



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

MAESTRIA Y DOCTORADO EN

CIENCIAS E INGENIERIA

**MODELACIÓN DE UN SISTEMA ROTATORIO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRACIÓN, PARA LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS
OLEOSOS DE RESIDUOS PELIGROSOS, GENERADOS EN LOS FLUIDOS
DE CORTE DE LA INDUSTRIA METAL-MECÁNICA**

T E S I S

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

P R E S E N T A

Raudel Ramos Olmos

Tijuana, B.C

Noviembre de 2008

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 009

Tijuana, B. C., a 03 de noviembre de 2008

C. RAUDEL RAMOS OLMOS
Pasante de: Doctor en Ciencias
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 Shui Wai Lin Ho
quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema MODELACIÓN DE UN SISTEMA ROTATORIO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRACIÓN, PARA LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS OLEOSOS DE
RESIDUOS PELIGROSOS, GENERADOS EN LOS FLUIDOS DE CORTE DE LA INDUSTRIA
METAL-MECÁNICA.

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

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- METODOLOGÍA
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- REFERENCIAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

Dr. Shui Wai Lin Ho
Asesor

MC. Rubén Guillermo Sepúlveda Marqués

Sub-Director Secretario

Dr. José Heriberto Espinoza Gómez

Asesor

MC. Eduardo Raymundo de la Trinidad Reyes Rodríguez

Director

DEDICATORIA

De manera muy especial dedico este trabajo a mi esposa Linda Leticia Cruz López y a mis hijos Katherine y Moisés, les doy mis más sinceras gracias por su paciencia y amor mientras dedicaba el tiempo para el desarrollo de este trabajo, gracias por permitirme lograr una mas de mis metas.

A mis padres María y Casimiro, mis hermanos y hermanas, que gracias a Dios me han apoyado incondicionalmente en cada una de mis acciones para lograr mis metas, que me han formado profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor y maestro el Dr. José Heriberto Espinoza Gómez, mi más sincero agradecimiento por su apoyo incondicional y por enseñarme a hacer membranas de ultrafiltración. Gracias por asesorarme y guiarme en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Shui Wai Lin Ho, por su asesoría y apoyo incondicional en el desarrollo de este y otros trabajos relacionados.

A mi maestro de estadística aplicada, M.C. Raymundo Reyes Rodríguez, gracias por su apoyo, dedicación y conocimientos, en el empleo de la herramienta y poder de la estadística utilizada en este trabajo.

A mis maestros y compañeros de trabajo, por su apoyo y amistad, por compartir sus conocimientos y por ser excelentes compañeros, muchas gracias a todos. Quisiera mencionar a cada uno de ustedes, pero esto provocaría que este documento se extendiera tanto que en vez de ser tesis, se transformaría en enciclopedia, por su tamaño mas no por su contenido.

CONTENIDO

		Página
	Resumen de la tesis	1
1	INTRODUCCION	3
1.1	Objetivos	8
1.1.1	Objetivo general	8
1.1.2	Objetivos específicos	8
1.2	Meta esperada	8
2	ANTECEDENTES	9
2.1	Fluidos lubricantes que disminuyen la fricción y temperatura en el proceso de maquinado	10
2.2	Problemática ambiental de la contaminación del agua con grasas y aceites	11
2.3	Actividades que generan agua residual con grasas y aceites lubricantes	13
2.4	Tecnologías disponibles para la remoción de grasas y aceites	14
2.4.1	Rompimiento de emulsiones de aceite en agua	15
2.4.2	Tecnologías fisicoquímicas para remover aceite en agua.	16
2.5	Tecnologías de membrana empleadas para la remoción de aceites	19
2.5.1	Estudios realizados con membranas de micro y ultrafiltración	21
2.6	Principios de rechazo en los procesos de operación de membranas	28
2.6.1	Selectividad y rechazo	28
2.6.2	Eficiencia en la separación	30
2.7	Modelos que predicen la permeación del flujo en membranas	30
2.7.1	Modelo Hagen-Poiseuille	30

	Página
2.7.2	Modelo teórico de la película 31
2.7.3	Modelo Cheryan 32
2.7.4	Modelo RIS (Resistencia en Serie) 33
2.7.5	Modelo empleando la Ley de Darcy modificada 34
2.7.6	Modelo modificado de Poiseuille 35
2.7.7	Modelo Xianguo de ensuciamiento de membrana 37
2.8	Sistema rotatorio de membranas 38
3	METODOLOGIA 43
3.1	Material utilizado en la modelación 44
3.2	Datos utilizados en la modelación de las membranas 45
3.3	Propiedades de las membranas utilizadas y sistema de membranas rotatorio 46
3.3.1	Membranas con carga superficial negativa 46
3.3.2	Membranas con caracter neutro en su superficie 47
3.3.3	Composición y características de las membranas 47
3.4	Disoluciones de aceite que se utilizaron en las mediciones 47
3.5	Adquisición de datos 48
3.5.1	Velocidad de permeado o flujo 48
3.5.2	Cuantificación de las microemulsiones AC/AG 49
3.6	Modelación 50
4	RESULTADOS Y DISCUSION 54
4.1	Comportamiento y tendencias de la velocidad de flujo o permeado 55
4.2	Comportamiento y tendencias de la remoción de aceite . 57
4.3	Análisis estadístico 60
4.3.1	Prueba de normalidad 60
4.3.2	Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de las membranas serie HL y HE 61

	Página
4.3.3	Estadística descriptiva de los datos de eficiencia de remoción de aceite de las membranas serie HL y HE 66
4.3.4	Análisis de varianza (anova) 70
4.3.4.1	Anova de una vía de los datos de velocidad de flujo para las dos series de membranas, HL y HE 70
4.3.4.2	Anova de una vía de los datos de %RA para para las dos series de membranas, HL y HE 79
4.3.4.3	Anova de tres vías de los datos de velocidad de flujo para todas las membranas (series HL y HE) 85
4.3.4.4	Anova de tres vías de los datos de %RA para todas las membranas (series HL y HE) 88
4.4	Modelación 91
5.0	CONCLUSIONES 96
6.0	REFERENCIAS 107
	ANEXOS 111
	Anexo A 112
	Anexo B 115
	Anexo C 117

\

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diversas tecnologías de tratamiento para la remoción de emulsiones aceite/agua	7
Figura 2. Fluidos de corte empleados alguna máquinas en la industria metal-mecánica	10
Figura 3. Espectro de filtración de partículas	20
Figura 4. Soporte y sistema de rotatorio de membranas.....	39
Figura 5. Esquema de un sistema de ultrafiltración rotatorio de alta velocidad	42
Figura 6. Ejemplo de gráfica obtenida con el paquete computacional Surfer 8; (a) Gráfica en forma de malla, (b) Gráfica con contorno	45
Figura 7. Copolímeros utilizados para preparar las membranas de ultrafiltración con carga negativa, serie HE; (a) CP-16: hidrofílico neutro, (b) CP-24: hidrofílico con carga negativa	46
Figura 8. Polímeros utilizados para preparar las membranas de UF sin carga, serie HL; (a) PS, polímero hidrofóbico con alta estabilidad química y mecánica, (b) PVP, polímero hidrofílico	47
Figura 9. Celda de disco donde se soporta la membrana	49
Figura 10. Datos experimentales de la velocidad del flujo de la membrana HL7	51
Figura 11. Datos experimentales de la remoción de aceite de la membrana HE9	51
Figura 12. Comportamiento de la velocidad de flujo de las membranas serie HL, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación	56
Figura 13. Comportamiento de la velocidad de flujo de las membranas serie HE, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación	57

	Página
Figura 14. Comportamiento en la remoción de aceite de las membranas serie HL, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación	58
Figura 15. Comportamiento en la remoción de aceite de las membranas serie HE, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación	59
Figura 16. Correlación entre la velocidad de rotación con respecto a la diferencia entre la media e IC_{media} de la velocidad de flujo de la membranas, (a) HL7, (b) HL8, (c) HL9, (d) HE7, (e) HE8 y (f) HE9	65
Figura 17. Correlación entre la velocidad de rotación (ω) con respecto a la diferencia entre la $(\bar{x} - IC_{media})$ de %RA de las membranas, (a) HL7, (b) HL8, (c) HL9, (d) HE7, (e) HE8 y (f) HE9	69
Figura 18. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL7	72
Figura 19. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL8	73
Figura 20. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL9	74
Figura 21. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE7	76
Figura 22. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE8	76
Figura 23. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE9	78
Figura 24. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL7	89

	Página
Figura 25. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL8	80
Figura 26. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL9	81
Figura 27. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la velocidad de rotación y el tiempo de operación de las membranas serie HE	84
Figura 28. Correlación entre la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{edia})$ de J de las diferentes membranas estudiadas	87
Figura 29. Correlación entre la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{edia})$ de %RA de las diferentes membranas estudiadas ...	90
Figura B1. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HL7	115
Figura B2. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HL7	115
Figura B3. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HL8	115
Figura B4. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HL8	115
Figura B5. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HL9	115
Figura B6. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HL9	115
Figura B7. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HE7	115
Figura B8. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HE7	115

