complejos-ultrafiltración, se han probado algunas modificaciones utilizando polietileno-imina (PEI), un macroligante soluble en agua, para eliminar los iones de Cr(III) de una solución sintética (Verbych et al., 2006). Los parámetros técnicos tales como pH, concentración de ligando, presión aplicada y tamaño de poro de membrana se encontró que afectan significativamente la tasa de rechazo de los iones metálicos. Los investigadores encontraron que a pH de 6, presión de 3 bar y 2 g/L de PEI fueron las condiciones óptimas para alcanzar una remoción del Cr de 95% con una concentración inicial de 20 mg/L de metal (Tabla 2.5) (Kurniawan et al., 2006).

Otro avance significativo en la investigación de la UF es para la remoción de iones Ni(II) de una solución sintética (Yurlova et al., 2002). Una eliminación casi completa de Ni(II) se podría lograr a 4 bar de presión con concentración de 1 g/L de sulfato dodecil de sodio (SDS). Para explorar su potencial para eliminar los metales pesados, Saffaj et al. (2004)

emplearon membranas UF de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ para la remoción de iones Cd(II) y Cr(III) de soluciones sintéticas. Se reportó un 93% de remoción de Cd(II) y 86% de Cr(III) (Tabla 2.5). Estas altas tasas de rechazo pueden atribuirse a la interacción fuerte entre los cationes divalentes y la carga positiva de las membranas. Estos resultados indican que la capacidad de carga de la membrana UF, las valencias de carga de los iones y la concentración del ión en el efluente, influyeron significativamente en la determinación de las tasas de rechazo de iones por las membranas de UF (Sarkar et al., 2008).

Dependiendo de las características de la membrana, UF puede alcanzar mas de un 90% de eficiencia con concentraciones del metal de 10 a 112 mg/L, con pH de 5 a 9.5 y presiones de 2-5 bar (Tabla 2.5). La UF presenta algunas ventajas, como fuerza motriz más baja y una necesidad de un menor espacio. Sin embargo, la disminución en el rendimiento debido al ensuciamiento de la membrana ha impedido una aplicación más amplia en el tratamiento de aguas residuales. Las incrustaciones tienen muchos efectos adversos sobre el sistema de membrana tales como la disminución de flujo, un aumento en la presión transmembrana y la biodegradación de los materiales (Sarkar et al., 2008). Estos efectos resultan en altos costos operativos para el sistema de membrana.

2.2.4.2 Nanofiltración (NF)

La NF tiene propiedades únicas entre membranas de ultrafiltración y osmosis inversa (Fu y Wang, 2011). Su mecanismo de separación implica efectos esteéricos (tamizado) y eléctricos (Donnan) (Peeters y Boom, 1998). Un potencial de Donnan se crea entre los aniones cargados en la membrana NF y los co-iones en el efluente de rechazo de éste último. La importancia de esta membrana se encuentra en su poro pequeño (<1 nm) y la carga de superficie de la membrana, lo que permite solutos con carga más pequeños que los poros de la

membrana puedan ser rechazados, junto con los solutos más grandes y sales neutras (Schaep y Bruggen, 1998).

Para evaluar el alcohol polivinílico como material de una de las capas de la membrana NF, Ahn et al (1999) investigaron la remoción de los iones de Ni(II) de las aguas residuales de procesos de galvanoplastia real utilizando membranas NTR-7250. Encontraron que la eliminación de Ni(II) era dependiente de la presión aplicada y la concentración inicial del metal. Se observó que en presiones mayores de 2.9 bar, la remoción de Ni(II) no mejoró con el aumento de la presión, lo que sugiere que 2.9 bar era la presión óptima para la aplicación de NF para eliminar los iones de Ni(II) de aguas residuales.

Un estudio comparativo de la eliminación de iones Cu(II) y Cd(II) en agua residual sintética utilizando nanofiltración (NF) y/o la osmosis inversa (OI) fue llevada a cabo por Qdais y Moussa (2004). A la misma concentración inicial de metal de 200 mg/L, 98% de eliminación de Cu(II) y 99% de eliminación de Cd(II) podría alcanzarse mediante el uso de OI, mientras que NF fue capaz de eliminar mas del 90% de Cu(II) y 97% de Cd(II). Estos resultados indican que ambos tipos de filtración por membrana son eficaces para la eliminación de metales de las aguas residuales contaminadas.

En general, el NF puede tratar efluentes inorgánicas con una concentración de metal de 2000 mg/L. Dependiendo de las características de la membrana, la NF puede eliminar eficazmente metales en un amplio rango de pH de 3-8 y presiones de 3-4 bar (Tabla 2.5). Sin embargo, la NF ha sido menos investigada que la UF para la remoción de metales pesados (Kurniawan et al., 2006).

Tabla 2.5. Remoción de metales pesados utilizando UF, NF u OI

Tipo de Proceso	Tipo de membrana	Catión	Presión (bar)	Conc. Inicial (mg/L)	pH óptimo	Eficiencia de remoción (%)
UF	YM1	Co(II)	NA	29.47	5-7	100
		Ni(II)	NA	29.35	5-7	60
UF	YM10	Cu(II)	2	78.74	8.5-9.5	100
		Zn(II)	2	81.10	8.5-9.5	95
UF	Carbosep M2	Cr(III)	3	20.00	6.0	95
UF	UPM-20	Ni(II)	4	10.00	NA	100
UF	HL	Ni(II)	2-5	25.00	NA	99.9
		Co(II)	2-5	25.00	NA	95
UF	ZnAl ₂ O ₄ -TiO ₂	Cd(II)	10	112.00	5.1	93
		Cr(III)	10	52	3.6	86
NF	HL	Ni(II)	4	NA	4-8	96.49
NF	NRT-7250	Ni(II)	2.9	2000	3-7	94
OI	Poliamida	Cu(II)	7	200	4-11	98
		Cd(II)	7	NA	4-11	99
OI	Polisulfona	Cu(II)	4.5	NA	3-5	98
		Zn(II)	4.5	NA	3-5	99
OI	ULPROM	Cu(II)	5	50	7-9	100
		Ni(II)	5	50	7-9	100
OI	CPA2	Ni(II)	15	21	7.0	97

2.2.4.3 Osmosis inversa (OI)

En la OI, un proceso de membrana impulsado por presión, el agua puede pasar a través de la membrana, mientras que el metal pesado se rechaza. Debido a la legislación medioambiental cada vez más estricta, las membranas de OI han sido desarrolladas con un tamaño de poro por debajo de 10^{-4} μm . Mediante la aplicación de una presión hidrostática mayor que la presión osmótica de la solución de alimentación, compuestos catiónicos se pueden separar de agua (disolvente).

Para examinar la calidad de poliamida como el material de la capa de la membrana de OI, la característica de eliminación de una membrana de osmosis ultra-bajo presión inversa (ULPROM) se investigó para la separación de iones de Cu(II) y Ni(II) de las aguas residuales de platinando tanto sintéticas como reales (Ozaki et al., 2002). Un rechazo casi total se logro tanto para cationes Cu(II) y Ni(II) a 5 bar de presión. Se señalo que cuanto mayor sea la presión transmembrana, mayor es el flujo y las tasas de rechazo. Se encontró que el pH óptimo es de 7 a 9, para lograr un rechazo máximo de metal. Usando poliamida como el material de la membrana, Qin et al. (2002) utilizaron también la OI para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Ni(II) procedentes de la industria de recubrimiento metálico. Se encontró que el 97% de eliminación de Ni(II) se logró. La tasa de rechazo de Ni(II) se mejoró a pH entre 3.5 y 7. Tal fenómeno podría ser debido al mecanismo de exclusión Donnan de las membranas cargadas, como la membrana adquiere mayor carga negativa a pH 7 y a pH 3.5, induciendo tasas mayores de rechazo a través de atracción electrostática.

En general, en comparación a la UF y la NF, la OI es más eficaz para la eliminación de metales pesados de la solución inorgánica, como se indica por el porcentaje de rechazo de más de 97% con una concentración de metal de 21 a 200 mg/L. Dependiendo de las características de la membrana, tales como la porosidad, material, espesor, rugosidad y la

carga de la membrana, la OI funciona de manera efectiva en un amplio rango de pH de 3-11 y en 4.5-15 bar de presión (Tabla 2.5) (Kurniawan et al., 2006). A diferencia de la precipitación química, en lugar del pH, la presión es el parámetro importante que afecta el grado de eliminación de metales pesados por la OI. Cuanto mayor sea la presión, mayor será la eficiencia de remoción de metal, y por tanto mayor será el consumo de energía. Las ventajas de la utilización de la OI incluyen una tasa de agua de alto flujo, alto rechazo de la sal, la resistencia al ataque biológico, resistencia mecánica, estabilidad química y la capacidad de soportar altas temperaturas (Mallevialle et al., 1999). La reutilización del agua de proceso industrial se puede lograr y la OI permite a los usuarios industriales cumplir con el límite de descarga de efluentes que establecen las normas de legislación ambiental.

A pesar de sus beneficios, la OI tiene algunas limitaciones (Fu y Wang, 2011). Debido a los compuestos sólidos suspendidos o compuestos oxidantes, tales como los óxidos de cloro, los pequeños poros de la membrana la hacen más propensa al ensuciamiento. Cualquier catión tal como Cd(II) y Cu(II) presentes en las aguas residuales contaminadas promueven el ensuciamiento de la membrana, lo que podría ser irreversible. La membrana entonces tendría que ser reemplazada, aumentando así los costos operativos. El rendimiento de la membrana también disminuye con el tiempo, lo que resulta en la disminución de la velocidad de flujo de permeado. Otros inconvenientes principales son el alto consumo de energía y necesidad de personal con experiencia para ejecutar el proceso.

La Tabla 2.6 resume las características de algunas de las membranas y su rendimiento para el tratamiento de aguas residuales cargadas de metales pesados (Kurniawan et al., 2006). Se observa que las membranas de poliamida tienen una mayor remoción de metales pesados y pueden trabajar en un amplio rango de temperatura (5-45 °C). Esto puede atribuirse al hecho

de que las membranas de poliamida tienen una mayor porosidad e hidrofiliidad que otros materiales tales como el acetato de celulosa.

Tabla 2.6. Características de algunos tipos de membranas y su funcionamiento en el tratamiento de efluentes inorgánicas

Tipo de membrana	Tipo de aplicación	Material de la membrana	Tipo de módulo	Presión (bar)	Área de membrana (cm ²)	Porcentaje de remoción (%)
YM1	UF	Acetato de celulosa	NA	NA	28.7	100
YM10	UF	Acetato de celulosa	NA	2	NA	100
Carbosep M2	UF	NA	Tubular	3	2.26x10 ⁻²	95
UPM-20	UF	Poliamida	NA	4	NA	100
ZnAl ₂ O ₄ -TiO ₂	UF	Sílica y alumina	Tubular	10	8x10 ⁴	93
NTR-7250	NF	Alcohol polivinílico	Plana	2.9	60	94
NA	OI	Poliamida	Espiral	7.0	2.5x10 ⁴	98-99
Polisulfona	OI	Polisulfona	Espiral	4.5	NA	98-99
ULPROM	OI	Poliamida	Plana	5	60	100
CPA2	OI	Poliamida	Plana	15	155	97

NA: dato no disponible.

Es importante señalar que la selección apropiada depende de un número de factores tales como la característica del agua residual, la naturaleza y concentración de los materiales

presentes en el agua residual, pH y temperatura. Además, las membranas deben ser compatibles con la alimentación de la solución y agentes de limpieza para minimizar el ensuciamiento de la superficie.

2.2.5 Técnicas de tratamiento electroquímico

2.2.5.1 Electrodialisis (ED)

La ED permite una separación selectiva de iones, cuando estos tienen una carga opuesta a otros presentes en la misma disolución. La energía eléctrica suministra la fuerza directora en la ED para la migración iónica a través de las membranas (Zuo et al., 2008). Los electrolitos son normalmente transferidos desde una solución menos concentrada, a través del intercambio iónico de la membrana, hasta una solución mas concentrada con la ayuda de energía eléctrica (Mallevialle et al., 1999). Se utilizan membranas que son selectivas a unos iones determinados, y por ello se llaman intercambiadores de iones. Estas membranas poseen grupos cargados a los que pueden adherirse iones de carga opuesta (contraiones). Estos grupos suelen ser sulfónicos o carboxílicos (en los intercambiadores de cationes) y sales de amonio cuaternario para intercambiadores de aniones. Cuando se introduce una membrana de electrodialisis en una disolución de un electrolito, y se aplica una corriente eléctrica, los iones con la misma carga que los grupos de la membrana pueden fluir desde una cara a la otra de la misma bajo la influencia de un gradiente de potencial (Sadrzadeh y Mohammadi, 2009). Por ello, las membranas catiónicas son permeables a los cationes y casi impermeables a los aniones y viceversa para las aniónicas.

Nataraj et al. (2007) realizaron un nuevo sistema para investigar la eliminación de los iones de Cr(VI) utilizando una planta piloto de ED incorporando un conjunto de membranas

de intercambio iónico. Los resultados fueron satisfactorios, cumpliendo con el nivel máximo de contaminación de 0.1 mg/ L para el cromo. La eficacia de la ED para la separación de Cu(II) y Fe(II) y la recuperación de agua a partir de soluciones en las operaciones de electrólisis de cobre se estudió por Cifuentes et al. (2009). Ellos encontraron que la ED es muy eficaz en la eliminación de Cu(II) y Fe(II) de la solución de trabajo. Mohammadi et al. (2004) investigaron el efecto de los parámetros de funcionamiento en la separación de Pb(II) de las aguas residuales usando la ED. Los resultados mostraron que el aumento de voltaje y temperatura mejora el rendimiento de la celda, sin embargo, el porcentaje de separación se redujo con un caudal creciente.

2.2.5.2 Membrana de electrólisis (ME)

La ME, es un proceso químico impulsado por un potencial electrolítico, puede también aplicarse para remover impurezas metálicas de aguas residuales procedentes de procesos de acabado de metales (Kurniawan et al., 2006). Hay dos tipos de cátodos utilizados: cátodo convencional de metal y cátodo de alta superficie. Cuando se aplica el potencial eléctrico a través de la membrana de intercambio iónico, la reacción reducción- oxidación se lleva a cabo en los electrodos (Jansen y Koene, 2002). En el ánodo, la reacción de oxidación ocurre como sigue:



En el cátodo, la siguiente reacción de reducción se realiza:





M y n representan el metal y el coeficiente del componente, respectivamente. El coeficiente n depende del estado de oxidación del ión de metal.