	Página
Figura B9. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HE8	116
Figura B10. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HE8	116
Figura B11. Efecto de la velocidad de rotación, sobre la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua. Membrana HE9	116
Figura B12. Efecto de la velocidad de rotación, sobre el % de separación de aceite/agua. Membrana HE9	116
Figura C1. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HL7	117
Figura C2. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL7	117
Figura C3. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HL7	118
Figura C4. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HL7	118
Figura C5. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HL8	119
Figura C6. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL8	119
Figura C7. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HL8	120
Figura C8. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HL8	120
Figura C9. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL9	121
Figura C10. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL9	121

	Página
Figura C11. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HL9	122
Figura C12. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HL9	122
Figura C13. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HE7	123
Figura C14. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HE7	123
Figura C15. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HE7	124
Figura C16. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HE7	124
Figura C17. Comportamiento de los datos velocidad de flujo. Membrana HE8	125
Figura C18. Comportamiento de los datos simulados de velocidad de flujo. Membrana HE8	125
Figura C19. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HE8	126
Figura C20. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HE8	126
Figura C21. Comportamiento de los datos experimentales de velocidad de flujo. Membrana HE9	127
Figura C22. Comportamiento de los datos simulados de velocidad de flujo. Membrana HE9	127
Figura C23. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HE9	128
Figura C24. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HE9	128

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Fuentes de residuos aceitosos generados en procesos industriales	15
Tabla 2.	Tipo de rompedores de emulsiones, coagulantes y floculantes	18
Tabla 3.	Valores aproximados de R_m y PTM, para procesos de membrana impulsados por presión	34
Tabla 4.	Características de las membranas utilizadas	48
Tabla 5.	Prueba de normalidad de los datos de velocidad de flujo (J) y % RA, obtenidos de las membranas serie HE y HL	60
Tabla 6.	Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HL7	61
Tabla 7.	Estadística descriptiva de los datos experimentales de velocidad de flujo de la membrana HL8	62
Tabla 8.	Estadística descriptiva de los datos experimentales de la velocidad de flujo de la membrana HL9	62
Tabla 9.	Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE7	63
Tabla 10.	Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE8	63
Tabla 11.	Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE9	64
Tabla 12.	Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL7	66
Tabla 13.	Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL8	66
Tabla 14.	Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL9	67
Tabla 15.	Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE7	67

	Página
Tabla 16. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE8	68
Tabla 17. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE9	68
Tabla 18. Resultados del anova para los datos de J de la serie de membranas HL. El poder de la prueba desarrollada con una valor de $\alpha = 0.050$: 0.999	71
Tabla 19. Comparación pareada Múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL7	72
Tabla 20. Comparación pareada Múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL8 ...	73
Tabla 21. Comparación pareada Múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL9 ...	74
Tabla 22. Resultados del anova para los datos de J de la serie de membranas HE7 y HE8. El poder de la prueba desarrollada con una valor de $\alpha = 0.050$: 0.999	75
Tabla 23. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para velocidad de flujo de la membrana HE9	77
Tabla 24. Comparación pareada multiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HE9 ...	78
Tabla 25. Resultados del anova para los datos de %RA de la serie de membranas HL	79
Tabla 26. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para %RA de las membranas serie HE	82
Tabla 27. Comparación pareada múltiple (prueba de Tukey) del factor ω en la remoción de aceite de la membrana HE7	82
Tabla 28. Comparación pareada múltiple (prueba de Tukey) del factor velocidad de rotación en la remoción de aceite de la membrana HE8.	83
Tabla 29. Resultados del anova para los datos de velocidad de flujo considerando las 6 membranas	85

	Página
Tabla 30. Comparación por factor membrana en la velocidad de flujo	86
Tabla 31. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de las membranas series HL y HE	87
Tabla 32. Resultados del anova para los datos de %RA considerando las seis membranas	88
Tabla 33. Comparación por factor membrana en la remoción de aceite (prueba de Tukey).....	89
Tabla 34. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de las membranas series HL y HE	90
Tabla 35. Modelos obtenidos de los datos de velocidad de flujo de las series de membranas HL y HE	92
Tabla 36. Modelos obtenidos de los datos de %RA de las series de membranas	93
Tabla 37. Modelos de regresión lineal múltiple de la velocidad de flujo (J) para las dos series de membranas	94
Tabla 38. Modelos de regresión lineal múltiple de %RA para las dos series de membranas	95
Tabla 39. Comparación estadística de la velocidad de flujo de los datos experimentales con los datos simulados, serie HL	104
Tabla 40. Comparación estadística de la eficiencia en %RA de los datos experimentales con los datos simulados, serie HL. El poder de la prueba con $\alpha = 0.050:0.999$	105
Tabla 41. Comparación estadística de la velocidad de flujo de los datos experimentales con los datos simulados, serie HE	105
Tabla 42. Comparación estadística de la eficiencia en %RA de los datos experimentales con los datos simulados, membranas serie HE	106

	Página
Tabla A1. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo y en la separación de aceite/agua de la membrana HL7	112
Tabla A2. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo y en la separación de aceite/agua de la membrana HL8	112
Tabla A3. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HL9	113
Tabla A4. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE7	113
Tabla A5. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE8	114
Tabla A6. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE9	114

LISTA DE ABREVIATURAS

Ppm	Partes por millón
AC/AG	Aceite en agua
AG/AC	Agua en aceite
%RA	Porcentaje de remoción de aceite
KPa	Kilopascales
mg/L	Miligramos por litro o ppm
L	Litros
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
Mm	Milímetros
m ²	Metros cuadrados
H	Hora
Bar	Bares
DQO	Demanda química de oxígeno
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
R _m	Resistencia de la membrana
R _f	Resistencia por ensuciamiento
R _p	Resistencia por polarización
PTM	Presión transmembrana
PES	Poliéter sulfona
Da	Dalton
kD	Kilodalton
<	Menor que
>	Mayor que
meq	Miliequivalentes
μ	Micras
CP24	Copolímero acrilonitrilo-acetato de vinilo-p-fenilsulfonato de sodio metil éter vinílico
CP16	Copolímero de acrilonitrilo-acetato de vinilo
MWCO	Peso molecular límite
%	Porcentaje
Figura	Figura
HC	Hidrocarburo
PTFE	Politetrafluoroetileno
NC	Nitrato de celulosa
DEPA	Bis(2-etilhexil)-fosfato
PS	Polisulfona
rpm	Revoluciones por minuto
gl	Grados de libertad
\bar{x}	Media o promedio
ω	Velocidad de rotación
J	Velocidad de flujo
PVP	Polivinilpirrolidona

RESUMEN DE LA TESIS

“Modelación de un sistema rotatorio de membranas de ultrafiltración, para la separación de compuestos oleosos de residuos peligrosos, generados en los fluidos de corte de la industria metal-mecánica”

El presente proyecto de tesis es una continuación de la investigación realizada por Espinoza-Gómez (2001), denominado *“Desarrollo de una membrana de ultrafiltración altamente hidrofílica para la separación de microemulsiones aceite/agua por medio de un sistema de membranas rotatorio”*; que se desarrolló en el Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana. En esta etapa de la investigación se obtuvieron los modelos que explican el comportamiento de la velocidad de flujo y la eficiencia de retención de aceite para seis membranas; tres con carga superficial negativa, etiquetadas como serie HE y tres sin carga, serie HL.

Los datos se analizaron estadísticamente para detectar si hay diferencia significativa en el funcionamiento de las membranas estudiadas. También se logró modelar los datos del comportamiento de cada membrana durante el proceso de operación. Se analizaron los datos para verificar el comportamiento y correlación de la velocidad de flujo y la remoción de aceite, en función de la velocidad de rotación de las membranas y el tiempo de operación.

Se observó que la eficiencia en la velocidad de flujo se ve favorecida al incrementar la cantidad de polivinilpirrolidona (PVP) en la composición de las disoluciones con que fueron preparadas las membranas de la serie etiquetadas

como HL . Así como en las serie etiquetada como HE, al incrementar la cantidad del copolímero de acrilonitrilo acetato de vinilo-p-fenilsulfonato de sodio metil eter vinílico (CP24). Comparativamente, las membranas que presentaron mejor valor en la velocidad de flujo fueron de la serie HL, mientras que para la eficiencia en la remoción de aceite, fueron las de la serie HE. En el análisis estadístico pudo observarse que en el porcentaje de remoción de aceite (%RA) de las membranas de la serie HL no influye significativamente la velocidad de rotación de la membrana.

Posteriormente, se elaboraron los modelos respectivos del comportamiento de los datos de las membranas estudiadas, tanto para la velocidad de flujo como para la remoción de aceite. Se obtuvieron modelos que al ser comparados estadísticamente con los datos experimentales, no presentan diferencia, con excepción de los de regresión lineal múltiple, con los datos de velocidad de flujo de la membrana HL9, también los modelos obtenidos con los datos de %RA para las membranas HE8 y HE9; el resto de las membranas no presentaron diferencia estadísticamente significativa, con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$), comparando los datos experimentales con los modelos simulados.

En conclusión, se pudo observar que la velocidad de flujo es directamente proporcional a la velocidad de rotación e inversamente proporcional al tiempo de operación del módulo rotatorio para las dos series de membranas.

1.- INTRODUCCION

1.- INTRODUCCIÓN

El desarrollo y aplicación de la tecnología de membranas en la industria ha experimentado un crecimiento considerable en los últimos 30 años. La demanda de sistemas de separación crece rápidamente cada año. No obstante, por diversos factores no han sido ampliamente aplicados, sobre todo por sus elevados costos de adquisición y operación (Pérez, 2007).

Durante los últimos años, se ha tenido un gran interés en lo relacionado a la contaminación del agua con aceites e hidrocarburos. En este trabajo se presta especial interés a la contaminación con aceite "soluble"; estos aceites pueden contener aceites minerales, emulsificantes, ácidos, metales, sólidos disueltos y suspendidos, así como sales orgánicas e inorgánicas. Dichos aceites forman microemulsiones termodinámicamente estables cuando se combinan con el agua.

Debido a la demanda de fuentes de agua, los sistemas de separación por membranas aumentan rápidamente cada año. El éxito de esta tecnología de membranas depende de su eficiencia en la filtración. Sin embargo, se tiene un problema común en este tipo de sistemas de separación; la obstrucción de las membranas por partículas sólidas o solutos de gran tamaño. Este proceso es irreversible hasta el punto en que la membrana pierde la capacidad de filtración y es necesario su reemplazo.

La membrana puede definirse como una fase que actúa como una barrera al flujo de especies moleculares o iónicas entre las fases que separa (Weber, 2003). Es considerada como el corazón de un proceso de separación. Aunque no existe

una definición exacta de lo que es una membrana, la definición más acertada es que es una barrera semipermeable perselectiva entre dos fases. La separación puede llevarse a cabo debido a la habilidad de la membrana para transportar un componente de la mezcla más rápidamente que ningún otro componente o componentes. Sin embargo, esta barrera perselectiva no es perfecta o ideal.

El bloqueo de las membranas es un fenómeno complejo que ha preocupado a la industria de la ultrafiltración por años. La atracción electrostática de los materiales bloqueadores con la superficie de la membrana, muestra la necesidad de desarrollar membranas resistentes al ensuciamiento (Murray y colaboradores, 1990).

Los residuos de aceite/agua constituyen un problema ambiental en muchas industrias; especialmente en las industrias y talleres de maquinado de piezas metálicas, donde el empleo de surfactantes provoca muchas dificultades en la separación de las fases. Los residuos aceitosos pueden agruparse en tres categorías: Aceite libre sobrenadante, emulsiones inestables y emulsiones altamente estables de aceite/agua.

Lipp y colaboradores (1988), emplearon membranas comercialmente disponibles, conocidas como YM5, YM30 y CJT35; mismas que originalmente fueron diseñadas para nanofiltración. Por su parte, Daiminger y colaboradores (1995), propusieron el uso de membranas comerciales producidas por Sartorius® y Millipore®; encontrando en ambos casos que el carácter hidrofóbico de la membrana juega un papel importante en el proceso de separación.

Desafortunadamente, todos los sistemas antes mencionados tienen una eficiencia de apenas el 80%. Espinoza y Lin (2004), encontraron que, empleando membranas hidrofílicas, se logran eficiencias de remoción del 90% con una recuperación de flujo del 95%.

Actualmente no existe un sistema efectivo de tratamiento de aguas aceitosas industriales, por tal motivo estos desechos se disponen como residuo peligroso; o bien, se descargan provocando una degradación de los cuerpos receptores, afectando la flora y fauna acuática. De igual manera, si se vierten directamente a suelo, estos desechos actúan como barreras impermeables, evitando que el agua pueda transportarse a través del suelo; o bien, que los desechos y el agua se infiltren juntos hasta llegar al manto freático y así contaminarlo. Por otra parte, si estos desechos se vierten, pueden cubrir el suelo o la vegetación, taponando las membranas semipermeables por donde las plantas absorben el agua y los nutrientes; esto ocasiona que las plantas mueran por deshidratación o por el efecto tóxico del desecho.

Existen diferentes tecnologías disponibles para controlar y reducir la contaminación por desechos aceitosos como se indica en la figura 1. Con el empleo de estos procesos no es fácil lograr la remoción total de las grasas y aceites presentes en las descargas de agua residual o desechos acuosos oleosos. Además, estos procesos requieren servicio frecuente y trabajo de mantenimiento. El tiempo requerido por los servicios y el costo de los sistemas impiden la amplia aceptación de estos procesos para la remoción de grasas en agua.

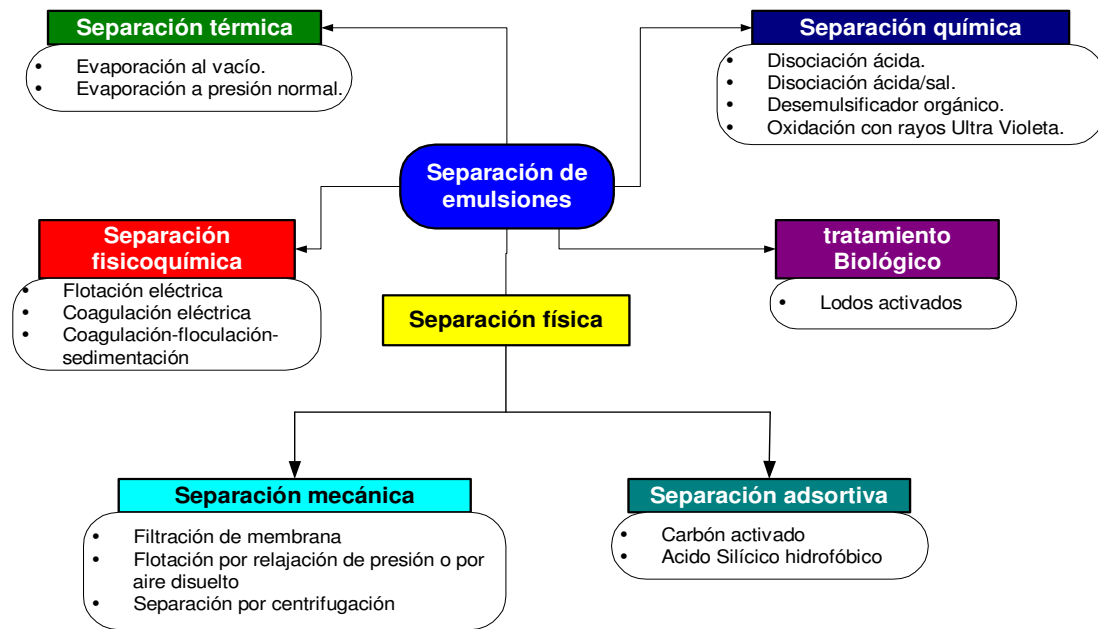


Figura 1. Diversas tecnologías de tratamiento para la remoción de emulsiones aceite/agua.

Cabe mencionar que a la fecha, en México, los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual con residuos oleosos consisten fundamentalmente de sedimentación con apoyo de coagulantes y floculantes. Actualmente en nuestra región se está implementando tecnología a base de trampas de grasas (proceso físico), promovidas por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT), con la implementación del programa “atrapa la grasa” que desarrolla el Departamento de Control de Descargas del organismo operador mencionado.

1.1.- Objetivos

1.1.1.- Objetivo general

Modelar el comportamiento de filtración y remoción de emulsiones aceite/agua en un sistema de membranas de ultrafiltración, acoplado a un disco rotatorio.

1.1.2.- Objetivos específicos

- 1.- Analizar un módulo de membranas, utilizando como medio filtrante membranas HE y HL.
- 2.- Evaluar estadísticamente los resultados de flujo y porcentaje de remoción aceite/agua de las membranas utilizadas.
- 3.- Deducir el modelo matemático adecuado para predecir el comportamiento de funcionalidad de las membranas estudiadas, en función de las variables de operación.
- 4.- Evaluar resultados experimentales con resultados simulados con los modelos matemáticos obtenidos.

1.2.- Meta esperada

Deducir el modelo matemático que mejor se aproxime a los datos experimentales y prediga de manera adecuada el comportamiento de filtración y remoción de las membranas estudiadas.