La viabilidad de la remoción electroquímica de Cr(VI) de las aguas residuales sintéticas utilizando electrodos de carbono fue investigado por Rana et al. (2004). Más del 98% de eliminación de Cr con una concentración inicial del metal de 8 mg /L se podría lograr con un pH de 2.0. Este resultado es ligeramente menor que el de Martínez et al. (2004) quien estudió la eliminación de Cr(VI) de las aguas residuales de procesos de platinado. Una eliminación casi completa de Cr(VI) se podría lograr con una concentración inicial del metal de 130 mg/L, consumiendo 7.9 kW h/m³ de energía. Martínez et al. (2004) reportaron que cuanto mayor sea la densidad de corriente, menor será el tiempo de tratamiento requerido y menor es la energía gastada para la agitación.

La recuperación de Ni(II) de agua de enjuague sintética de los baños galvánicos se ha estudiado con la ME (Orhan et al., 2002). Aproximadamente el 90% de Ni(II) se recuperó de una solución con concentración inicial del metal de 2 g/L. Sin embargo, este proceso requiere una energía de 4.2×10^3 kW h/m³.

A diferencia de la ED, la ME puede ser empleado para tratar las aguas residuales de chapado con una concentración de metal mayor de 2000 mg/ L o inferior a 10 mg / L (Kurniawan et al., 2006). El mayor inconveniente de la EM es su alto consumo de energía.

2.2.5.3 Precipitación electroquímica (PE)

Para aumentar al máximo la eliminación de metales pesados de aguas residuales contaminadas, el potencial eléctrico se ha utilizado para modificar el proceso de precipitación química convencional. Algunos trabajos de precipitación electroquímica (PE) se llevaron a

cabo para la eliminación de Cr(VI) a partir de aguas residuales de galvanoplastia real (Kongsricharoern y Polprasert, 1995). Más del 80% de la remoción de cromo fue alcanzado, y las efluentes que recibían el tratamiento alcanzaron menos 0,5 mg / L de Cr(VI).

En general, los procesos de precipitación electroquímica pueden tratar efluentes inorgánicos con una concentración de metal superior 2000 mg/L. Dependiendo de las características de los electrodos, el proceso electroquímico puede funcionar tanto en condiciones ácidas o básicas (Kurniawan et al., 2006). Grebenyuk et al. (1996) reportaron que la eliminación de metales pesados puede llevarse a cabo a través de procesos electroquímicos de oxidación / reducción en una celda electroquímica sin una alimentación continua de los productos químicos reductores, evitando así un espacio costoso, tiempo y consumo de energía.

2.2.6 Adsorción

Recientemente, el proceso de adsorción se ha convertido en una técnica de tratamiento para agua residual con metales pesados. Básicamente, la adsorción es un proceso de transferencia de masa mediante el cual una sustancia es transferida de la fase líquida a la superficie de un sólido, y se une por medios físicos y/o las interacciones químicas (Guidal, 2004). Debido a su área superficial grande, alta capacidad de adsorción y reactividad de la superficie, si se utiliza como adsorbente carbón activado se pueden remover metales tal como Ni(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II) y Zn(II) de efluentes inorgánicas. Kurniawan et al. (2006) revisó cerca de 100 artículos de investigación (1984-2005) sobre la aplicación de varios absorbentes de bajo costo derivados de residuos agrícolas, subproductos industriales o materia natural para la remoción de iones metálicos (Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) y Zn(II)) de agua residual.

En años recientes, la aplicación de la biotecnología en el control y eliminación de la contaminación por metales ha prestado mucha atención, y poco a poco se convierte en tema de gran interés en el campo del control de la contaminación por metales debido a su aplicación potencial (Qasaimeh et al., 2012). En general, la factibilidad técnica y económica son los factores claves en la selección del adsorbente más adecuado en el tratamiento del efluente. El proceso de adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y operación y que en muchos casos producirá alta calidad del efluente tratado. Además, debido a que la adsorción es a veces reversible, los adsorbentes pueden ser regenerados por un proceso adecuado de desorción (Fu y Wang, 2011).

2.3 Alternativas de tratamiento para la remoción de níquel en agua residual

El níquel tiene varias aplicaciones, incluyendo su uso en la industria metalúrgica para la producción de aleaciones basadas en hierro, su uso en la industria de galvanoplastia y así como material para la producción de pinturas y baterías. El amplio uso de níquel en varias actividades significa que una cantidad considerable puede encontrar su camino hacia el medio ambiente.

Los métodos empleados para la eliminación de níquel de efluentes acuosos incluyen la precipitación química, la electro-flotación, la adsorción, el intercambio iónico, la osmosis inversa y la electrodiálisis (Alyuz y Veli, 2009). La osmosis inversa y la electrodiálisis se consideran métodos costosos. En la mayoría de los casos se elige la adsorción, ya que se pueden lograr altas eficiencias de remoción, es fácil de manejar y varios adsorbentes están disponibles (Argun, 2008). El costo del proceso de adsorción depende del costo del adsorbente y de su potencial de regeneración. Varios materiales adsorbentes se han empleado para la eliminación de níquel incluyendo la levadura, la lignina, la montmorillonita, el carbón

activado y lodos con microorganismos específicos. El intercambio iónico tiene la ventaja de permitir la recuperación del ión metálico tratado, pero tiene altos costos. Además otras tecnologías han sido probadas, tales como la ultrafiltración combinada con complejación, electrocoagulación, precipitación con cal, electroflotación, el tratamiento fotocatalítico y nanofiltración.

2.4 Proceso de electro-ultrafiltración

En el proceso de ultrafiltración convencional, las membranas con menor peso molecular limite (MWCO) que el peso molecular del soluto se utilizan generalmente para alcanzar un alto rechazo. Para un flujo de permeado alto es necesaria la aplicación de una mayor presión transmembrana. Sin embargo, el aumento del flujo de permeado puede verse limitado por la formación de una capa de gel causada por la polarización por concentración. Se han utilizado varios métodos para reducir la polarización por concentración y ensuciamiento de la membrana. Estos métodos incluyen (i) la capa limite (o velocidad) de control, tales como adición de los inductores de turbulencia, (ii) la modificación de las membranas y/o materiales de membrana, y (iii) la inclusión de los campos externos, tales como campo eléctrico (Song et al., 2010). En el proceso de electro-ultrafiltración, la aplicación de un campo eléctrico eficaz podría reducir la polarización por concentración y consecuentemente aumentar el flujo de permeado (Hakimhashemi et al., 2012).

El proceso de electro-ultrafiltración de flujo cruzado que utiliza el campo eléctrico para controlar la polarización por concentración y ensuciamiento de la membrana ha demostrado ventajas particulares. Una serie de investigaciones relacionadas con el proceso de electro-ultrafiltración (Pérez-Sicairos et al., 2009; Song et al., 2010; Ames et al., 2011; Hakimhashemi et al., 2012) se han publicado. Los resultados indican que, debido a un efecto

electroforético, las moléculas cargadas podrían ser arrastradas fuera de la superficie de la membrana, reduciendo así la polarización por concentración y ensuciamiento.

2.5 Modelación del proceso de electro-ultrafiltración

No existe un modelo integral aceptado para el flujo cruzado del proceso de electro-ultrafiltración. Por lo general, los modelos convencionales se han modificado para predecir la ultrafiltración con la inclusión del campo eléctrico (Song et al., 2010). Los modelos referidos para la ultrafiltración son denominados modelo de resistencia en serie (Robinson, 1993; Zumbusch et al., 1998) y el modelo de capas de gel (Sarkar et al., 2008; Rios et al., 1988).

2.5.1 Modelo de resistencia en serie

En un proceso de ultrafiltración, la resistencia global a la permeación de un líquido a través de la membrana puede incluir la resistencia de la membrana, la capa de polarización por concentración, la adsorción en la superficie externa de la membrana y poros. Si la concentración del soluto en la capa de polarización por concentración alcanza el límite de solubilidad, una capa de gel se formaría. Esta capa de gel, si existe, proporcionaría otra resistencia al permeado (Grud et al., 1992). Según el modelo de resistencia en serie, el flujo (flux) de permeado se puede expresar como:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (2.11)$$

Donde ΔP es la presión transmembrana, μ es la viscosidad de la solución, y R_T es la resistencia total a la permeación del solvente y se puede expresar como la suma de R_m, R_{cp}, R_{sp} y R_{pp} .

$$R_T = R_m + R_{cp} + R_{sp} + R_{pp} \quad (2.12)$$

Donde R_m es la resistencia de la membrana, R_{cp} es la resistencia por la capa de polarización por concentración, R_{sp} es la resistencia por el soluto adsorbido en la superficie de la membrana, y R_{pp} es la resistencia por el soluto ocluido en los poros de la membrana. En la practica, la R_{cp} , R_{sp} , R_{pp} se incorporan en una sola resistencia aparente, R_s , que representa a toda la resistencia relativa al soluto.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_s)} \quad (2.13)$$

R_s , también puede ser expresada por la suma de R_{cp} y R_f . Siendo R_f , la resistencia de la capa de ensuciamiento, que incluye tanto el ensuciamiento interno como externo de la membrana. Las resistencias pueden calcularse utilizando los procedimientos siguientes: (i) Utilizar la membrana virgen para filtrar el solvente puro, el valor de J se obtiene midiendo el volumen de permeado recolectado durante cierto periodo de tiempo, enseguida R_m se calcula a partir de la ecuación (2.11) o (2.13), (ii) la resistencia total R_T se determinó mediante el filtrado de la solución a una presión transmembrana fija hasta que se obtuvo un flujo de permeado constante J , enseguida la R_T se calcula por la ecuación (2.11), (iii) Se lava el modulo de electro-ultrafiltración con agua después de utilizarse para la filtración de la solución, y se mide de nuevo la velocidad de flujo del solvente J puro a una presión transmembrana fija. En este caso, la suma de R_m y R_f se calcula mediante la ecuación (2.13). La resistencia de la capa de concentración de polarización R_{cp} puede ser recalculada restando R_m y R_f de R_T . Si la etapa (ii) se opera con un campo eléctrico, el efecto electro-osmótico aumentaría el flujo de permeado y la R_T podría ser menor que el valor real. La resistencia de la capa de

concentración de polarización R_{cp} se estaría subestimándose restando R_m y R_f de R_T . Por lo tanto, cuando el proceso de electro-ultrafiltración ha sido investigado, ambas etapas (ii) y (iii) se operan bajo el mismo campo eléctrico para eliminar el efecto electro-osmótico, por lo tanto sería mas preciso calcular R_{cp} mediante la ecuación (2.12).

2.5.2 Modelo de capas de gel

Durante el proceso de electro-ultrafiltración, cuando el transporte convectivo hacia la membrana se equilibra por la contradifusión y el transporte electroforético lejos de la superficie de la membrana, como se muestra en la Figura 1.1 (Song et al., 2010), una ecuación de balance unidimensional en estado estable basada en el modelo de capas de gel es obtenida como sigue (Sarkar et al., 2008; Ríos et al., 1988):

$$JC + D \frac{dC}{dy} - v_e (C - C_p) = JC_p \quad (2.14)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, $v_e (= u_p E)$ es la velocidad electroforética del soluto, y es la distancia a la superficie de la membrana, C_p es la concentración del soluto en el permeado, y E es la intensidad de campo eléctrico y se calcula a partir de su definición:

$$E = \frac{U}{L} \quad (2.15)$$

Donde U es el voltaje eléctrico y L es la distancia entre los electrodos.

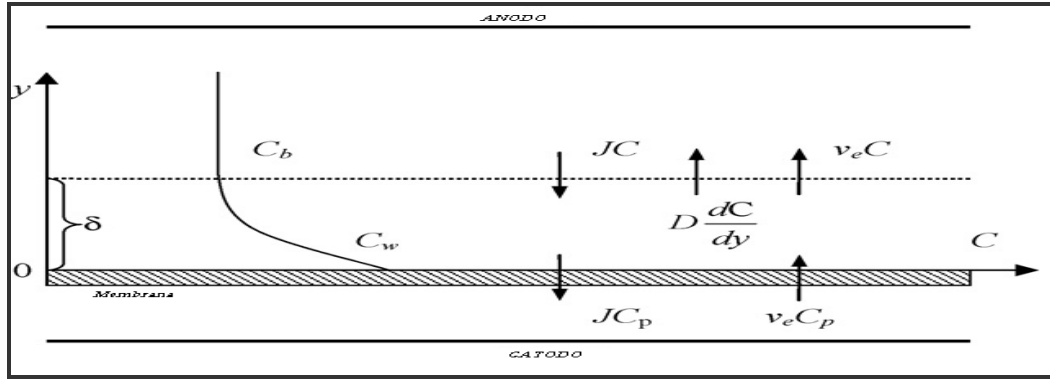


Figura 2.1 Transferencia de masa en un proceso de electro-ultrafiltración de flujo cruzado

Mediante la integración de la ecuación (2.13) bajo las condiciones de frontera $C = C_w$ en $y = 0$ y $C = C_b$ en $y = \delta$ y asumiendo que D y u_p son constantes y la electroósmosis en la membrana es despreciable, la ecuación siguiente se podría obtener:

$$J = k \ln \frac{C_w - C_p}{C_b - C_p} + u_p E \quad (2.16)$$

Donde C_w es la concentración del soluto en la superficie de la membrana, C_b es la concentración del soluto, $k = D/\delta$ es el coeficiente de transferencia de masa de la molécula de soluto en la capa de polarización por concentración, donde δ es el espesor de la capa de polarización por concentración. En la ecuación (2.16), el primer término en el lado derecho predice el flux de permeado del proceso general de ultrafiltración y el segundo término describe el aumento de flujo de permeado con un campo eléctrico. La ecuación (2.16) se puede transformar:

$$\frac{C_w}{C_b} = 1 + R \left[\exp \left(\frac{J - u_p E}{k} \right) - 1 \right] \quad (2.17)$$

Donde R es la tasa de rechazo de soluto que se define como:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (2.18)$$

El valor de C_w puede ser obtenido de la ecuación (2.17) si k y u_p son conocidas. El coeficiente de transferencia de masa k puede ser estimado a partir de la correlación para el número de Sherwood en términos del número de Reynolds y el número de Schmidt. En el caso de flujo laminar completamente desarrollado, la correlación Graetz-Leveque podría ser utilizada.

$$Sh = 1.62 Re^{0.33} Sc^{0.33} \left(\frac{d}{l_t} \right)^{0.33} \quad (2.19)$$

En la cual

$$Sh = \frac{kd}{D}, \quad Re = \frac{du\rho}{\mu}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

Donde ρ es la densidad, μ es la viscosidad del fluido, u es la velocidad de flujo cruzado, y d es el diámetro hidráulico. El coeficiente D se supone constante para soluciones concentradas de soluto. En soluciones diluidas el coeficiente de difusión D se puede expresar con la ecuación de Stokes-Einstein.

$$D_o = \frac{KT}{3\pi\eta d_p} \quad (2.20)$$

Capítulo 3.