2.- ANTECEDENTES

2.- ANTECEDENTES

2.1.- Fluidos lubricantes que disminuyen la fricción y temperatura en el proceso de maquinado

Un fluido de corte, por lo general derivado del petróleo, se emplea para enfriar y lubricar la herramienta y la pieza al realizar operaciones de maquinado y amoldado. A algunos fluidos se les agregan aditivos de extrema presión para facilitar el corte de metales duros, mejorar el acabado, y prolongar la vida útil de la herramienta. Los aceites de corte solubles se emulsionan con el agua para mejorar el enfriamiento. Ya que las emulsiones resultantes están sujetas a la acción bacteriana y a emanar olores desagradables, los fluidos de corte solubles pueden contener bactericidas (figura 2).



Figura 2. Fluidos de corte empleados en máquinas en la industria metal-mecánica^{1,2,3,4}.

Estas emulsiones sirven para varios propósitos incluyendo la lubricación, enfriar desde herramientas y maquinado de superficies, remoción de partículas de metal de los bordes cortados y la inhibición de corrosión (Janknecht y colaboradores, 2004).

Las emulsiones utilizadas en los procesos de maquinado son normalmente recuperadas, enfriadas y recicladas después de remover las partículas por sedimentación y/o filtración. La exposición a temperatura elevada y cambios de presión provoca degeneración continua de los hidrocarburos, lo que genera que la emulsión sea finalmente descargada.

2.2.- Problemática ambiental de la contaminación del agua con grasas y aceites

El principal riesgo ambiental asociado a descargas de desechos que contienen aceite mineral emulsionado, genera biodegradación y amenaza la actividad biológica en cuerpos de agua naturales (Metcalf y Eddy, 1998).

La normatividad ambiental mexicana establece un límite máximo permisible de grasas y aceites de 15 a 25 mg/L dependiendo el cuerpo receptor federal (NOM-001-SEMARNAT-1996). Para el caso de descarga al sistema de alcantarillado urbano o municipal se establece un límite máximo permisible de 25 mg/L (NOM-002-SEMARNAT-1996).

Las grasas y aceites industriales al ser utilizados en los procesos en forma de mezcla, genera desechos de aceite emulsionada en agua o agua en aceite. Además de los aceites, los contaminantes típicos de estas emulsiones son sólidos,

limo, partículas metálicas, emulsificadores, limpiadores, jabones, disolventes y otros residuos. Los tipos de aceites que se encuentran en estas emulsiones dependerán de la industria. Pueden ser grasas, aceites lubricantes, fluidos de corte, hidrocarburos pesados como alquitrán, grasa, petróleo y aceite diesel, y también hidrocarburos ligeros incluyendo gasolina, keroseno y aceites de materiales bituminosos empleados en la construcción de carreteras. Su concentración en el agua de desecho puede variar desde unas pocas mg/L hasta el 5 a 10% en volumen (Kemmer y colaboradores; 1992).

La descarga de grasas y aceites al drenaje es una de las causas principales de obstrucciones en las líneas de conducción de los sistemas de alcantarillado público; ello provoca que el agua residual busque su salida hacia las calles, generando encharcamientos, malos olores, atracción de plagas y roedores y serios problemas de salud a la ciudadanía (Janknecht y colaboradores, 2004). Cuando esto ocurre, el agua se canaliza a través del sistema de drenaje pluvial y llega hasta ríos, arroyos y el mar sin recibir ningún tratamiento, generando problemas graves de contaminación. Las grasas que sean desechadas en el sistema de drenaje público, van a causar todos estos problemas.

Estos problemas generan:

- a) Altos costos innecesarios en el mantenimiento y reparación del drenaje, con frecuencia el resultado de taponamientos por arrojar grasas a el sistema de alcantarillado.

- b) Con los residuos de grasas y aceites en agua, se ha visto que el diámetro de las líneas de drenaje convencional se obstruyen fácilmente.
- c) La mayoría de las personas ignoran que verter agua caliente y jabón hacia el drenaje desemulsiona la grasa sólo temporalmente y aguas abajo la grasa se separa del agua y se adhiere a las tuberías.

El aceite es destructor de la vida acuática por las siguientes razones:

- a) Las emulsiones de aceite cubren y destruyen algas y plancton.
- b) El aceite emulsionado actúa en las branquias de los peces e interfiere en la respiración.
- c) El recubrimiento oleoso interfiere en los procesos naturales de reaeración y fotosíntesis.
- d) Las fracciones solubles en agua ejercen acción tóxica directa.
- e) Las sustancias sedimentables del aceite cubren el fondo, destruyen el bentos e interfieren en las áreas donde las especies desovan.
- f) Los materiales orgánicos desoxigenan el agua hasta una concentración letal para los peces.

2.3.- Actividades que generan agua residual con grasas y aceites lubricantes

Las actividades mayormente responsables de la contaminación con aceites incluyen agua descargada de navegaciones proveniente de diques y lastres; desechos de refinerías de aceite; desechos industriales tales como aceites, grasas,

ceras y aceites lubricantes; estaciones de gasolina; estaciones de transferencia y derrames accidentales, talleres mecánicos y establecimientos de preparación de comida. Las grasas y aceites pueden alcanzar los cuerpos naturales de agua por descarga directa o por escurrimientos. La liberación indirecta de aceite puede ocurrir por escurrimiento superficial o a través de los drenajes pluviales, combinados con sobreflujos en la red. En todos los casos, el daño puede ser severo y persistente. Los parámetros de calidad del agua que son afectados por descarga de grasas y aceites son el oxígeno disuelto y la apariencia visual.

En una actividad industrial que emplea aceite y agua de procesamiento, es posible que se formen emulsiones de aceite en agua en cualquier punto de sus sistemas. Las industrias principales que producen desechos aceitosos se presentan en la tabla 1.

2.4.- Tecnologías disponibles para la remoción de grasas y aceites

Algunos métodos empleados para la separación de aceite en agua son: centrifugación, filtración al vacío con tambor rotatorio, flotación con aire disuelto, clarificación, tratamiento biológico, evaporación, sedimentación y tecnología de separación por membranas.

Tabla 1. Fuentes de residuos aceitosos generados en procesos industriales.

INDUSTRIA	FUENTE DE RESIDUOS	Grasas y aceites	Aceites libres	Emulsiones	Hidrocarburos disueltos
Productos metálicos: Formas, Acabados, Platinado	Escala molino, grasas y aceites, metales disueltos, metales ácidos gastados.	X	X	X	X
Petróleo	Lodos aceitosos, salmuera, cáusticos gastados.		X	X	X
Química	Pinturas, adhesivos, plastificantes		X	X	X
Alimentos	Residuos de carne	X		X	X
Textiles: Fibras naturales y Fibras hechas a mano	Fregadero, tratando Clasificando según tamaño, procesando	X	X	X	X
Aviones		X	X	X	X
Automotriz	Aceite soluble, pintura emulsificada, acabado de metales.		X	X	X
Ferrocarril	Lavado Depósito de servicio Trabajos de ferrocarril		X	X	X
Metal-mecánica	Estampado, molido, torneado, corte de metal.			X	X

2.4.1.- Rompimiento de emulsiones de aceite en agua

Las emulsiones pueden romperse empleando métodos químicos, electrolíticos o físicos. Al rompimiento de una emulsión también se le llama resolución, ya que su resultado es la separación en sus partes de la mezcla original. Por lo común se emplean productos químicos en el tratamiento de aguas residuales aceitosas y también se emplean para incrementar el tratamiento mecánico. Al romper emulsiones, deberán neutralizarse los factores estabilizantes y permitir que coalescan las gotas emulsificadas. Se neutralizan las

cargas eléctricas acumuladas sobre las gotitas emulsificadas introduciendo una carga eléctrica de signo opuesto al de la gotita. Los rompedores químicos de emulsión suministran esta carga de signo opuesto.

Las características dieléctricas del agua y las del aceite hacen que las gotitas emulsificadas de aceite porten cargas negativas. En consecuencia, para desestabilizar una emulsión aceite en agua, debe emplearse un desemulsificante catiónico (Nalco, 1992).

2.4.2.- Tecnologías fisicoquímicas para remover aceite en agua

Existen diferentes tecnologías disponibles para remover las grasas y aceites del agua residual. No obstante, la selección de la técnica dependerá de diferentes aspectos como recursos económicos, disponibilidad de superficie, ubicación geográfica y calidad del agua a tratar. Estas técnicas se pueden clasificar en los siguientes grupos, aunque es posible combinar dos o más para optimizar la eficiencia de separación.

- *Separación por gravedad:* Sólo la separación puede remover agua y sólidos sedimentables, recuperándose el aceite libre.
- *Filtración al vacío:* La filtración al vacío incorpora una capa con apoyo de un filtro en un tambor rotatorio. Este método ha sido demostrado para tratamiento de refinación de petróleo.
- *Tratamiento ácido:* El tratamiento con ácido sulfúrico puede romper la emulsión y separar el nafténico saturado y moléculas de parafínicas.

- *Cambio de temperatura:* El tratamiento con calor puede ser usado solo o en conjunto con separación por gravedad y/o tratamiento ácido para romper la emulsión y separar el aceite.
- *Limpieza electrostática:* La separación electrostática remueve la salmuera y sedimentos de aceite crudo. Una nueva técnica ha sido desarrollada por aplicación de esta técnica para recuperar aceite de residuos.
- *Centrifugación:* Reciente mejora ha tenido la centrifugación, un método efectivo para separar materiales.
- *Tratamiento químico:* Los métodos químicos de rompimiento de emulsiones son ampliamente usados e incluyen la reacción con sales de metales polivalentes.
- *Coagulación-floculación.* La coagulación es la cancelación de las propiedades emulsificantes del agente activo de superficie o la neutralización de la gotita de aceite cargada (rompimiento de la emulsión). La floculación es la aglomeración de las gotitas neutralizadas en glóbulos grandes, que pueden separarse (tabla 2) (Nalco, 1992).
- *Unidades de flotación con aire.* En estas unidades el aire bajo presión (275.79 – 482.63 kPa) se disuelve en el líquido que deba tratarse. Cuando se libera la presión, el líquido se sobresatura de aire y se forman pequeñas burbujas. Estas burbujas, de un diámetro de 10 a 100 μm , tienen de ordinario una carga negativa pequeña. Pueden chocar con las partículas suspendidas en el líquido y pueden ligarse entre ellas dentro del flóculo

mediante adhesión, adsorción o atrapamiento. Ya que la gravedad específica de esta partícula combinada aire-sólido o aire-líquido es menor que la del agua, la partícula al subir a la superficie; allí se combinará con otras partículas para formar una espuma, o un flotante, que puede ser eliminado por desnatadores mecánicos. Este método es mas efectivo cuando se usa con agentes floculantes.

- *Adsorción por carbón activado.* Se ha empleado la adsorción por carbón activado para limpiar agua de desechos que contienen cantidades menores de 100 mg/L de contaminantes orgánicos solubles y emulsificados. De ordinario se emplea como un paso pulidor.

Tabla 2. Tipo de rompedores de emulsiones, coagulantes y floculantes.

TIPO PRINCIPAL	DESCRIPCIÓN	CARGA	USADA PARA EMULSIONES
Inorgánicos	• Sales metálicas polivalentes, como alumbre, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$.	Catiónica	AC/AG*
	• Acidos minerales como H_2SO_4 , HCl, HNO_3 .	Catiónica	AC/AG y AG/AC**
	• Adsorbentes (añadiendo sólidos)-arcilla pulverizada, cal.	Ninguna	AC/AG
Orgánicos	• Poliaminas (amina de Mannich), poliacrilatos y sus copolímeros sustituidos (dimetil-aminoetil-metacrilato).	Catiónica	AC/AG
	• Acidos bencensulfónicos sustituidos con alquilo y sus sales.	Aniónica	AG/AC
	• Resinas alquil fenólicas, polialcoholes sustituidos. policuaternarios, policloruro de dialil-dimetil amonio, epi-dimetilamina.	No iónica	AG/AC
	• Poliacrilamidas	No iónico	AG/AC

*AC /AG: aceite en agua

**AG/AC: agua en aceite

- *Coalescencia.* Se usan cuando el agua aceitosa puede contener aceite tanto en un estado libre como en un estado débilmente emulsificado; los lastres de buques petroleros y las salmueras de los campos petroleros pueden servir como ejemplos. Existen multitud de diseños, que van desde los recipientes simples como mampara, donde se induce la coalescencia por una corriente turbulenta, hasta los dispositivos bastante complejos que emplean membranas que permiten el paso de agua aunque no del aceite.
- *Extracción:* Ciertos compuestos puede ser separados por extracción. Por ejemplo, hexano puede extraer aceite mas otros compuestos que son liposolubles.
- *Agitación:* Las emulsiones pueden ser rotas simplemente con agitación vigorosa.

2.5.- Tecnologías de membrana empleadas para la remoción de aceites

Esta tecnología separa los contaminantes del agua, al forzarla a pasar a través de una barrera semipermeable (membrana). La membrana permite el paso de ciertos constituyentes y bloquea a otros. El proceso de membrana comúnmente empleado para el tratamiento de aceites en agua es la ultrafiltración (figura 3).

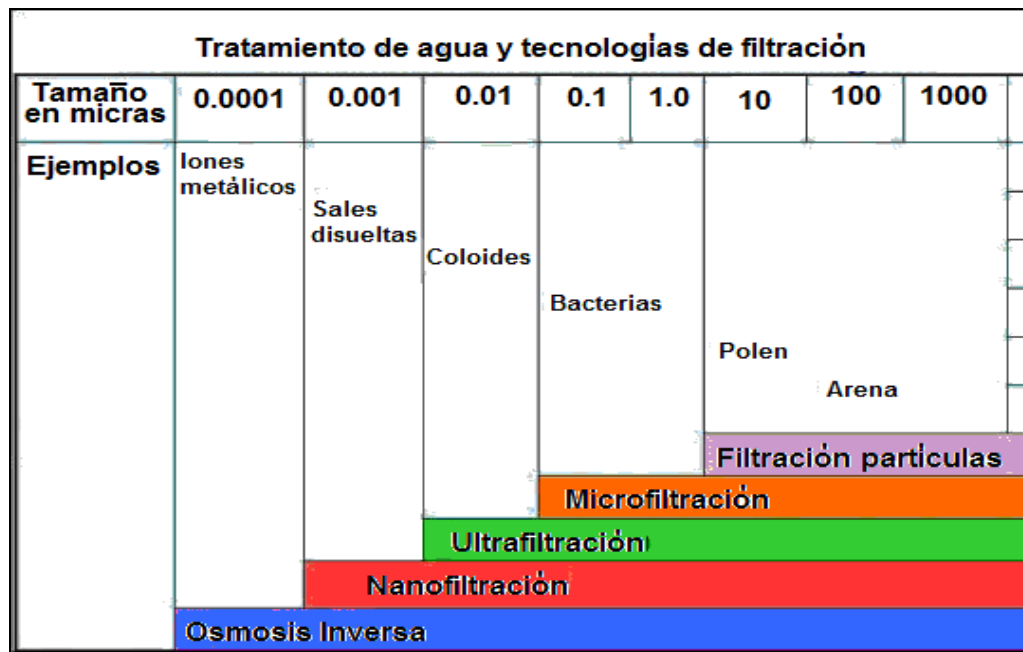


Figura 3. Espectro de filtración de partículas⁵.

En la ultrafiltración se fuerza el paso de la emulsión aceitosa a través de los poros (menores que 0.005 micras) de una membrana. Sólo el agua o los materiales disueltos de bajo peso molecular pueden pasar a través de la estructura porosa de la membrana, dejando un concentrado de gotitas de aceite emulsificadas y partículas suspendidas. En el caso de la filtración ordinaria, el filtro se obstruye, ya que las partículas son mucho mayores que los poros y no penetran en la estructura de la membrana. Los caudales de permeado de 60 a 120 L/m²h se obtienen con calidades de permeado de 30 a 400 mg/L de aceite, sólo se alcanza un 97% de reducción del aceite emulsionado y solamente después de

tratamientos de separación tal como coagulación química, lodos activados, filtración y adsorción en carbón (Mallevialle y colaboradores, 1998).

2.5.1.- Estudios realizados con membranas de micro y ultrafiltración

Janknecht y colaboradores (2004), utilizaron membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) para el tratamiento de emulsión de aceite de fluidos de corte industrial. El desarrollo de 14 membranas diferentes con tamaños del poro en el intervalo de 1 a 800 nm, representando 8 materiales diferentes (polisulfona, fluorpolímero, celulosa, poliacrilonitrilo, acrílico, polipropileno, poliamida, nylon) y de hidrofobicidad variada. Las membranas permearon entre 1.6 y 939.0 L/(m² h bar), con diferentes muestras probadas, así como los rechazos de aceite entre 3.42% y 99.99%. El flujo que se maneja fue de 3 L/min. Las membranas que no presentaron buenos resultados de filtración, fueron las membranas WC02 de material no reportado fabricada por Osmonics®, Nylon de Plastok® y la RH02 de acrílico fabricada por Osmonics®, se obtuvieron rechazos en el orden de 3.42 a 33.95%. El resto de las membranas probadas presentaron rechazos mayores de 99%.

Chang y colaboradores (2001), emplearon una planta piloto de UF para tratar agua residual con aceite de fluido de corte, siendo ineficiente el proceso de filtración, por lo que requirió tratamiento previo con ozono, permitiendo el reuso del permeado de ultrafiltración como agua de proceso.

Benito y colaboradores (2001), optimizaron las condiciones de operación para la ultrafiltración de emulsiones de aceite sintéticas con 4 membranas orgánicas hechas de polisulfona y celulosa regenerada.