Experimental

3.1 Equipos, materiales y reactivos

3.1.1 Equipos

- Bomba Micro Pump 115 AC/DC, ½ hp (Cole-Palmer/CUB7510S)
- Manómetro 0-100 psi
- Fuente de poder BK Precision 1770
- Espectrofotómetro UV-Visible, DR/4000
- Medidor de pH digital (Cole-Palmer)

3.1.2 Material

- Accesorios de acero inoxidable 316
- Soporte o marco de la celda de acero inoxidable 316
- Recipiente o tanque de vidrio
- Conductores eléctricos y terminales
- Membranas poliméricas
- Eléctrodos de grafito poroso
- Membrana UF Millipore PB (PBCC Biomax PES)
- Membrana UF Millipore PL (PLCC Ultracel RC)

3.1.3 Reactivos

- Agua destilada (Milli-Q).
- Sulfato de cobre (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de níquel (Sigma-Aldrich)
- Acido Nítrico al 66% en volumen
- Acido Sulfúrico

- Solución estándar de níquel (1000-mg/L Ni) (HACH)
- Reactivo EDTA (HACH)
- Reactivo Ftalato-Fosfato (HACH)
- Indicador PAN (solución al 0.3%) (HACH)

3.2 Metodología: análisis de variables en el módulo de electro-ultrafiltración de flujo cruzado

El conocimiento de los factores que determinan el transporte a través de la membrana y su selectividad son el marco de referencia para seleccionar los factores o variables que pueden afectar la capacidad del sistema EUF.

Resultados muestran que el transporte de solutos desde un flujo de alimentación a las corrientes de rechazo y permeado puede ser afectado por la estructura de la membrana, el tamaño de partículas de soluto, la adsorción en la interfase membrana-disolución, polarización por concentración y fuerzas generalizadas para el transporte. Dependiendo de la teoría o teorías que se espera rijan el mecanismo de separación algunos de los factores anteriores pueden resultar no significativos o de influencia. En el caso de la UF tienen especial importancia en sus características de retención el tamaño de poros, la carga superficial de la membrana y la concentración de iones en la disolución. Los modelos de retención, en este caso, tienen en cuenta tanto el impedimento estérico como eléctrico (exclusión Donnan).

La idea central del proyecto es el desarrollo de una nueva tecnología de separación que sea efectiva en la depuración de agua residual que es generada en procesos de galvanoplastia, en específico se busca la remoción de iones metálicos. El tratamiento con membranas es adecuado como un tratamiento secundario o de depuración final, donde se busca reducir la concentración de metales hasta límites permisibles (*NOM-002-SEMARNAT-1996*) partiendo

de concentraciones bajas de los metales. Actualmente se encuentran casos de tecnologías que reducen la cantidad de metales en agua, como la filtración (nanofiltración), la electrodiálisis y osmosis inversa. Sin embargo, se han encontrado desventajas como el alto costo de energía y el tiempo de vida de las membranas.

En el caso de uso de la ultrafiltración, la fuerza que predomina y que permite el flujo a través de la membrana es la presión; manteniendo un gradiente de presión se obliga al flujo a atravesar la membrana y la membrana actúa como una barrera selectiva. La selectividad que ofrece la membrana es un efecto tamiz donde los componentes de mayor tamaño al diámetro de poro de la membrana serán rechazados y no lograrán su transporte al flujo de permeado (agua limpia). Dependiendo de la naturaleza de la membrana ocurren fenómenos de interacción soluto-membrana, con lo que es posible aparezca una capa en vecindad con la superficie de la membrana que actúa como una resistencia que se opone al flujo y que involucra un grado de ensuciamiento de la membrana.

En este proyecto se pensó primeramente en crear condiciones que atenuaran el grado de ensuciamiento de la membrana. En relación a la naturaleza de la membrana se consideró que una superficie con carga ofrecería en el caso de soluciones con iones una selectividad por carga y un campo electrostático con cierta afinidad que permitiera retardar su transporte y alejar iones de la superficie, lo cual puede disminuir el ensuciamiento seguido al fenómeno de polarización-concentración. Además influir con un potencial eléctrico a través de un sistema acoplado a la membrana que modifique la movilidad de los iones y evite su paso a través de la membrana; la combinación de carga negativa en la superficie de la membrana y un cátodo-ánodo (electrodos) sugiere una movilidad de los iones donde los cationes se dirigen hacia el ánodo a la vez que tratan de neutralizar las cargas en la superficie de la membrana y los aniones en forma paralela se dirigen al cátodo colocado del lado del permeado y a la vez son

rechazados por la carga de la membrana. El campo electrostático debiera favorecer que la cantidad de cationes libres se dirijan al cátodo y el flujo tangencial pueda llevarlos hacia la corriente de rechazo y que la capa que forman los aniones libres adyacentes a la superficie contribuyan también al rechazo de cargas positivas pero que no genere un fenómeno de ensuciamiento importante. El fenómeno electrostático se espera favorezca la remoción de los iones del agua y evite el ensuciamiento de la membrana. En lo que se explica anteriormente se habla de combinar un efecto Donnan con un fenómeno de electroforesis, por lo tanto, se debe probar primero como contribuye a la remoción el efecto esteárico y la carga superficial de la membrana, y enseguida agregar al campo eléctrico el efecto del potencial externo aplicado, y así probar si un ión que es rechazado es solo debido al campo electrostático o al rechazo por tamaño de ión, o a ambos.

Para estudiar lo anterior es necesario trabajar con un modulo donde se simulen ambos fenómenos, y un diseño de experimentos adecuado que permita probar las hipótesis de esta investigación:

- El voltaje transferido (potencial externo) al sistema de electrodos crea un campo electrostático en el seno de la solución que afectará la movilidad de los iones presentes de manera selectiva hacia los polos (cátodo-ánodo) y el flujo tangencial favorecerá la difusión de los iones hacia el flujo de rechazo minimizando el contacto de los iones con la superficie de la membrana.
- La carga negativa en la superficie de la membrana favorece un rechazo mayor que una membrana sin carga (neutra).
- El sistema con aplicación de voltaje permite aumentar en forma significativa el rechazo de metales con respecto a solo utilizar el efecto tamiz, independientemente de la carga superficial de la membrana.

De acuerdo al módulo experimental diseñado se tomaron muestras del permeado en cada tiempo de observación, en las que se determinó la composición del metal presente mediante la técnica adecuada de Espectrofotometría UV visible. En el diseño de experimentos interesa la medida de las variables: flujo y concentración del metal en el flujo permeado.

Enseguida se presenta en la Tabla 3.1, los factores para el diseño de experimentos y los niveles propuestos.

Tabla 3.1. Factores y dominio experimental del diseño de experimentos para la remoción de Ni(II) utilizando el módulo EUF

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
TIEMPO (min.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
VOLTAJE (Volts)	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
MEMBRANA (Tipo)	PBCC	PLCC			

El último nivel t_5 en la variable tiempo se ajustó al tiempo de filtración en que se asume una composición constante de los iones metálicos en la corriente de permeado al alcanzar el sistema de filtración el estado estable. Las condiciones fijas del experimento presión, temperatura, concentración y pH se determinó midiendo el flux de permeado en el sistema EUF sin aplicación de voltaje (V_1).

3.3 Diseño y funcionamiento del módulo de electro- ultrafiltración

La membrana de ultrafiltración se acopló a un sistema de electrodos. A los electrodos se aplica un potencial, que actúa como capacitor, es decir, ninguna de las reacciones de oxidación o reducción tiene lugar en estos electrodos. Tal como se muestra en la Figura 3.1, la

carga electrónica negativa en la superficie del electrodo negativo, repelerá los aniones que se acerquen a la superficie donde hay una carga negativa fija. Así bajo la presión de filtración aplicada y el flujo tangencial, los aniones grandes no podrán atravesar la membrana de ultrafiltración; de tal forma que el agua permeada por este sistema de ultrafiltración no contendrá una elevada cantidad de sólidos disueltos totales. Este sistema también debe contribuir a elevar el porcentaje de rechazo de iones (catión) al ser atraídos por la carga negativa en el electrodo.

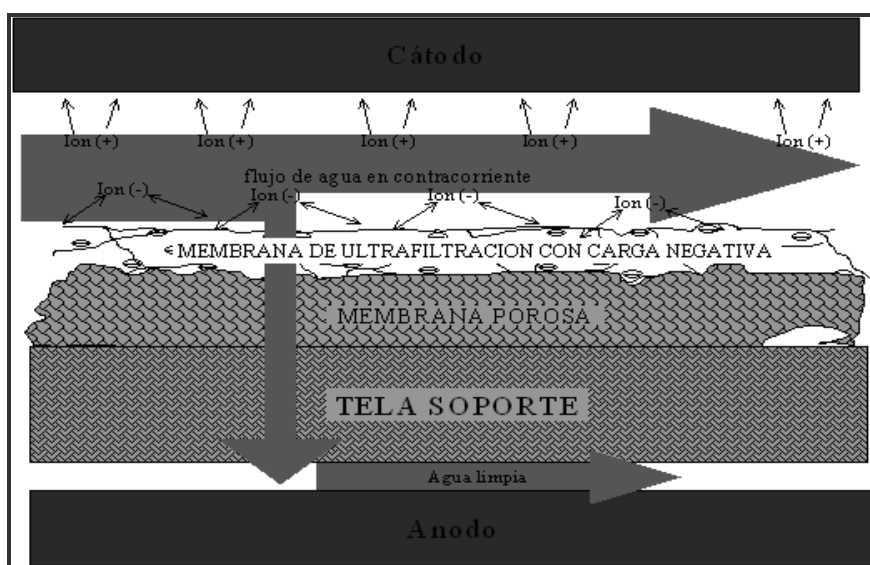


Figura 3.1. Mecanismo de separación de iones a través de la membrana UF acoplada a electrodos

Para incorporar las fuerzas electrostáticas en el sistema se desarrolló un módulo de electro-flujo cruzado, seleccionando membranas caracterizadas como UF. Se establecieron las condiciones del sistema considerando que el sistema fuera efectivo para la filtración de agua residual con contenidos de metales pesados que estuvieran presentes en forma iónica en el agua. Para mantener un caudal adecuado de permeado se fijaron presiones bajas, menores que

las que se requerirían con una membrana de nanofiltración u ósmosis inversa para tener el mismo caudal.

En la Figura 3.2 se ilustra la celda del sistema de electro-flujo cruzado EUF, está consiste de una placa de grafito perforado, que actúa como electrodo negativo, sobre éste se coloca la membrana de ultrafiltración seleccionada, y se acopla un electrodo positivo de grafito compacto.



Figura 3.2. Celda de electro-flujo cruzado del sistema de EUF

El módulo de membrana que se esquematiza en la Figura 3.3, este se construyó de acero inoxidable y se acopló a electrodos de grafito poroso (M1). La presión de entrada al módulo de membrana se fijó mediante la válvula (V1) colocada entre la bomba (B1) y el manómetro (P1). La presión transmembrana se reguló con la válvula (V4) colocada en la corriente de rechazo de la celda, y se midió con el manómetro (P2) colocado entre la celda y la válvula. Mediante las válvulas (V2, V3) se controla la recirculación de permeado al tanque de

alimentación y colección de permeado. Los electrodos (C1) se conectaron a una fuente de poder de 10 amperes (BK Precision 1770). A los electrodos negativo (ánodo) y positivo (cátodo) se les aplica un voltaje de corriente directa, a tal magnitud que actúa como un capacitor, evitando que las reacciones de oxidación o reducción tengan lugar en estos electrodos. La carga electrónica negativa en la superficie del electrodo repele a los aniones que se acercan a la superficie de la membrana, donde hay una carga negativa fija cuando se utiliza la membrana de polietérsulfona (PBCC).

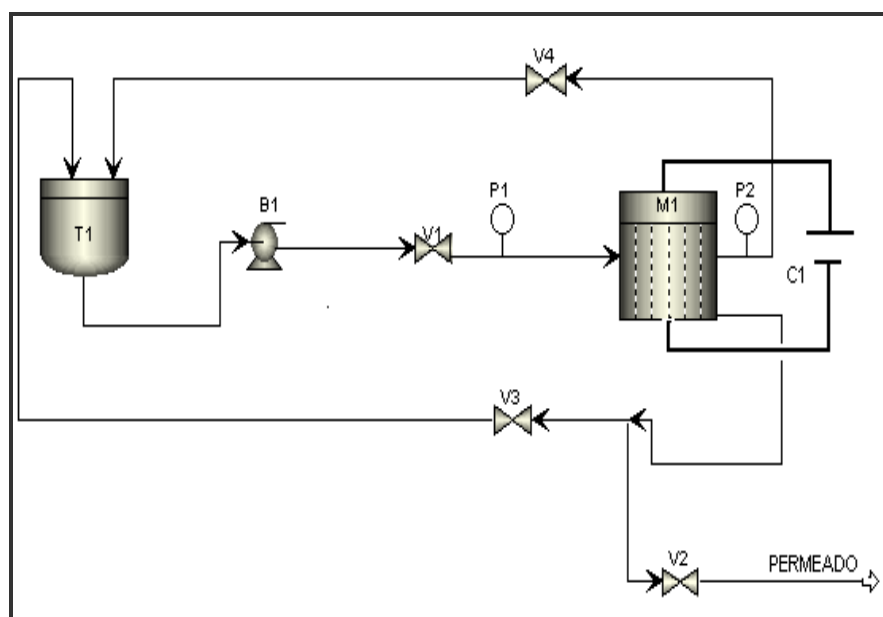


Figura 3.3. Esquema del módulo de membrana experimental EUF: (T1) Tanque de alimentación, (B1) bomba, (V1, V2, V3, V4) válvulas, (P1, P2) manómetros, (M1) membrana de UF, (C1) electrodos.

La solución preparada se bombea a través de la membrana con una presión transmembrana de 2.8 bar, recirculándose el permeado y la solución de rechazo hasta alcanzar una concentración estacionaria en el permeado. La solución acuosa colocada en el tanque (1.5 L) se mantiene a temperatura constante de 20 °C y se prepara con una concentración de 20

mg/L de Ni(II), y pH de 4. Simultáneamente se alimenta el voltaje deseado con la fuente de poder y se regula la cantidad de voltaje a transferir entre 0.5 y 4.5 volts. El voltaje se fija y se mantiene constante desde el inicio hasta la terminación del experimento.