Marchese y colaboradores (2000), trataron a escala piloto agua residual de una empresa casera que contiene aceite emulsificada, usando un método de separación basado en una membrana de ultrafiltración. Las características del agua residual fueron: Demanda Química de Oxígeno (DQO) 1500 mg/L y concentración de hidrocarburos totales (HC) de 170 mg/L. El estudio piloto de flujo cruzado fue desarrollado con 2 módulos de membranas en espiral comerciales con un peso molecular límite de 35,000 Da (M2 , preparada con polisulfona) y de 2,000 Da (M1, preparada con poliamida depositada en soporte de polisulfona). La membrana M1 mostró alto rechazo, manifestandose en la reducción de la DQO e hidrocarburos que la M2. El flujo permeado de M1 y la disolución de rechazo fueron investigados en relación a la presión ($p = 100$ a 400 kPa), temperatura (20 a 35 °C) y la velocidad del flujo de alimentación (2 a 5 m³/h). Las pruebas experimentales a escala piloto mostraron que la membrana M1 de ultrafiltración es efectiva para remover el aceite emulsionado. La reducción de la DQO fue del 91.2% y de HC 99.7%, con un flujo de permeado de 20 L/(h m²) a una $P = 400$ kPa y 35 °C. Mientras que la membrana M2 presentó una reducción de 18% en la DQO y un 25% en los HC.

Nasal y Wiesner (1996), realizaron estudios del efecto de la presión y tamaño de poro de la microfiltración de emulsiones aceite en agua. Se emplearon

membranas tubulares de cerámica (óxido de aluminio y de óxido de zirconio soportada en alúmina) (Membralox, US Filter, Rockford, III) con diámetros nominales de 0.05, 0.2, 0.5 y 0.8 micras. El elemento tubular tiene un diámetro interno de 0.65 cm. Se corroboró que la resistencia de la membrana se incrementa con la disminución del tamaño del poro. También se demostró que al aumentar la presión transmembrana se incrementa el porcentaje de aceite permeado, pero resulta más acumulación de aceite en la superficie, decreciendo el tamaño de poro de las membranas, por ensuciamiento.

Daiminger y colaboradores (1995), emplearon membranas de microfiltración de politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y Nitrato de celulosa (NC).; de tamaño de poro de 5, 1, 0.22 y 3 micras respectivamente, producidas por Sartorius® y Millipore®, obteniendo separaciones de 80 a 90% de emulsiones de isodecano (WBC-15, Biesterfeld, Germany) al 2.5%, estabilizada con bis(2-etilhexil)-fosfato (DEPA). Emplearon flujos de 10 a 190 L/h. Se observó que ni el grosor de las membranas ni el cambio de presión estática aplicada al módulo (1×10^5 a 5×10^5 Pa), influyeron en la eficiencia de separación. Pero si influyó el área efectiva de la membrana que fue entre 12.57 a 2.27 cm².

Una de las causas que provoca el bloqueo de la membrana en este tipo de procesos es la deformación de las gotas de aceite y la presión a través de la membrana, relativa al tamaño del poro y a la distribución del tamaño de las gotas de aceite en el agua de alimentación. Nasal y Wiesner (1996), examinaron el

efecto de la presión a través de la membrana en el rechazo de gotas de aceite emulsificadas, empleando una membrana de cerámica. Inicialmente, una gota de aceite que no toca la membrana, puede pasar a través del poro de menor tamaño solo si la presión aplicada es suficientemente grande para deformar la gota y vencer la tensión superficial existente en los poros de la membrana. La acumulación de gotas de aceite en la superficie de la membrana es uno de los factores que incrementa la importancia de la concentración-polarización (acumulación de moléculas de soluto en la superficie de la membrana). Cuanto mayor sea la presión a través de la membrana, se incrementará el paso de aceite a través de la misma, al igual que el flujo de gotas hacia la superficie de la membrana. La concentración por polarización es la razón por la cual el flujo de agua contaminada es menor que el flujo de agua limpia (Espinoza-Gómez, 2001).

Belkacem y colaboradores (1995), estudiaron la aplicación de membranas de ultrafiltración (Amicon cell Membrana IRIS 3042) en aguas residuales de fluidos de corte. Estos estudios arrojaron que el flujo del permeado se incrementa significativamente al adicionar a la emulsión de alimentación una sal reactiva (CaCl_2) a muy bajas concentraciones (<400 mg/L). Se observó que el incremento del flujo es independiente de la concentración de CaCl_2 agregado. La aplicación de una disolución limpiadora micelar específica (22% surfactante: Synacto 247 ELF, cosurfactante, anticorrosivo, bactericida, antiespumante, etc.) a la membrana ensuciada le restaura de sus propiedades de permeabilidad y propiedades hidrofílicas.

Xianguo y colaboradores (2002), efectuaron un estudio del comportamiento de la ultrafiltración para emulsiones de fluidos de corte de metales. Los efectos fueron investigados en tres membranas; dos de PES: Polietersulfona y una de PVDF: fluoruro de polivilideno. Los factores considerados en el trabajo de Xianguo son: concentración de alimentación de aceite, presión transmembrana, temperatura y otros parámetros de proceso en el flujo permeado, el rechazo de aceite y la DQO en el permeado, experimento llevado a cabo a escala laboratorio. Se analizó el ensuciamiento de la membrana y la recuperación de la permeabilidad. Se encontró un modelo empírico de ensuciamiento de las membranas que fue discutido y probado experimentalmente. Las membranas de PES, fabricadas por Hoechst Company y Hungara, resultaron eficientes para remover el aceite (99.99%). Al efectuar los lavados con dos disoluciones, una de dodecil sulfato de sodio/pentano/agua y otra de ácido-gasolina-álcali; se logró una eficiencia de recuperación de la membranas de 96.3% y 97.2%, respectivamente; para la membrana PVDF (FP 055A).

Los estudios realizados por Xianguo y colaboradores (2002) tuvieron por conclusión:

- Qué al incrementar la presión transmembrana se puede mejorar el flujo del permeado, sin embargo cada membrana tiene una presión crítica.
- Se pueden recuperar las membranas por ensuciamiento utilizando una disolución micelar.

- El modelo empírico de ensuciamiento de las membranas puede tener una amplia aplicación, ya que fue basado en las propiedades de las membranas, sistemas de aplicación y el efecto de los parámetros de operación. Esto refleja no solamente el efecto de ensuciamiento de la membrana causado por el flujo natural, sino por los parámetros de operación.

Brian y colaboradores (1997), efectuaron el tratamiento de residuos aceitosos usando membranas de ultrafiltración en un disco rotatorio de alta velocidad. Este tipo de dispositivos generan la turbulencia requerida para minimizar la concentración de polarización y la declinación del flujo. Este tipo de sistemas fue efectivo en concentraciones de aceite del orden del 5%. La turbulencia generada por la presión/recirculación de alimentación por rotación fue la primera razón para mejorar el desempeño en comparación con los sistemas convencionales de UF. La temperatura y la velocidad de rotación fueron dos factores que influyeron en el flujo permeado. El flujo se incrementó en un 45% cuando la temperatura se incrementó de 43 a 60 °C; debido a la disminución en la viscosidad del residuo. La velocidad del flujo-velocidad de rotación fue relacionada por $J = f(w)^{0.90}$. La membrana de cerámica fue superior a la membrana polimérica en relación al flujo permeado, calidad de limpiado y durabilidad.

Viadero y colaboradores (1999) estudiaron la relación entre el flujo permeado, la presión transmembrana, la velocidad de rotación y la concentración

de alimentación en un sistema rotatorio de ultrafiltración de un fluido sintético de metal mecánica. Las interacciones entre el flujo permeado y los parámetros de operación fueron descritos usando la resistencia en serie (modelo RIS) como un modelo de aproximación del flujo permeado (tasa de flujo permeado/área de membrana).

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_f + R_p} \quad (1)$$

Donde:

ΔP = Promedio de la presión transmembrana.

R_m = Resistencia intrínseca de la membrana (determinada usando agua pura en la solución de alimentación).

R_f = Resistencia debido al ensuciamiento de la membrana (causada por adsorción del soluto en la superficie de la membrana o taponamiento del poro).

R_p = Resistencia debido a la concentración por polarización (capa).

Se realizaron dieciocho experimentos discretos con el fluido metal mecánico combinando concentración y velocidad de rotación de la membrana al aplicar presiones de 103 a 517 kPa (15 a 75 PSI). La resistencia por ensuciamiento (R_f), fue solo del 12% del total de la resistencia de la membrana (R_m), se determinó que R_f y R_m fueron independientes de la concentración de la alimentación y velocidad de rotación de la membrana. La resistencia debido a la polarización (R_p), fue la velocidad predominante para controlar la resistencia en el disco rotatorio de alta velocidad de ultrafiltración del fluido sintético de

metalmecánica; sin embargo las rotaciones de las membranas indujeron a una turbulencia hidráulica que fue efectiva para minimizar R_p por reducción de moléculas de soluto en la superficie de la membrana.

2.6.- Principios de rechazo en los procesos de operación de membranas

La eficiencia de las membranas está determinada por su selectividad y el flujo a través de la membrana (velocidad de permeado: volumen que fluye a través de la membrana por unidad de área y tiempo) (Mallevalle y colaboradores, 1998).

2.6.1.- Selectividad y rechazo

La selectividad puede definirse como la habilidad de la membrana para hacer la separación deseada. Se expresa en términos de retención del soluto (R) o factor de separación (α). La retención o rechazo, R está dada por (Espinoza-Gómez, 2001):

$$R = \frac{C_o - C_p}{C_o} = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (2)$$

Donde:

C_o = Concentración del soluto en la mezcla de entrada o en el rechazo (alimentación).

C_p = Concentración del soluto en el permeado (el filtrado).

Normalmente interesa que R sea lo más cercana a la unidad (R = 1 implica que no ha pasado nada de soluto a través de la membrana, R = 0 implica que la membrana no ha retenido el soluto).

Aunque esta es la definición de rechazo usada más comúnmente, podemos considerar una medida global alternativa de rechazo, basada en la fracción R_{masa} , de la masa de un material específico entrando en un sistema de membrana que no la atraviesa. Puede deducirse la siguiente expresión para el rechazo de masa:

$$R_{masa} = 1 - \left(\frac{C_p}{C_o} \right) r \quad (3)$$

Donde:

r = recuperación del sistema de membrana (volumen de permeado producido por volumen de agua introducida).

Estas expresiones para el rechazo global pueden dar diferentes valores en función del tiempo. Las concentraciones en la alimentación son a menudo variables. Las concentraciones en el permeado pueden cambiar a la vez que las concentraciones de alimentación, transporte la masa, condición de la membrana u otros factores variables con el tiempo.

2.6.2.- Eficiencia en la separación

El porcentaje de separación se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \left(1 - \frac{\text{Concentracion en el permeado}}{\text{Concentracion en la entrada}} \right) \times 100 \quad (4)$$

2.7.- Modelos que predicen la permeación del flujo en membranas

2.7.1.- Modelo Hagen-Poiseuille

Este modelo se puede utilizar para predecir el flujo permeado; relacionando el flujo, la presión transmembrana, concentración de alimentación y la velocidad del flujo cruzado. Este modelo es útil para agua limpia y disoluciones de alimentación de bajas concentraciones y presiones (Brian y colaboradores, 1997).

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8 \eta \Delta X} \quad (5)$$

Donde:

J = Flujo permeado (volumen/área tiempo)

ε = Porosidad de la membrana

r = Radio medio del poro

ΔP = Presión transmembrana

η = Viscosidad del fluido que se esta permeando

ΔX = Grosor de la membrana

2.7.2.- Modelo teórico de la película

Lipp y colaboradores (1988) utilizaron el modelo teórico de la película (basado en las consideraciones de transferencia de masa) para predecir el flujo limitante.

$$J = k_s \ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right) = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right) \quad (6)$$

Donde:

k_s = Coeficiente de transferencia de masa, $k_s = \frac{D}{\delta}$

C_b = Concentración del soluto en la disolución concentrada

C_m = Concentración del soluto en la superficie de la membrana

δ = Grosor de la capa de concentración de polarización.

D = Coeficiente de difusión del soluto.

Conforme se incrementa el tiempo operación de las membranas, aumenta la presión y concentración del soluto. Al formarse una capa en la superficie de la membrana, J decrece exponencialmente con C_b y C_m incrementa con el incremento de C_b .

El modelo teórico de la película predice que el flujo es dependiente de la concentración del soluto en la superficie de la membrana y el coeficiente de transferencia de masa, pero independiente de la presión. Al incrementar la presión, momentáneamente incrementa el flujo, pero el grosor de la capa también incrementará. El flujo puede aumentar al incrementarse el coeficiente de transferencia de masa (k_s), decrece δ por incremento en la turbulencia en la

superficie de la membrana e incrementa D por incremento en la temperatura de operación. Estas son dos formas de incrementar el coeficiente de transferencia de masa.

2.7.3.- Modelo Cheryan

Cheryan reportó en 1986 el siguiente modelo (Brian y colaboradores, 1997; Viadero y colaboradores, 1999):

$$J = \frac{AR^\alpha S^\beta D}{d_h} \ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right) \quad (7)$$

Donde:

d_h = Diámetro hidráulico

R = Número de Reynold

S = Número de Smith

C_b = Concentración del soluto en la disolución concentrada

C_m = Concentración del soluto en la superficie de la membrana

D = Coeficiente de difusión del soluto.

Para flujo turbulento $R > 4,000$, $A = 0.023$, $\alpha = 0.8$ y $\beta = 0.33$.

La ecuación de Stokes-Einstein, modificada por Wilkes, se puede utilizar para estimar el incremento de la difusividad con la temperatura:

$$\frac{D_1 \eta_1}{T_1} = \frac{D_2 \eta_2}{T_2} \quad (8)$$

Donde:

T = Temperatura absoluta.

2.7.4.- Modelo RIS (Resistencia en Serie)

El modelo RIS es un modelo que aproxima el flujo permeado. La capa de partículas en la superficie de la membrana es considerada como barrera física para el flujo permeado (Viadero y colaboradores, 1999):

$$J = \frac{\Delta P}{R} = \frac{\Delta P}{R_m + R_f + R_p} = \frac{\Delta P}{R'_m + \Phi \Delta P} \quad (9)$$

Donde:

J = Flujo permeado (tasa de flujo permeado/área de membrana).

ΔP = Promedio de la presión transmembrana.

R = Resistencia total al flujo, en ultrafiltración esta compuesta por 3 resistencias individuales ($R_m + R_f + R_p$).

R_m = Resistencia intrínseca de la membrana (determinada usando agua pura en la solución de alimentación).

R_f = Resistencia debido al ensuciamiento de la membrana (causada por adsorción del soluto en la superficie de la membrana o taponamiento del poro).

R_p = Resistencia debido a la concentración por polarización (capa).
[$R_p = \Phi \Delta P$].

R'_m = Resistencia debido a la forma de la membrana ($R'_m = R_m + R_f$).

Φ = Índice de resistencia, es una función de las propiedades de transferencia de masas, por ej. Viscosidad y turbulencia hidráulica. Φ , se puede reducir por decremento de la concentración de alimentación o incremento de la turbulencia hidráulica.

2.7.5.- Modelo empleando la Ley de Darcy modificada

El caudal (J) de agua limpia es mayor que el flujo de soluto (J_s) en disolución diluida, ya que el paso de agua muy limpia a través de una membrana sin materiales depositados en su superficie o en el interior de sus poros se define por lo regular con la ley de Darcy. Esta ecuación puede modificarse para tener en cuenta la reducción en la presión transmembrana neta (PTM_{neta}) debido a los efectos de la presión osmótica de la disolución (Mallevalle y colaboradores, 1998):

$$J = \frac{(\Delta P - \sigma_k \Delta \pi)}{\mu R_m} \quad (10)$$

Donde:

ΔP = Caída de presión a través de la membrana (presión transmembrana, PTM).

σ_k = Constante empírica.

$\Delta \pi$ = Cambio de presión osmótica a través de la membrana (para agua limpia $\Delta \pi = 0$).

μ = Viscosidad absoluta del agua.

R_m = Resistencia hidráulica de la membrana limpia en unidades longitud inversa (tabla 3).

Tabla 3. Valores aproximados de R_m y PTM, para procesos de membrana impulsados por presión.

PROCESO DE MEMBRANA	R_m (m^{-1})	PTM, kPa
Ósmosis Inversa	10^{10}	800 - 8000
Nanofiltración	10^8	350 - 700
Ultrafiltración	10^7	50 - 700
Microfiltración	10^6	30 - 300

El cambio de presión osmótica a través de la membrana, $\Delta\pi$, se debe al rechazo de materiales por la membrana y es, en primera aproximación, inversamente proporcional al peso molecular de las especies rechazadas. La presión osmótica de las especies macromoleculares y coloidales es normalmente muy pequeña. Dado que éstas son las únicas rechazadas en un grado significativo por las membranas de UF y MF, la corrección por presión osmótica puede ser despreciable para estas membranas.

2.7.6.- Modelo modificado de Poiseuille

Si la mayor parte del permeado pasa por advección a través de una red de poros capilares de la membrana, como en UF y MF, el caudal de permeado a través de la membrana limpia puede modelizarse como un flujo de Poiseuille a través de un gran número de estos poros en paralelo. Para tal permeado a través de las membranas de UF y MF, el caudal a través de una membrana, caracterizada por un radio de poro, r_{poro} , se describe como (Mallevalle y colaboradores, 1998):

$$J = \frac{f r_{\text{poro}}^2 \Delta P}{8 \mu \theta \delta_m} \quad (11)$$

Donde:

f = Fracción del área del poro abierta sobre la superficie de la membrana.

r_{poro} = Radio medio del poro

ΔP = Caída de presión a través de la membrana

μ = Viscosidad absoluta del agua

θ = Factor de tortuosidad del poro

δ_m = Espesor efectivo de la membrana.