A través de la salida de permeado, situada en la parte superior de la electrocelda se toman muestras de permeado en una pipeta de 5 ml para las muestras de agua y se colocan en viales de 10 ml para el caso de disoluciones con níquel. El volumen de líquido se toma en un intervalo de tiempo de 10 minutos, con el fin de determinar el flujo de permeado. Al termino de cada filtración o experimento, se desmonta la membrana, se enjuaga con agua desionizada y se mantiene en agua para su uso posterior. En el sistema se monta una membrana noble y el sistema en conjunto se lava con solución de HCl 0.02 M por 15 minutos y posterior enjuague con agua desionizada hasta pH 7. La membrana noble se desmonta y se drena el exceso de agua en las tuberías y se secan los electrodos con papel secante.

En la Figura 3.4 se muestra una imagen de la configuración del módulo experimental de electro-ultrafiltración (EUF).



Figura 3.4. Módulo experimental de electro-ultrafiltración EUF

3.4 Selección y características de las membranas de ultrafiltración

Las membranas utilizadas en este estudio son membranas de ultrafiltración planas serie PB (PBCC Biomax PES) y PL (PLCC Ultracel RC). Estas son del tipo poliméricas asimétricas de polietersulfona y celulosa regenerada, con un soporte de propileno, ambas de naturaleza hidrofílica. La membrana asimétrica de polietersulfona (PES), fue seleccionada por su característica de carga superficial negativa y la de celulosa regenerada por su carga superficial neutra; cada tipo con peso molecular de corte (MWCO) de 5 kDa.

La característica estructural y de carga de la membrana permitirá evaluar tanto el efecto de exclusión (tamaño de poro) como el electrocinético sobre su selectividad y permeabilidad. En la Tabla 3.2 se indican las características de las membranas comerciales seleccionadas.

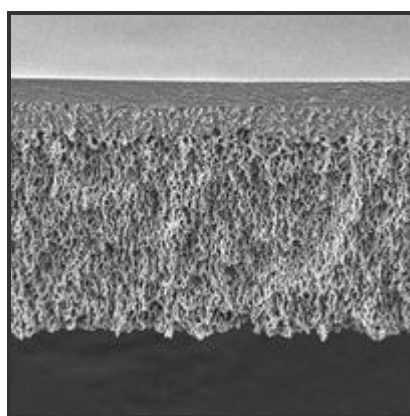
Tabla 3.2. Propiedades de las membranas poliméricas UF seleccionadas

Nombre Comercial	MWCO (kDa)	Carga Superficial	Área de filtración (cm ²)
PBCC Biomax PES	5	Negativa	41.8
PLCC Ultracel RC	5	Neutra	41.8

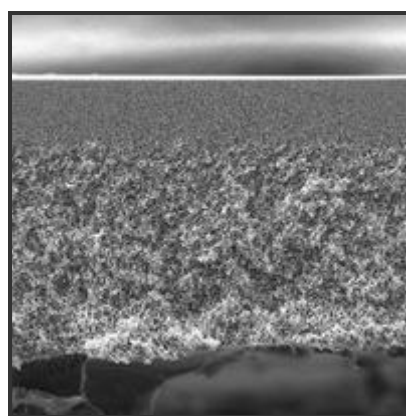
Para la membrana de poliétersulfona (PES) se espera que su característica de carga superficial negativa influya en la movilidad y distribución de los iones presentes en la interfase membrana-disolución. De acuerdo a la naturaleza de carga negativa de la membrana y la presencia de contraiones (iones positivos) y coiones (iones negativos) en la disolución, se formara una capa rígida de contraiones adyacente a la superficie, conocida como capa de Stern. Otros iones positivos serán rechazados por dicha capa, conformando una capa difusa adyacente de la capa rígida. Los contraiones presentan una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio

con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución. En la capa difusa hay un déficit de iones negativos dado que tiene la misma carga que la membrana. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de ésta, mientras que las fuerzas repulsivas de la membrana son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La densidad de carga es mucho mayor cerca de la membrana y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de los iones positivos y negativos se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern (fija) y de la capa difusa (móvil) son los que conforman la llamada doble capa eléctrica (Bockris, 1998). El plano que separa ambas partes se reconoce como plano de cizalla, y al potencial eléctrico del mismo como potencial zeta o potencial electrocinético.

Las micrografías de las secciones transversales de las membranas seleccionadas (Figura 3.5), confirman la presencia de una capa delgada densa, soportada sobre una capa relativamente muy porosa que para la membrana PBCC corresponde a la polisulfona. Esta capa densa es selectiva y responsable de la capacidad de repulsión contra ciertas especies disueltas.



(a) PLCC



(b) PBCC

Figura 3.5. Micrografías de las secciones transversales de las membranas poliméricas UF seleccionadas

La característica de carga y de composición química de las membranas seleccionadas es lo que las diferencia y podrá influir de manera específica en su permeabilidad y rechazo de iones metálicos.

3.5 Experimentos en el módulo de electro-ultrafiltración

La investigación realizada, se centra en comparar la capacidad mostrada por un sistema de membrana de ultrafiltración (UF) contra el mismo sistema acoplado a electrodos (EUF), y evaluar el grado de mejora en la remoción de ión metálico Ni(II), en concentraciones y pH en las que típicamente se encuentra en aguas residuales industriales generadas en procesos de galvanoplastia.

El estudio experimental se basa en la síntesis de una serie de ensayos, diferenciados por sus parámetros tanto estructurales como funcionales, considerando como criterio central de selección aquel que muestre las condiciones más efectivas de rechazo, carga adecuada en los electrodos y aquel que pueda atenuar en mayor grado el factor de ensuciamiento de la membrana. Los ensayos experimentales se realizaron con dos membranas de UF seleccionadas, que se identificarán como membrana de superficie neutra (*PLCC5*) y membrana de carga superficial negativa (*PBCC5*), estas membranas se acoplarán a electrodos en una celda (Figura 3.2), con un capacitor que permita operarlo con voltajes fijos de 0.5 a 4.5 volts. En cada sistema de membrana se alimenta una solución con 20 mg/L de Ni(II) en solución acuosa preparada con sulfato de níquel, a un pH fijo de 4. Las condiciones de operación de cada módulo se fijaron a una presión de 2.8 bar y temperatura constante de 20 °C. Para cada experimento se estudió la evolución del flujo de permeado para un intervalo de 2 horas, en los que el sistema EUF alcanzará un estado estacionario en su funcionamiento, en

intervalos de 10 minutos (desde 0 minutos hasta 120). En la misma muestra de permeado en que se mide su flujo en cada intervalo de tiempo, se cuantifica también el ión níquel.

3.5.1 Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas UF

Uno de los parámetros más importantes en la caracterización del transporte de las membranas es su coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) de las mismas, referido en algunos textos como resistencia hidráulica de la membrana. La determinación del mismo se realiza a partir de la ecuación de flujo:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3.1)$$

Donde J_v es el flujo de la disolución, ΔP la presión transmembrana y σ es el coeficiente de reflexión. En concentraciones bajas del soluto, la presión osmótica es nula, y la ecuación (3.1) se simplifica como:

$$J_v = L_p \Delta P \quad (3.2)$$

Variando la presión de trabajo del sistema, según los intervalos característicos para una membrana UF, se calcula el flujo de agua en cada condición experimental. Se representan gráficamente los valores de presión transmembrana contra flujo (J_w), y a través de la regresión lineal de la misma se determina el valor de la pendiente de la recta. Según la ecuación 3.2, el valor de la pendiente corresponde al coeficiente de permeabilidad al agua de la membrana (L_p).

3.5.2 Determinación del flujo de permeado en las membranas UF

A través de la salida de permeado, situada en la parte superior del módulo de la membrana (Figura 3.2), mediante un tubo de plástico inocuo, de aproximadamente 0.1 cm de

diámetro interno, se recogen muestras de permeado en una pipeta de 5 mL. Transcurrido 1 minuto se anota el volumen recolectado en la pipeta graduada, con el fin de calcular el caudal de permeado en unidades de mL/min. Se separa el volumen de permeado necesario para el análisis de composición de níquel (suficiente para realizar dos replicas) y el resto se devuelve al tanque de alimentación. Una vez calculado el caudal de permeado, se realiza cambio de unidades volumétricas a L/h. Para obtener el valor del flujo de permeado J se divide el caudal por el área efectiva de la membrana 0.00169 m^2 y se obtiene en $\text{L/m}^2 \text{ h}$.

3.5.3 Determinación del porcentaje de remoción de níquel en las membranas UF

El porcentaje de remoción o rechazo del ión Ni(II) se determina mediante la ecuación 3.3; donde los valores de las concentraciones de permeado (C_p) y de alimentación (C_f), se obtienen tratando las muestras hasta alcanzar una dilución que permita detectar su absorbancia mediante la técnica de análisis UV-Visible “1-(2 Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN)” y así, cuantificar su concentración. Una vez alcanzado el régimen estacionario por el sistema, se toman muestras del permeado cada 10 minutos por espacio de 2 horas. La concentración de la alimentación se fija en 20 mg/L para todas las corridas, considerando que la concentración en el tanque de alimentación se mantiene aproximadamente en este valor, al recircular la corriente de permeado y solo tomar de ésta un volumen mínimo de aproximadamente 3 mL.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad (3.3)$$

3.5.3.1 Análisis de las muestras mediante espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible.

Para la determinación de la concentración de níquel en las muestras de alimentación y permeado provenientes del sistema EUF, se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible (DR/4000) y se seleccionó la técnica “1-(2 Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN)”. El método seleccionado determina concentraciones de níquel de 0 a 1 mg/L a una longitud de onda de 560 nm; para el manejo adecuado de las concentraciones detectables se manejaron diluciones en las muestras tomadas del sistema EUF; ya que la concentración inicial en el tanque de alimentación se fijó en aproximadamente 20mg/L. Utilizando en las muestras EDTA como agente acomplejante a pH 4. La técnica tiene un límite de detección (EDL) de 0.005 ppm de Ni(II), y la sensibilidad en la absorbancia de 0.010 y en concentración de 0.006 Ni(II). Para la curva de calibración se prepararon soluciones del estándar de níquel de 1000 ppm. Se calculó la recta de calibración a través de una regresión lineal de las medidas experimentales de absorbancia obtenidas, para muestras de concentración conocidas (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Resultados para la curva de calibración de Ni(II)

$[Ni(II)], ppm$	Absorbancia
0.176	0.272
0.352	0.542
0.448	0.692
0.573	0.885
0.736	1.136

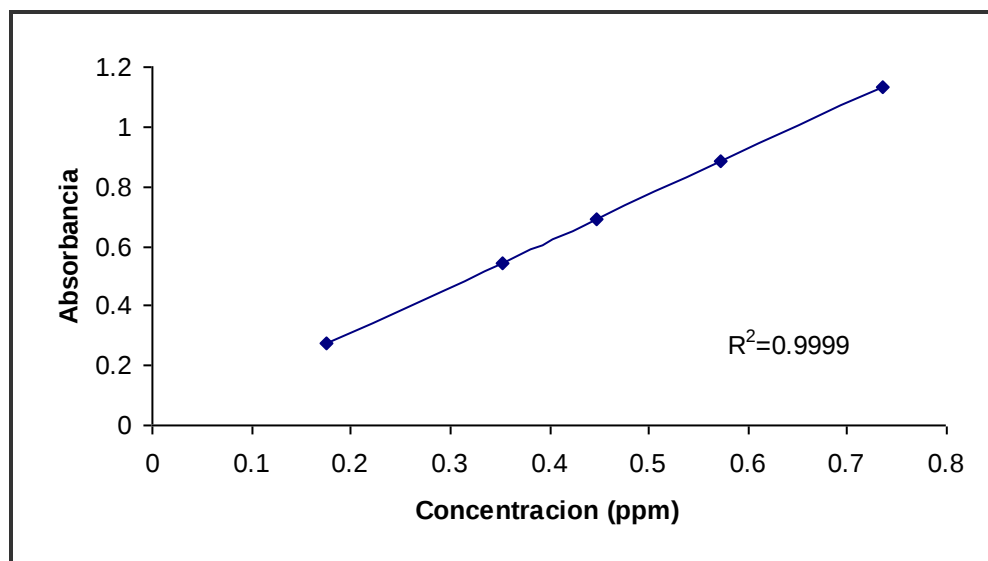


Figura 3.6. Curva de calibración para la detección de níquel por la técnica Uv-Visible

La gráfica de la curva de calibración se muestra en la Figura 3.6, donde se aprecia una alta correlación en el ajuste lineal de los datos ($R^2=0.9999$). Además se obtuvo la ecuación de la recta $Y= 1.5440 X- 2.28E-4$, misma que se utilizó para el cálculo de las concentraciones de Ni(II) de las muestras analizadas de alimentación y permeado.

Capítulo 4.

Resultados y discusión

4.1 Determinación de la permeabilidad al agua en las membranas UF

Para cada tipo de membrana se determinó su permeabilidad utilizando una solución de agua nano-pura (Milli-Q). En la determinación del gasto volumétrico del permeado, se utilizó un área efectiva de filtración de 15.25 cm^2 de cada una de las membranas seleccionadas (PBCC y PLCC). La presión transmembrana en el sistema se fijó en un valor del intervalo recomendado para el mecanismo de separación por ultrafiltración (1-4 bar). La muestra del permeado se comenzó a recolectar después de 30 minutos de operación del sistema, recolectando 1 ml cada 10 minutos hasta 120 minutos, registrando para cada muestra el tiempo y su temperatura. La temperatura se mantuvo en 25°C con variaciones de $\pm 5^\circ \text{C}$. La determinación de la permeabilidad al agua (J_w) se realiza mediante el cálculo de la pendiente de la regresión lineal que se aplica a los valores experimentales de flujo de permeado de agua pura (J_w) frente a la presión transmembrana (ΔP), según la ecuación 3.2.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se indican los valores experimentales de flujo y presión transmembrana, así como su ajuste lineal para los dos tipos de membranas UF seleccionadas (PBCC5 y PLCC5).

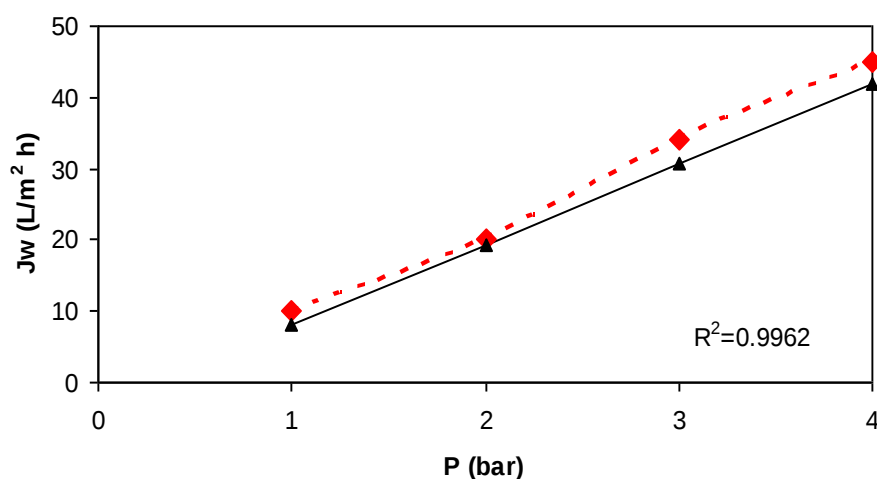


Figura 4.1 Estudio de la permeabilidad al agua para la membrana PBCC5

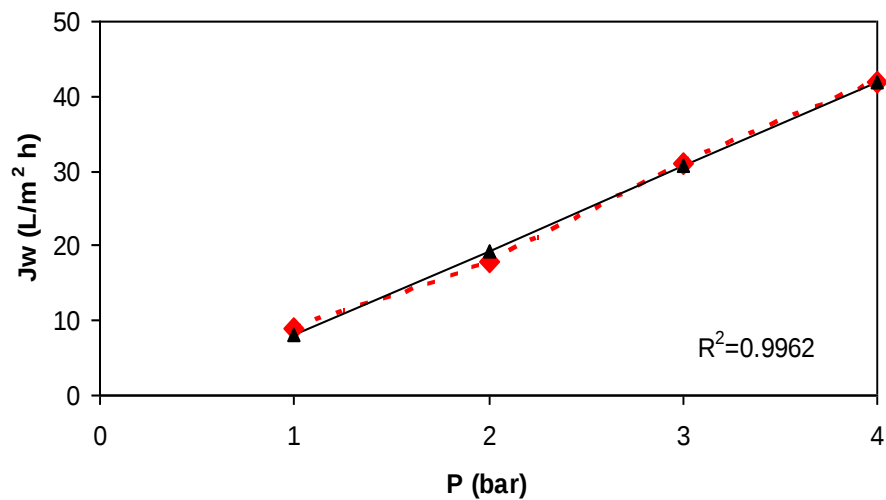


Figura 4.2. Estudio de la permeabilidad al agua para la membrana PLCC5

Para ambas membranas PBCC5 y PLCC5 se observa un aumento del flujo de permeado conforme se incrementa la presión; crece la fuerza impulsora venciendo la resistencia mecánica de la membrana.

Tabla 4.1. Característica de carga y permeabilidad al agua de las membranas UF

Tipo de Membrana	Carga Superficial	Permeabilidad, L_w (L/h m ² bar)
PLCC5	Neutra	11.899
PBCC5	Negativa	11.199

El estudio de permeabilidad permite fijar las condiciones de temperatura y presión para la filtración de disoluciones de níquel utilizando el modulo EUF, estas se establecen como 2.8 bar y 20 °C, considerando las condiciones operacionales en que se estudió el flujo en las membranas PLCC5 y PBCC5.

De acuerdo a los valores de permeabilidad obtenidos encontramos un comportamiento similar en ambas membranas ante su capacidad de filtración. Precisamente se buscaba una permeabilidad similar en las membranas al seleccionarlas con el mismo peso molecular límite (MWCO) de 5 kDa; para poder atribuir a la diferencia de carga superficial de las membranas el efecto sobre la evolución del flujo y la remoción de níquel en el modulo EUF sin aplicación de voltaje. Para probar la influencia efectiva del voltaje sobre el flujo de permeado en las disoluciones de níquel y el porcentaje de remoción, se debía trabajar con membranas con una característica de permeabilidad similar diferenciadas significativamente por su carga superficial, y estudiar primeramente la influencia de la interacción del ión con la superficie de la membrana en el sistema sin aplicar voltaje. Enseguida, se observaría la influencia del voltaje, partiendo del comportamiento encontrado en el sistema EUF sin aplicación de voltaje.

Para esta investigación se seleccionaron membranas UF, para descartar la influencia significativa en la remoción de níquel debida al tamaño de poro (efecto esteárico), considerando que el tamaño promedio de poro de las membranas seleccionadas están en un intervalo (10-50 Angstrom), por lo tanto, mas de 30 veces mayor que el radio iónico del níquel (0.78 Angstrom).

4.2 Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado y la remoción de níquel

El estudio del rendimiento en el sistema EUF se realizó en base a la velocidad del proceso EUF, relacionada directamente con el flujo de permeado a través de la membrana (PBCC5 o PLCC5) y los niveles de remoción de níquel alcanzados según los valores de concentración en el permeado. Para medir la influencia del voltaje en la evolución del flujo de permeado y la remoción de níquel se siguió el diseño de experimentos propuesto para esta investigación, fijando 5 niveles para el voltaje: a) sin aplicar voltaje (0 volts), b) voltaje bajo

(0.5 volts), c) voltajes medios (1 a 3.5 volts) y d) voltaje alto (4 a 4.5 volts). Para cada experimento se prepararon 1.5 litros de solución de sulfato de níquel; con una característica de composición de 20 mg/L de níquel. En cada solución se ajustó el pH a 4, y se mantuvieron condiciones de presión de 2.8 bar y temperatura de 20 °C (con oscilaciones de $\pm 5^{\circ}\text{C}$).

4.2.1 Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en la disolución de níquel

Enseguida se presentan los resultados de la evolución del flujo de permeado en la disolución de níquel para cada tipo de membrana UF, en función del potencial aplicado.

4.2.1.1 Estudio del flujo de permeado en el sistema EUF sin aplicar voltaje

En la Figura 4.3, se muestra el estudio de la evolución de flujo en el sistema EUF utilizando las membranas seleccionadas sin transferir carga (0 V).

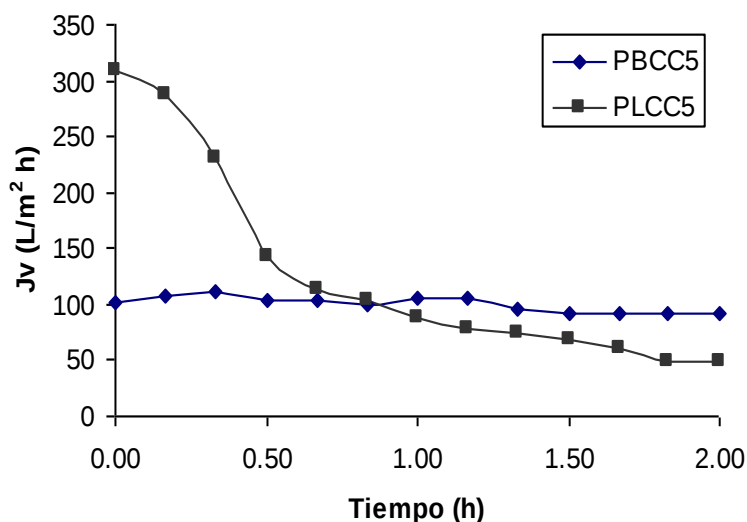


Figura 4.3. Evolución en el flujo de permeado en las membranas *PBCC5* y *PLCC5*.

$$\Delta P = 2.8 \text{ bar}, T = 20^{\circ}\text{C}, \text{pH} = 4, [\text{Ni(II)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$$

La membrana PLCC5 muestra una reducción importante del flujo durante la primera hora de operación, para alcanzar un flujo mas regular en la última hora de operación. Sin embargo, la membrana PBCC5 muestra un comportamiento más regular en la evolución temporal del flujo de permeado en todo el intervalo de operación (2 h). Ambas membranas alcanzan una estabilidad en su flujo después de una hora de operación y un caudal similar, aunque superior en la membrana PBCC5.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la variación importante de flujo en la membrana PBCC5 puede estar relacionado con la carga superficial de la membrana y la interacción de iones presentes en la disolución con ésta; fenómeno que puede darse hasta que se equilibran los iones en el seno de la disolución con la capa vecina a la superficie de la membrana. La velocidad del flujo tangencial es suficiente para mantener un flujo regular en la membrana PLCC5 y evitar el fenómeno de concentración polarización.

4.2.1.2 Estudio del flujo de permeado en el sistema EUF aplicando voltaje

Para cada ensayo experimental se fijaron las mismas condiciones operación, variando únicamente el tipo de membrana y el potencial aplicado. Enseguida se muestra la influencia del potencial aplicado en la evolución del flujo, utilizando las membranas PBCC5 y PLCC5.

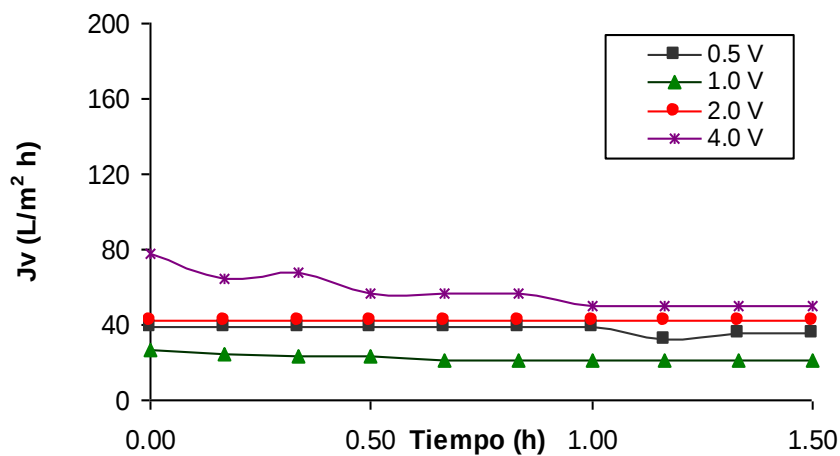


Figura 4.4. Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en el sistema con la membrana *PLCC5*. $\Delta P = 2.8\text{bar}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20\text{mg} / L$

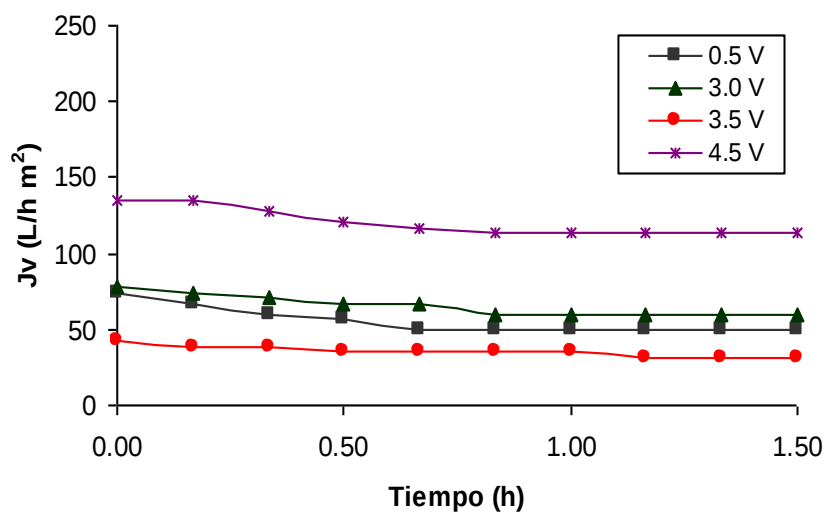


Figura 4.5. Efecto del potencial aplicado sobre el flujo de permeado en el sistema con la membrana *PBCC5*. $\Delta P = 2.8\text{bar}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20\text{mg} / L$

De acuerdo a los flujos de permeado calculados para las membranas PBCC5 y PLCC5 en cada voltaje, encontramos un comportamiento similar en el intervalo de tiempo estudiado; en todos los potenciales aplicados se obtiene una variación mínima en el flujo de permeado (J_v). Por lo que se puede asumir que el efecto de carga en los electrodos logra atenuar el efecto de la capa de Stern en la membrana PBCC5. En relación a la magnitud del flujo de permeado, este es mayor en el voltaje más alto, tanto en la membrana PBCC5 como PLCC5. La aplicación de potenciales más altos influye en la dinámica del flujo; actuando como una fuerza adicional a la presión y la disposición de flujo tangencial, que contribuyen a mantener flujos mayores.

4.3 Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel

La efectividad del proceso de separación depende de muchos factores incluyendo el tipo y característica de carga superficial de la membrana utilizada, la configuración del modulo de membrana (velocidad de flujo cruzado, campo eléctrico externo) y las condiciones de operación (presión, temperatura, pH de la alimentación, flujo alimentado y concentración en la alimentación). En cada ensayo experimental, sin aplicación de potencial se fijaron las condiciones de operación; trabajando solo como factores que diferencian a cada uno la característica de la membrana utilizada (PLCC5 y PBCC5). Lo anterior permitió evaluar la influencia del tipo de membrana, en relación a su tamaño de poro y carga superficial, sobre la remoción alcanzada del ión. Enseguida en la Figura 4.6 se muestra la remoción de Ni(II) en los dos sistemas estudiados sin transferencia de carga.

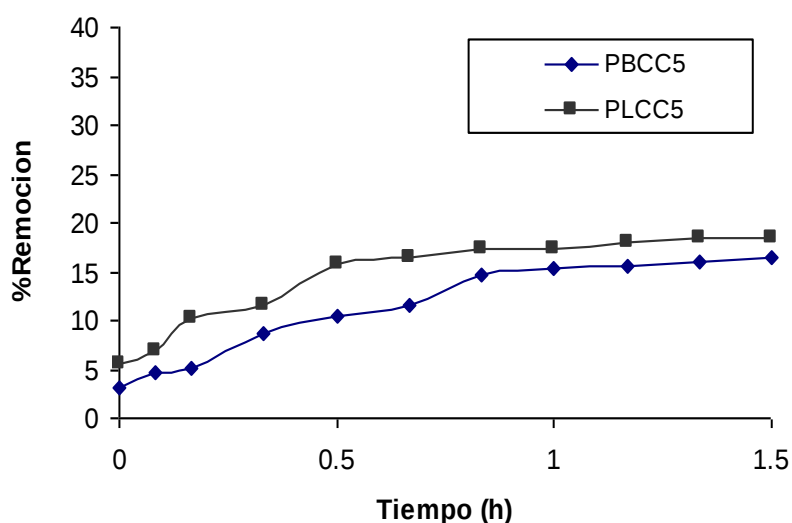


Figura 4.6. Efecto del tipo de membrana en la remoción de níquel, sin aplicación de voltaje. $\Delta P = 2.8\text{bar}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20\text{mg} / L$

La separación alcanzada del ión níquel es similar en ambas membranas, apenas un 2% mayor con la membrana PLCC5. La evolución de la remoción con ambas membranas se mantiene casi constante o estable después de una hora de operación del sistema, lo que permite determinar la capacidad efectiva del sistema sin aplicación de voltaje, acercándose a un 20% de remoción de Ni(II). El porcentaje retenido de Ni(II) se atribuye al efecto esteárico por el tamaño no uniforme de los poros y la posible retención por adsorción superficial del ión en estos en la membrana PLCC5, y por la posible interacción de los iones positivos en la solución con la superficie de la membrana por efecto de su carga negativa en el caso de la membrana PBCC5. Si se atribuye en la membrana PLCC5 con carga superficial neutra solo al efecto esteárico, y en la PBCC5 al efecto combinado del tamaño de poro y el electrostático, ambas fuerzas contribuyen de manera similar en ambas membranas. Aunque, una permeabilidad

similar en las membranas sugiere que el efecto del tamaño de poro contribuya de manera significativa en la remoción del ión tanto en la membrana PBCC5 como PLCC5.

Una vez estudiados los sistemas utilizando las membranas PLCC5 y PBCC5 sin aplicar voltaje, se aplica una carga fija y se analiza el efecto de está sobre el rechazo de la sal. En la gráfica de la Figura 4.7, se muestra la evolución en la remoción de níquel para el sistema EUF utilizando la membrana PLCC5; en los niveles de voltajes establecidos en el diseño de experimentos.

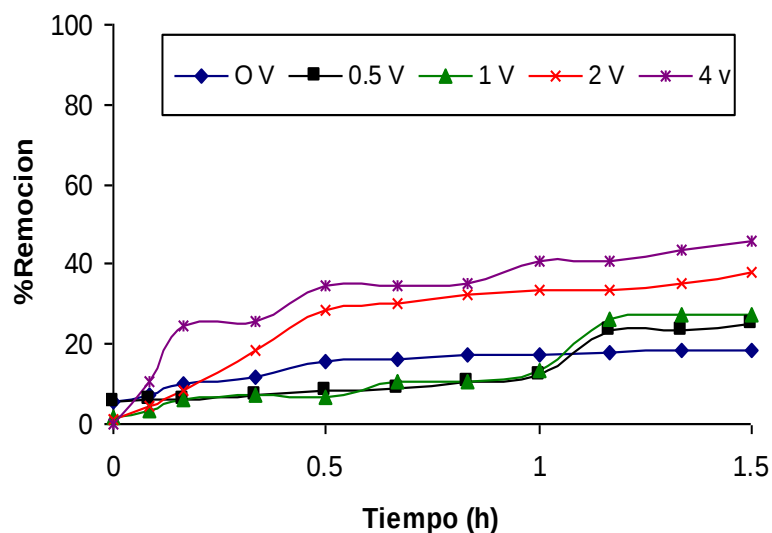


Figura 4.7. Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel en el sistema con la membrana PLCC5. $\Delta P = 2.8 \text{ bar}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_0 = 20 \text{ mg / L}$

En los voltajes aplicados de 0.5 y 1 V, encontramos una evolución similar al sistema sin aplicación de voltaje en la primera hora de operación, alcanzando después de 1.5 horas niveles superiores con el incremento del voltaje. El incremento en la remoción con respecto a un incremento hasta 1 V fue apenas del 9%. En voltajes aplicados de 2 y 4 V, se nota un cambio más pronunciado en la remoción de níquel durante la primera media hora de operación y una

estabilidad mayor en la segunda hora, alcanzando porcentajes de remoción superiores con respecto a voltaje nulo o bajo. Con la membrana PLCC5 se alcanza una remoción de aproximadamente 45% con el voltaje más alto aplicado (4 V) y se logra un cambio de casi un 8% más de remoción con respecto a la aplicación de 2 V.

Enseguida, en la Figura 4.8 encontramos la remoción de níquel para el sistema EUF en los niveles de potencial estudiados utilizando la membrana PBCC5.

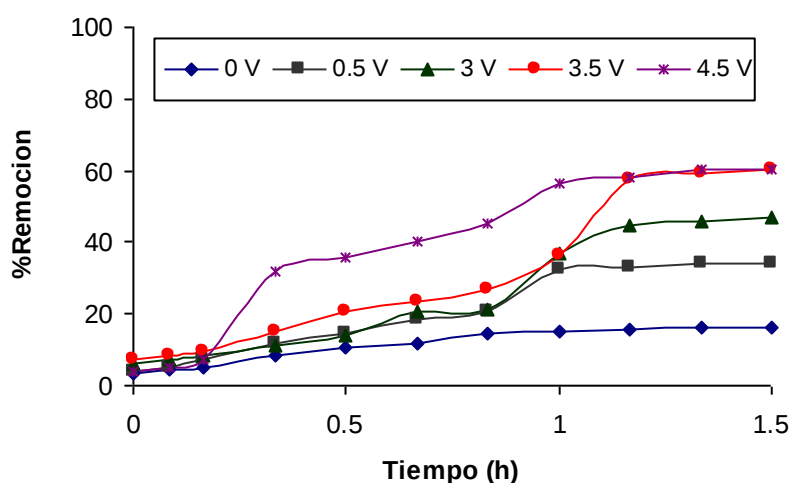


Figura 4.8. Efecto del potencial aplicado en la remoción de níquel en el sistema con la membrana PBCC5. $\Delta P = 2.8 \text{ bar}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $pH = 4$, $[Ni(II)]_o = 20 \text{ mg / L}$

El sistema EUF con uso de la membrana PBCC5 muestra una evolución gradual en la remoción de Ni(II) en la primera hora de tiempo experimental, en voltajes nulo a medio, con un incremento al alcanzar el estado estable de un 20% con respecto a la remoción a 0 V (16%). En voltajes de 3.5 y 4.5 V se alcanzan las tasas mayores de rechazo, estas son similares al alcanzar el estado estable con una magnitud de un 60% de remoción de Ni(II).

Con ambas membranas PLCC5 y PBCC5 se encuentra un incremento de la remoción de Ni(II) por efecto o acción del potencial aplicado, y de acuerdo a su evolución un tiempo de 1 horas es adecuado para establecer que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, y por tanto, es posible manejar la remoción mostrada en la asíntota formada en los últimos 30 minutos de cada ensayo experimental, como la límite o máxima para el voltaje aplicado.

4.4 Obtención del modelo difuso TKS

En este proyecto se consideró la obtención de un modelo matemático empírico, utilizando los datos experimentales de remoción de níquel del sistema EUF. Se optó por un modelo de identificación o aprendizaje neuro-difuso, al considerar el tipo de función trazada con los datos experimentales (no lineal) y el escaso antecedente acerca del fenómeno predominante en el sistema. Se apreció que los modelos convencionales para predecir UF con inclusión del campo eléctrico referidos en el capítulo de antecedentes de este trabajo (modelo de resistencia en serie y modelos de capas de gel) no pueden obtenerse para el sistema EUF estudiado, esto por la característica de MWCO que guarda el soluto con respecto al MWCO de la membrana de UF utilizada, así como por la falta de parámetros que indican la existencia y característica de la capa de polarización concentración.

El modelo difuso utilizado es el conocido como modelo de Takagi-Sugeno-Kang (TKS), que permite aproximar un sistema no lineal por medio de un conjunto de modelos lineales locales (Melin et al., 2012). A diferencia del modelado convencional donde un modelo describe el comportamiento global del sistema, el modelado TKS es esencialmente una aproximación multi-modelo en la cual submodelos sencillos (típicamente lineales) se combinan para describir el comportamiento del sistema (Takagi y Sugeno, 1985). El modelo difuso TKS para el estudio del comportamiento de la remoción de Ni(II) en el sistema EUF,

se obtiene con un sistema de inferencia neuro-difuso adaptativo (ANFIS) utilizando MATLAB (Figura 4.9), y se describe por un conjunto de reglas de producción “SI-ENTONCES” como sigue:

$$R^k : \text{SI } t \text{ is } \tilde{F}^k \text{ ENTONCES } R \text{ is } g_k(t) \quad \forall k=1,2,3,4$$

Donde t especifica el tiempo en minutos, y R es el porcentaje de remoción del ión de níquel en el sistema EUF, con cuatro reglas (k) asociadas. El término $g_k(t)$ es la función de los consecuentes del modelo difuso para cada una de las reglas (k):

$$g_k(t) = c_{k,1}t + c_{k,0} \quad (4.1)$$

Cada regla es de la forma dada en la ecuación (4.1), donde $\tilde{F}^k$ son los conjuntos difusos descritos por la función de membresía Gaussiana:

$$\mu_{\tilde{F}^k}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t - m_k}{\sigma_k} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

La suma de las fuerzas de disparo de las reglas $\mu(t)$:

$$\mu(t) = \sum_{k=1}^4 \mu_{\tilde{F}^k}(t) \quad (4.3)$$

Las fuerzas de disparo normalizadas para cada una de las reglas, se obtiene como sigue:

$$\phi_k(t) = \frac{\mu_{\tilde{F}^k}(t)}{\mu(t)} \quad (4.4)$$

El modelo difuso del sistema EUF se expresa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R(t) = \sum_{k=1}^4 \phi_k(t) g_k(t) \quad (4.5)$$

Donde $\phi_k(t)$ es la fuerza de disparo normalizada de la k -ésima regla de los antecedentes, y $g_k(t) = c_{k,1}t + c_{k,0}$ es la función lineal para la k -ésima regla de los consecuentes.

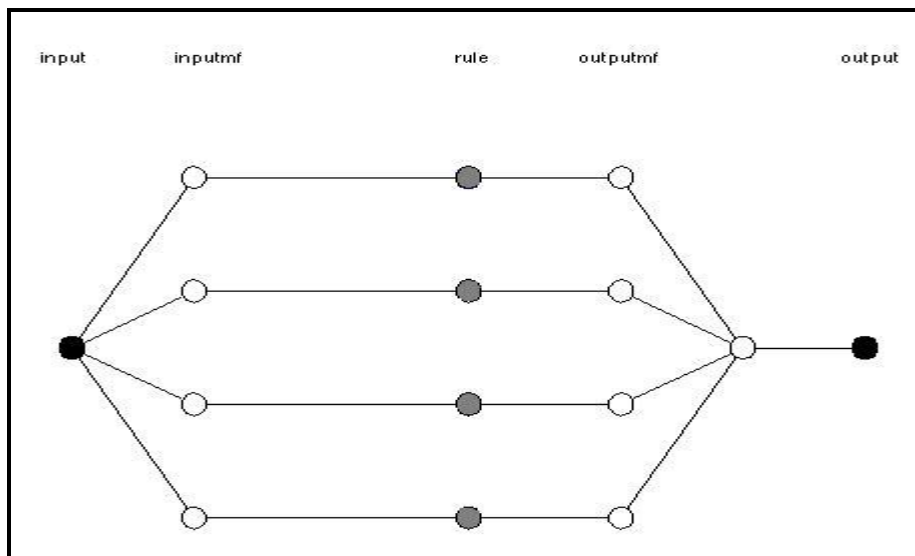
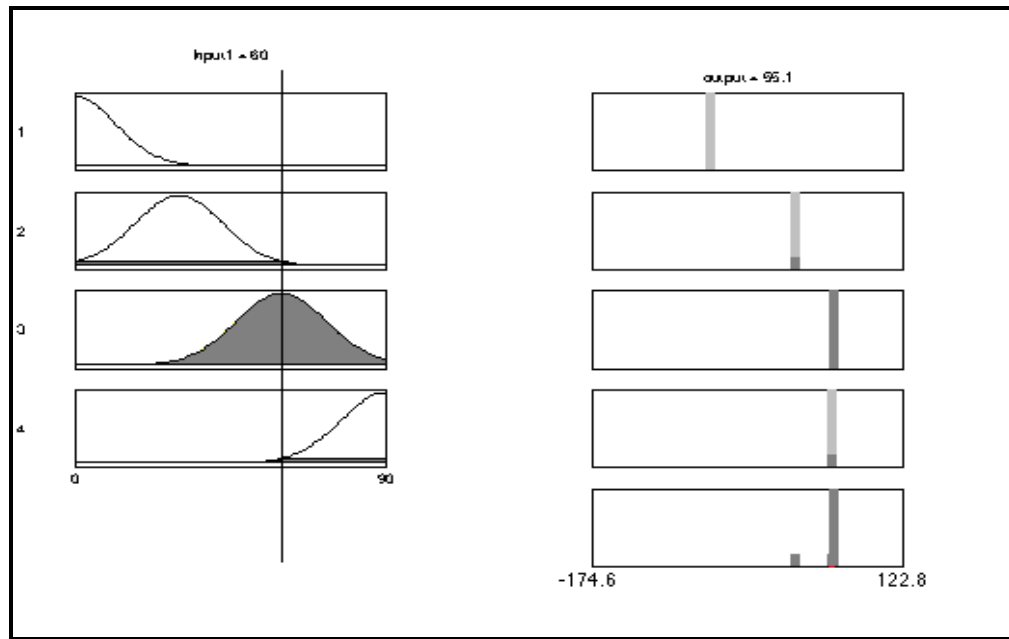


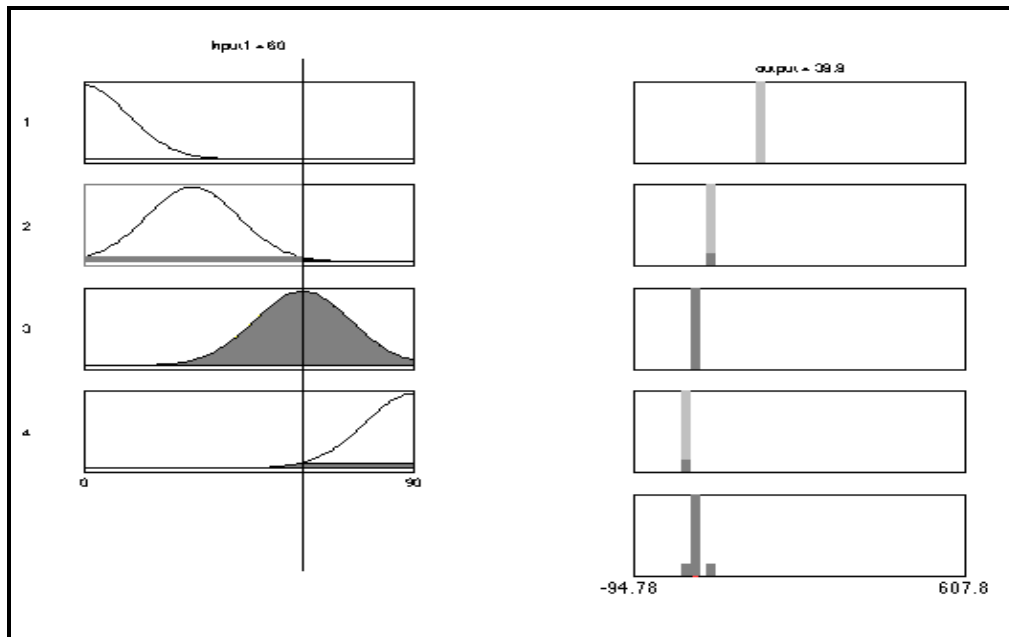
Figure 4.9. Esquema del sistema de inferencia difuso para el modelado de los sistemas EUF

El modelo ANFIS es construido con una entrada (el tiempo), una salida (el porcentaje de remoción), y cuatro reglas (Figura 4.9). Las reglas dividen el estudio del porcentaje de remoción de níquel en cuatro intervalos de tiempo, estos pueden definirse lingüísticamente como tiempo de arranque (regla 1), tiempo medio (regla 2), tiempo de respuesta (regla 3) y tiempo de estabilidad (regla 4).

El procedimiento de inferencia ANFIS que se presenta en la Figura 4.10, muestra los pesos de las reglas para el sistema EUF estudiado a un tiempo igual a 60 minutos, utilizando la membrana PLCC5 con un voltaje fijo de 4.5 V y la membrana PBCC5 con un voltaje de 4 V. La predicción del modelo difuso indica un valor en el porcentaje de remoción de Ni(II) de 55.1% con la membrana PBCC5 y de 39.9% para la membrana PLCC5.



(a) PBCC5



b) PLCC5

Figura 4.10. Contribución de la reglas en las membranas estudiadas: a) PBCC5 y b) PLCC5 transcurridos 60 minutos, en voltajes de 4 y 4.5, respectivamente

Las tablas 4.2 a la 4.11 muestran los parámetros de los antecedentes $\phi_k(t)$ para las funciones de membresía y los parámetros de los consecuentes $g_k(t)$ de las reglas, obtenidos

para cada uno de los 10 sistemas de membranas estudiados; así como la bondad de ajuste (r^2) en cada modelo. La bondad de ajuste r^2 se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r^2 = 1 - \frac{SS_{residual}}{SS_{total}} \quad (4.6)$$

Donde $SS_{residual}$ es la suma de los errores (residuales) al cuadrado y SS_{total} es la suma de las diferencias al cuadrado de la media de la variable dependiente.

Tabla 4.2. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 0 volts ($r^2 = 0.9982$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.96	0.3394	0.0587	2.963	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-0.3394}{12.96}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.0587t + 2.963$
2	12.33	30.09	-0.03125	11.28	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-30.09}{12.33}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = -0.03125t + 11.28$
3	12.19	60.31	-0.06444	19.58	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-60.31}{12.19}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = -0.06444t + 19.58$
4	12.8	89.97	-0.007397	17.23	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-89.97}{12.8}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = -0.007397t + 17.23$

Tabla 4.3. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 0.5 volts ($r^2 = 0.9914$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.75	-0.00029	0.3275	3.442	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t + 0.00029}{12.75}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.3275t + 3.442$
2	12.52	29.98	0.3529	5.54	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 29.98}{12.52}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.3529t + 5.54$
3	13.03	60.19	1	-27.66	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 60.19}{13.03}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = t - 27.66$
4	13.35	89.55	0.7182	-32.05	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 89.55}{13.35}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.7182t - 32$

Tabla 4.4. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 3 volts ($r^2 = 0.9954$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.93	0.1281	0.573	6.773	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 0.1281}{12.93}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.573t + 6.773$
2	12.34	29.9	0.9611	-11.9	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 29.9}{12.34}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.9611t - 11.9$
3	12.53	60.42	1.883	-76.14	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 60.42}{12.53}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 1.883t - 76.14$
4	13.19	89.69	1.052	-50.39	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 89.69}{13.19}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 1.052t - 50.39$

Tabla 4.5. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 3.5 volts ($r^2 = 0.9971$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.79	0.00925	0.4241	8.039	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 0.00925}{12.79}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.4241t + 8.039$
2	13.31	30.37	1.018	-6.178	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 30.37}{13.31}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 1.018t - 6.178$
3	12.68	59.83	2.099	-88.79	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 59.83}{12.68}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 2.099t - 88.79$
4	12.25	90.15	0.4617	15.89	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 90.15}{12.25}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.4617t + 15.89$

Tabla 4.6. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PBCC5 y aplicando un potencial de 4.5 volts ($r^2 = 0.9963$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.09	-0.3973	-1.029	1.254	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t + 0.3973}{12.09}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = -1.029t + 1.254$
2	12.58	30.2	-0.6494	59.37	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 30.2}{12.58}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = -0.6494t + 59.37$
3	13.04	59.9	0.2852	40.01	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 59.9}{13.04}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 0.2852t + 40.01$
4	12.75	89.99	0.1442	47.38	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 89.99}{12.75}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.1442t + 47.38$

Tabla 4.7. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 0 volts ($r^2 = 0.9902$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.43	-0.2449	0.4844	5.459	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t + 0.2449}{12.43}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.4844 t + 5.459$
2	12.97	29.98	0.3733	3.787	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 29.98}{12.97}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.3733 t + 3.787$
3	13.36	59.63	0.1903	5.449	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 59.63}{13.36}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 0.1903 t + 5.449$
4	12.84	89.95	0.08365	10.61	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 89.95}{12.84}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.08365 t + 10.61$

Tabla 4.8. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 0.5 volts ($r^2 = 0.9801$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.88	0.08562	0.3126	6.509	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 0.08562}{12.88}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.3126 t + 6.509$
2	13.36	30.39	0.5346	-6.537	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 30.39}{13.36}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.5346 t - 6.537$
3	12.78	59.85	0.9094	-41.2	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 59.85}{12.78}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 0.9094 t - 41.2$
4	12.35	90.11	0.252	1.337	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 90.11}{12.35}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.252 t + 1.337$

Tabla 4.9. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 1 volts ($r^2 = 0.9844$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	13.08	0.3274	1.061	2.352	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-0.3274}{13.08}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 1.061t + 2.352$
2	13.15	30.47	0.9197	-19.94	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-30.47}{13.15}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.9197t - 19.94$
3	12.47	60.09	1.118	-53.81	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-60.09}{12.47}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 1.118t - 53.81$
4	12.5	90.01	0.05849	20.53	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-90.01}{12.5}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.05849t + 20.53$

Tabla 4.10. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 2 volts ($r^2 = 0.9979$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	13.21	0.4698	0.2467	-0.0166	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-0.4698}{13.21}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 0.2467t - 0.0166$
2	13.21	30.12	0.3284	19.33	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-30.12}{13.21}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 0.3284t + 19.33$
3	12.95	59.85	0.2273	19.42	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-59.85}{12.95}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 0.2273t + 19.42$
4	12.8	89.94	0.3926	2.515	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-89.94}{12.8}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.3926t + 2.515$

Tabla 4.11. Parámetros del modelo difuso TSK para el sistema EUF, utilizando la membrana PLCC5 y aplicando un potencial de 4 volts ($r^2 = 0.9846$)

k	σ_k	m_k	$c_{k,1}$	$c_{k,0}$	$\phi_k(t)$	$g_k(t)$
1	12.29	-0.3974	2.89	0.1659	$\phi_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t + 0.3974}{12.29}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_1(t) = 2.89t + 0.1659$
2	12.52	29.72	1.292	-7.603	$\phi_2(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 29.72}{12.52}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_2(t) = 1.292t - 7.603$
3	13.08	59.76	1.023	-22.78	$\phi_3(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 59.76}{13.08}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_3(t) = 1.023t - 22.78$
4	12.98	89.84	0.8963	-36.23	$\phi_4(t) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - 89.84}{12.98}\right)^2\right]}{\mu(t)}$	$g_4(t) = 0.8963t - 36.23$

Los modelos difusos TKS obtenidos, son válidos para la predicción de la remoción de níquel en las condiciones fijas de configuración y operación del sistema en cada ensayo experimental. Para todos los sistemas su modelo difuso muestra una bondad de ajuste mayor a 0.98, lo que implica una confianza de más de 98% en la predicción del porcentaje de remoción comparado con valores experimentales. Al establecer condiciones límite en los modelos difusos identificados para las membranas PBCC5 y PLCC5, se encuentra un valor máximo de rechazo que puede utilizarse para predecir la capacidad del sistema, al observar su evolución en un intervalo de tiempo 0 a 1.5 horas. El estudio de la membrana PLCC5 muestra un valor máximo de remoción desde un tiempo transcurrido de 0.5 horas y en el sistema con uso de la membrana PBCC5 en un tiempo de una hora, por lo que la acción del voltaje muestra una evolución diferente en relación a la remoción de Ni(II) en cada tipo de membrana.

Los resultados mostrados en las Figuras 4.11 y 4.12 muestran los puntos experimentales y la predicción del modelo difuso TKS para las variables estudiadas: tiempo (t) y porcentaje de remoción (%R), en cada potencial aplicado para cada tipo de membrana: PLCC5 y PBCC5; encontrando una fuerte correlación entre los datos simulados y experimentales. En ambas membranas el valor más alto de remoción se obtiene en el potencial aplicado más alto, confirmando con este comportamiento que la acción del voltaje incrementa la capacidad del sistema, mostrando la membrana PBCC5 una efectividad mayor ante la remoción del Ni(II) (>60%) que la membrana PLCC5 (>45%).

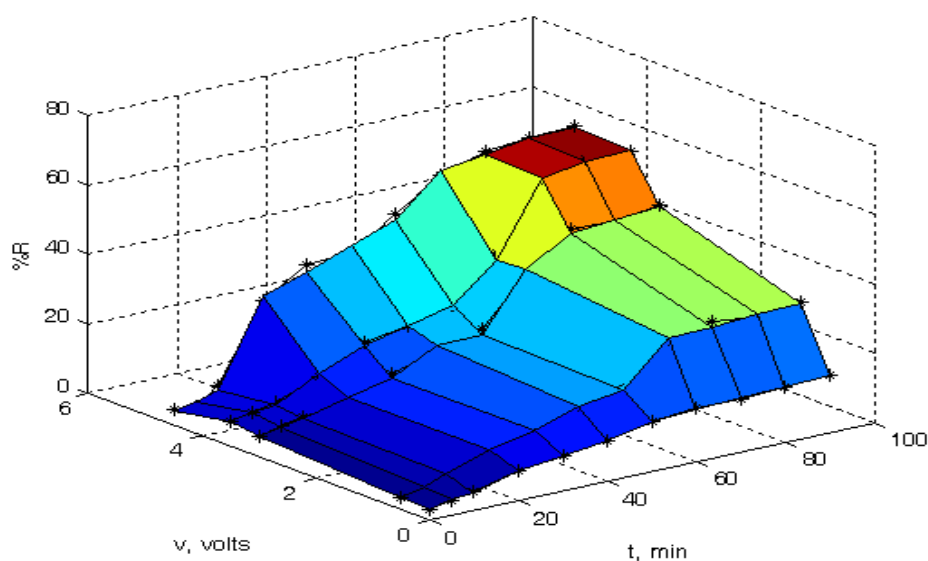


Figura 4.11. Comparación entre datos experimentales y simulados por el modelo difuso TKS, utilizando la membrana PBCC5 en la remoción de Ni(II) a pH 4 y voltajes de 0 a 4.5 V

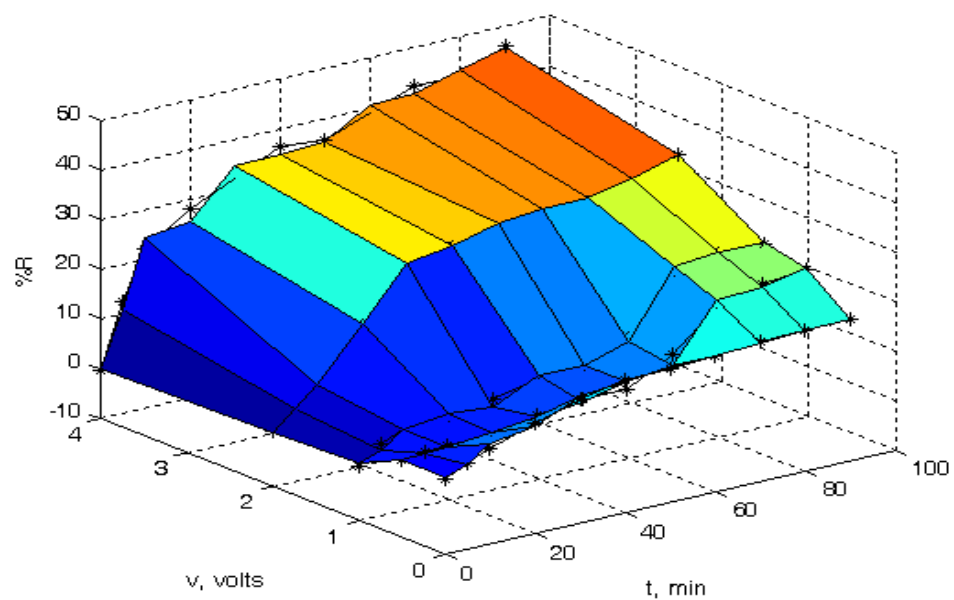


Figura 4.12. Comparación entre datos experimentales y simulados por el modelo difuso TKS, utilizando la membrana PLCC5 en la remoción de Ni(II) a pH 4 y voltajes de 0 a 4.5 V

Capítulo 5.

Conclusiones

Para el desarrollo de este proyecto se diseñó, construyó y opero un sistema de electro-ultrafiltración (EUF). El sistema EUF diseñado fue probado en la remoción del ión níquel en solución acuosa; estudiando el efecto del potencial aplicado sobre la evolución del flujo de permeado y el porcentaje de remoción del ión hasta alcanzar el estado estacionario.

Los resultados experimentales demostraron la efectividad del sistema de electro-ultrafiltración de flujo cruzado, al observar que el flujo de permeado y la remoción se incrementa con la acción del voltaje. El incremento observado en el flujo de permeado con respecto al sistema estudiado sin aplicación de voltaje indica que el campo eléctrico si influye y atenúa la capa de polarización concentración. El estudio de la remoción de níquel mostró también resultados que confirman su incremento por la acción del campo eléctrico incorporado, mejorando la capacidad de remoción de la membrana de ultrafiltración. Si a la par que se logran alcanzar valores elevados de flujo se logran niveles altos de selectividad, como fue la condición experimental del sistema EUF se puede justificar utilizar esta tecnología ofreciendo una viabilidad técnica, así como una ventaja económica con respecto al uso de tecnologías como la nanofiltración y la ósmosis inversa, para las que se requieren presiones de operación más altas y membranas más caras.

El diseño de experimentos propuesto para este proyecto, permitió probar la influencia del voltaje en dos sistemas diferenciados por el tipo de membrana utilizada, acotando la diferencia entre estas principalmente a su característica de carga superficial. La membrana PES seleccionada por su carga superficial negativa mostró una remoción mayor del ión de níquel (>60%) en el voltaje más alto aplicado de 4.5 V, así como una tasa de permeado mayor que la membrana de carga neutra (AC). El comportamiento de la membrana PES confirma la interacción de los iones positivos con la superficie de la membrana y la dinámica favorable de

estos por efecto de la fuerza electrostática debido a la aplicación del potencial externo (electrodos).

Bajo las condiciones de operación fijas del sistema y la membrana utilizada no se alcanzaron niveles de remoción altos (>90%), sin embargo, la aportación principal de este trabajo fue evaluar un sistema con presencia de iones metálicos donde es posible la remoción con uso de membranas de UF, a pesar de que el MWCO del soluto es menor al de la membrana, así como, demostrar que el efecto del voltaje hace posible el incremento en la remoción de iones presentes en concentraciones bajas en soluciones acuosas. El sistema EUF muestra resultados convenientes tanto de remoción como de flujo de permeado, por lo tanto, esta podría ser una tecnología eficaz para la separación de iones metálicos de agua residual industrial.

El modelo difuso TKS obtenido muestra una fuerte correlación de más de 98% entre los resultados simulados y los datos experimentales, por lo que, cada modelo es útil para la identificación y análisis del sistema EUF.

El avance principal en este proyecto fue la puesta en operación del sistema EUF y probar su funcionamiento siguiendo una metodología experimental, considerando los fenómenos de difusión involucrados en el proceso estudiado. Lo anterior marca la pauta para continuar trabajando con el sistema EUF, y estudiar otras variables como el efecto del pH en la remoción, temperatura, efecto de ligantes, comparación con otros iones metálicos, efecto de fuerza iónica, efecto de la remoción con soluciones de varios iones metálicos; y encontrar las mejores condiciones para incorporar esta tecnología como alternativa efectiva para la remoción de iones metálicos en agua residual.

Referencias

Ahn, K.H, Song K.G., Cha H.Y., Yeom I.T. (1999). "Removal of ions in nickel electroplating rinse water using water using low-pressure nanofiltration". *Desalination* 122, 77-84.

Alyuz, B., Veli, S. (2009). "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins". *Journal of Hazardous Materials* 16, 482-488.

Ames, A., Rogel-Hernández, E., Wai Lin, S., Z. Flores-López, L., Castro, J.R., Wakida, F.T, Meléndez, S., Espinoza-Gómez, H. (2011). "Prediction of metal ion rejection in electro-cross-flow ultrafiltration using an artificial neural network". *Desalination and Water Treatment* 36, 105-118.

Argun, M.E. (2008). "Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials* 150, 587-595.

Bazinet, L., Poullin, J.F, Amiot, J. (2007). "Effect of Conditioning Ultrafiltration Membranes on their Performances in Electrodialysis with Ultrafiltration Membrane". *Separation Science and Technology* 42, 2501-2518.

Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S. (2008). "Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique". *Desalination* 228, 245-254.

Ben-Fraes, N., Taha, S., Dorange, G. (2005). "Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration". *Desalination* 185, 245-253.

Berezkin, V.V, Nechaev, A.N., Mitrofanova, N.V. (2003). "Electrosurface and Ion-Selective Properties of Track-Etched Nanofilters: The effect of Polyvalent Metal Adsorption". *Colloid Journal* 65, 311-315.

Bieby-Voijant, T., Siti-Rozaimah, S. A., Hassan, B., Mushrifah, I., Nurina, A., Muhammad M. (2011). "A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants thorough Phytoremediation". *International Journal of Chemical Engineering*, volume 2011, 31 paginas.

Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G. (2006). "Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves". *Biochemistry Engineering J.* 30, 184-191.

Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., El-Hadi Smarc, M., Vidonne, A. (2008). "Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane". *Journal of Membrane Science* 325, 150-157.

Bowen, W.R, Jones, M.G, Welfoot, J.S, Yousef, N.S. (2000). "Prediction salt rejections at nanofiltration membranes using artificial neural networks". *Desalination* 129, 147-162.

Busch, J. and Marquardt, W. (2009). "Model-based control of MF/UF filtration processes: pilot plant implementation and results". *Water Science and Technology* 59, 1713-1720.

Cifci, C. and Durmaz, O. (2011). "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate) and poly (methyl methacrylate-co-buthyl methacrylate) membranes". *Desalination and Water Treatment* 28, 255-259.

Cifuentes, L., García, I., Arriagada, P., Casas, J.M. (2009). "The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄-H₂SO₄-Fe Solutions. *Separation and Purification Technology.* 68, 105-108.

Espinoza-Gómez, H., Ramos-Olmos, R., García-Ríos, C., Wai Lin, S., Rogel-Hernández, E., Ames-López, A. (2007). "Diffusion mechanism during swelling hidroxy-methyl cellulose membrane formation". *Heat Mass Transfer* 43, 1003-1008.

Fu, F. y Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review". *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.

González-Muñoz, M.J., Rodríguez, M.A., Luque, S., Álvarez, J.R. (2006). "Recovery of heavy metals from metal industry waste water by chemical precipitation and nanofiltration". *Desalination* 200, 742-744.

Grebenyuk, V.D., Sorokin G.V., Verbich, S.V., Zhiginas, L.H., Linkov, V.M, Linkov, N.A., Smith, J.J. (1996). "Combined sorption technology of heavy metal regeneration from electroplating rinse Waters". *Water SA* 22, 381-384.

Grund G., Robinson C.W., Glick, B.R. (1992). "Protein type effects on steady-state cross-flow membrane ultrafiltration fluxes and protein transmission". *Journal of Membrane Science* 70, 177-192.

Guidal, E. (2004). "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review". *Separation and Purification Technology* 38, 43-74.

Hakimhashemi, M., Gebreyohannes, A., Saveyn, H., Van der Meeren, P. and Verliefde, A. (2012). "Combined effects of operational parameters on electroultrafiltration process characteristics". *Journal of Membrane Science* 404, 227-235.

Hilal, N., Al-Abri, M., Al-Hinai, H., Abu-Arabi, M. (2008). "Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes". *Desalination* 221, 284-293.

Jansen L.J.J., Koene, L. (2002). "The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection". *Chemical Engineering Journal* 85, 137-146.

Jerry M. Mendel. (2001). "Uncertain Rule-Based Fuzzy Logic Systems: Introduction and New Directions". *Prentice Hall*, N.J 2001.

Juang, R.S, Shiau , R.C. (2000). “Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration”. *Journal of Membrane Science* 165, 159-167.

Kallioinen, M. and Manttari, M. (2007). “Effect of High Filtration Temperature on Regenerated Cellulose Ultrafiltration Membranes”. *Separation Science and Technology* 42, 2863-2879.

Kang, S.Y, Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W. (2004). “Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni, and Cr by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141-147.

Karthik, Venkataraman, DasGupta, Sunando, De, Sirshendu. (2002). “Modeling and simulation of osmotic pressure controlled electro-ultrafiltration in a cross-flow system”. *Journal of Membrane Science* 199, 29-41.

Kongsricharoern, N., Polprasert, C. (1995). “Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater”. *Water Science Technology* 31, 109-117.

Kurniawan, T.A, Chan, G.Y.S., Lo, W.H, Babel, S. (2006). “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”. *Chemical Engineering Journal* 118, 83-98.

Lin, S., Wang, T, Juang, R. (2004). “Metal Rejection by Nanofiltration from Diluted Solutions in the Presence of Complexing Agents”. *Separation Science and Technology* 39, 363-376.

Liu, Q.F, Kim, S.H and Lee, S. (2009). “Prediction of microfiltration membrane fouling using artificial neural network models”. *Separation and Purification Technology* 70, 96-102.

Mallevialle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R. (1999). “Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana”. *American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Comission of South Africa, Mc Graw Hill. Mexico*, pp. 1-12, 14-16.

Martínez, S.A., Rodríguez, M.G., Aguilar, R., Soto, G. (2004). "Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating Waters electrochemicals reduction in a laboratory pilot plant". *Water Science Technology* 49, 115-122.

Melin Patricia, Soto Jesus, Castillo Oscar, Soria Jose: A new approach for time series prediction using ensembles of ANFIS models, 2012. *Expert System Application*. 39(3), 3494-3506.

Mohammadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M. (2004). "Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis". *Desalination* 167, 379-385.

Mubariz Eminli, Nevin, Guler. (2010). *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems* 21 ,277.

Murthy, Z.V.P and Chaudhari, L.B. (2008). "Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters". *Journal of Hazardous Materials* 160, 70-77.

Nandi, B.K., Moparthy, A., Uppaluri, R, Purkait, M.K. (2010). "Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models". *Chemical Engineering Research and Design* 88, 881-892.

Naseem, R., Tahir, S.S. (2001). "Removal Of $Pb(II)$ from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent". *Water Residual* 35, 3982-3986.

Nataraj, S.K, Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M. (2007). "Potencial application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal". *Desalination* 217, 181-190.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. *Limites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*.

Orhan, G., Arslan, H., Bombach, H., Selter, M. (2002). "Nickel recovery from the rinsewaters of plating baths". *Hydrometallurgy* 65, 1-8.

Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E. (2007). "A comparative study for the ion Exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY". *Journal of Hazardous Materials* 161, 1404-1412.

Ozaki H., Sharma K., Saktaywin W. (2002). "Performance of an ultra-low pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters". *Desalination* 144, 287-294.

Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J. (2006). "Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals and toxic organics. *Journal of Colloid Interface Science* 301, 479-487.

Peeters, J.M.M, Boom, J.P. (1998). "Retention measurements of nanofiltration membrane with electrolyte solutions". *Journal of Membrane Science* 145, 199-209.

Pellegrino, J. (2000). "Filtration and Ultrafiltration equipment and techniques". *Separation and Purification Methods* 29, 91-118.

Pérez-Sicairos, S. (2007). "Remoción de arsénico de agua pobre en oxígeno disuelto, contaminado con As(III), vía un sistema de electro-flujo cruzado de membranas de nanofiltración". Tesis Doctoral, Inst. Tecnológico de Tijuana, Tijuana, México, pp.

Pérez-Sicairos, S., Wai Lin, S., Felix-Navarro, R.M, Espinosa-Gomez, H. (2009). "Rejection of As(III) and As(V) from arsenic contaminated water via electro-cross flow negatively charged nanofiltration membrane system". *Desalination* 249, 458-465.

Qasaimeh, A., Abdallah, M., Bani, H.F. (2012). "Adaptive Neuro-Fuzzy Logic System for heavy metal sorption in aquatic environments". *Journal of water Resource and Protection* 4, 277-284.

Qdais, H, Moussa, H. (2004). "Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study". *Desalination* 164, 105-110.

Qin, J.J, Wai, M.H, Wong F.S. (2002). "A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating". *Journal of Membrane Science* 208, 213-221.

Rana, P., Mohan, N., Rajagopal, C. (2004). "Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes". *Water Residual*. 38, 2811-2820.

Rios, G.M., Rakotoarisoa, H., De la Fuente, B.T. (1988). "Basic transport mechanisms of ultrafiltration in the presence of an electric field". *Journal of Membrane Science* 38, 147-158.

Robinson, C.W. (1993). "Pulsed-electric-field crossflow ultrafiltration of bovine serum albumin". *Journal of Membrane Science* 80, 209-220.

Sadrzadeh, M, Mohammadi T. (2009). "Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electrodialysis". *Chemical Engineering and Processing* 48, 1371-1381.

Saffaj N., Loukil H., Younssi S.A., Albizante A., Bouhria M., Persin M., Larbot A. (2004). "Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan Clay". *Desalination* 168, 301-306.

Sarkar, B., DasGupta, S., De S. (2008). "Prediction of permeate flux during osmotic pressure-controlled electric field-enhanced cross flow ultrafiltration". *Journal of Colloid and Interface Science* 319, 236-246.

Schaep, S, Bruggen, B. (1998). "Influence of ion size and charge in nanofiltration". *Separation and Purification Technology* 14, 155-162.

Schaep, J, Vandecasteele, C. (2001). "Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes". *Separation and Purification Technology* 22-2, 169-179.

Schaep, J., Van der- Bruggen, B., Vandecasteele, C. and Wilms, D. (1998). "Influence of ion size and charge in nanofiltration". *Separation and Purification Technology* 14, 155-162.

Shing, Jyh, Jang , Roger, Chuen-Tai Sun; Mizutani, Eiji. (1997). " Neuro-Fuzzy and Soft Computing: A computational approach to learning and machine intelligence"; N.J 1997.

Song, W., Su, Y., Chen, X., Ding, L., Wan, Y.(2010). "Rapid concentration of protein solution by a crossflow electro-ultrafiltration process". *Separation and Purification Technology* 73, 310-318.

Szymczyk, A., Fatin-Rouge, N, Fievet, P. (2007). "Tangencial streaming potential as a tool in modeling of ion transport through nanoporous membranes". *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 245-252.

Szymczyk, A., Fatin-Rouge, N., Fievet, P., Ramseyer, C, Vidonne, A. (2007). "Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts". *Journal of membrane science* 287, 102-110.

Takagi, M., Sugeno, M.. (1985). " Fuzzy identification of systems and its application to modeling and control". *IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics*, Vol. 15 No.1, 1985, pp. 116-132.

Teklic, T., Vukadinovic, V., Bertic, B., Loncaric, Z. (2009). "Comparability of Electroultrafiltration and Ammonium Acetate-Lactate Extraction Data for Phosphorus and

Potassium in Pseudogley Soils”. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 40, 599-609.

Tsuru, T., Nakao, S., Kimura, S. (1995). “Ion separation by bipolar membranes in reverse osmosis”. *Journal of Membrane Science* 108, 269-278.

Verbych, S., Bryk, M., Zaichenko, M. (2006). “Water treatment by enhanced ultrafiltration”. *Desalination* 198, 295-302.

Wong, F.S., Qin, J.J., Wai, M.N., Lim, A.L., Adiga M. (2002). “A pilot study on a membrane process for the treatment and recycling of spent final rinse water from electroless plating”. *Separation and Purification Technology* 29, 41-51.

Yaroshchuk, A., Staude, E. (1992). “Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications”. *Desalination* 86, 115-134.

Yu-Hsiang, W., Yao-Cheng, W., Yu-Ting, T., Ching-Jung, C., C.P, Kung-Cheh, L. (2012). “Effect of hydrophobicity of humic substances on electro-ultrafiltration”. *Desalination* 284, 128-134.

Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B. (2002). “Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration”. *Desalination* 144, 255-260.

Zumbusch, P.V., Kulcke, W., Brunner, G. (1998). “Use of alternating electrical fields as anti-fouling strategy in ultrafiltration of biological suspensions-introduction of a new experimental procedure for crossflow filtration”. *Journal of Membrane Science* 142, 75-86.

Zuo, W., Zhang, G., Meng, Q., Zhang, H. (2008). “Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization”. *Desalination* 222, 187-196.