Esta ecuación relaciona el aumento en el caudal de permeado con el espesor decreciente de la membrana. Ésta ha sido la principal consideración para el desarrollo de las membranas asimétricas con membranas peculiares finas. También predice que el caudal de permeado debería incrementarse proporcionalmente con el incremento de presión. La presencia de materiales disueltos y coloidales en el agua pueden producir desviaciones de este comportamiento lineal del flujo permeado en la ΔP , debido a la acumulación de materiales sobre la membrana.

Una membrana con un radio efectivo de poro mayor (o peso molecular límite) debería tener un caudal de permeado mayor. De este modo se espera que las membranas de MF tengan un mayor caudal de permeado que las de UF, las membranas de UF tendrían un caudal de permeado mayor que las membranas de NF, y así sucesivamente. Sin embargo, las reducciones en el caudal de permeado en paralelo con el tamaño decreciente del poro son mitigables parcialmente por el hecho que la fracción de poro abierto (f) tiende a incrementarse y el espesor de la membrana (δ_m) tiende a disminuir con la disminución del radio de poro (r_{poro}).

La presencia de materiales disueltos o coloidales y el tamaño efectivo del poro de la membrana puede variar con el tiempo, debido a la adsorción de

materiales en las paredes del poro, lo que lleva a una constricción del mismo. Las partículas también pueden bloquear la entrada a los poros.

2.7.7.- Modelo Xianguo de ensuciamiento de membrana

Xianguo y colaboradores (2002) efectuaron un estudio del comportamiento de la ultrafiltración para emulsiones de fluidos de corte de metales. Los efectos fueron investigados en membranas de materiales poliméricos diferentes (dos de PES y una de PVDF), la concentración de alimentación de aceite, presión transmembrana, temperatura y otros parámetros de proceso en el flujo permeado, el rechazo de aceite y la DQO en el permeado a escala laboratorio. Se analizó el ensuciamiento de la membrana y la recuperación de la permeabilidad. Se encontró un modelo empírico de ensuciamiento de las membranas que fue discutido y probado experimentalmente. El modelo empírico de ensuciamiento de las membranas a que llegaron Xianguo y colaboradores (2002) de las membranas estudiadas fue:

$$j = 171.42 \left(\frac{u}{c_B} \right)^{0.5} + 0.37 \left(\frac{\Delta P}{0.0052 + 0.0078 \Delta P} \right) e^{-0.62t} \quad (12)$$

Donde:

J = Flujo de permeado.

ΔP = Presión transmembrana, 1 a 6 bar.

u = Velocidad de flujo cruzado, < 1.2 m/s

c_B = Concentración del rechazo.

t = Tiempo de operación.

Los estudios realizados por Xianguo y colaboradores (2002) llegaron a la conclusión que:

- Al incrementar la presión transmembrana se puede mejorar el flujo del permeado, sin embargo cada membrana tiene su presión crítica.
- Se pueden recuperar las membranas por ensuciamiento utilizando una disolución micelar.
- El modelo empírico de ensuciamiento de las membranas puede tener una amplia aplicación, ya que fue basado en las propiedades de las membranas, sistemas de aplicación y el efecto de los parámetros de operación. Esto refleja no solamente el efecto de ensuciamiento de la membrana causado por el flujo natural, sino por los parámetros de operación.

2.8.- Sistema rotatorio de membranas

El sistema rotatorio de membranas se emplea para mejorar la velocidad del flujo por problemas de ensuciamiento. El sistema rotatorio de membranas utiliza una serie de planos, rodeado de discos de membranas y soportado en un mango rotatorio soportado en un cilindro (figura 4) (Viadero y colaboradores, 1999; Espinoza-Gómez, 2001).

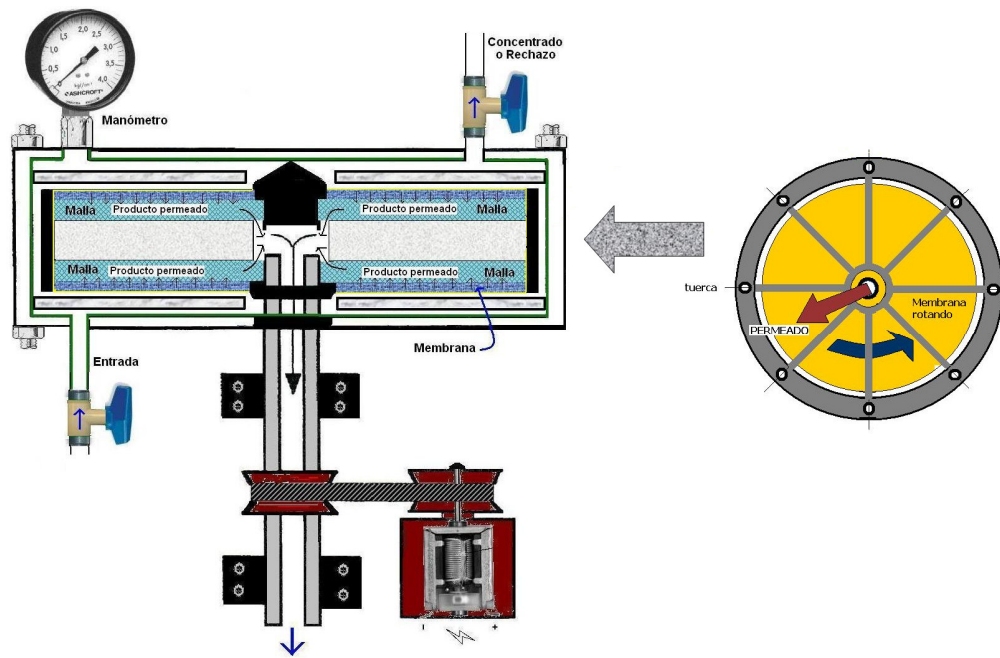


Figura 4. Soporte y sistema rotatorio de membranas.

En este tipo de módulos rotatorios entra el fluido con presión y se distribuye por flujo cruzado en la superficie de la membrana por acción hidráulica. El permeado es forzado a través de la membrana bajo presión, es colectado a través de los poros y descargado. La turbulencia en el sistema rotatorio es inducida por rotación de la membrana; así la bomba es solamente requerida para proporcionar presión y recirculación del fluido. Para generar turbulencia en la superficie de la membrana, ésta cuenta con unas placas en ambos lados del disco donde se soporta. Así, es posible tratar altas concentraciones de residuo usando un sistema rotatorio de membranas, porque

el proceso limpia efectivamente por efecto de la presión y recirculación. Se puede tratar fluido con 5 a 65% de aceite en agua.

En el sistema rotatorio de membrana, la turbulencia hidráulica es producida por la rotación de la superficie de la membrana y es caracterizada por el número de Reynolds; radial, Re_r :

$$Re_r = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad (13)$$

Donde:

ω = Velocidad rotacional de la membrana

r = Radio de la membrana

ν = Viscosidad cinemática de la solución de alimentación.

En el sistema rotatorio de membrana, el permeado es conducido hacia la membrana por la fuerza centrífuga y la presión lo fuerza para que traspase la membrana. Una malla porosa de algodón está entre la membrana y el disco, actuando como canal para conducir el flujo del permeado.

Por lo que un decremento neto de presión transmembrana es determinado por la distribución no uniforme de la descompresión del permeado, P_b :

$$P_b = \frac{\rho(\omega r)^2}{2} \quad (14)$$

Donde:

ρ = Densidad de la solución de alimentación.

Así, el promedio de la descompresión del permeado, $p_{b(avg)}$, ocurre con el giro del radio por rotación de la membrana en el disco:

$$P_{b(avg)} = \frac{\rho(\omega I)^2}{2} \quad (15)$$

Donde:

I = Es el radio de giro por la rotación plana de un anillo (figura 5).

$$I = \sqrt{\frac{r_i^2 + r_o^2}{2}} \quad (16)$$

Donde:

r_i = Radio interno de la membrana

r_o = Radio externo de la membrana

El promedio de la presión transmembrana, ΔP , es la diferencia entre la presión aplicada, P_i , y el promedio de la descompresión promedio del permeado:

$$\Delta P = P_i - P_{b(avg)} \quad (17)$$

En el sistema rotatorio de membranas, es importante mantener los parámetros de operación (P_i y la velocidad de rotación de la membrana) para asegurar que la presión aplicada es siempre mayor que la máxima descompresión del permeado, $p_{b(avg)}$ el cual ocurre al r_o . Si la presión aplicada es menor que $P_{b(max)}$, la fuerza neta y dirección del flujo permeado retornará y la membrana puede romperse.

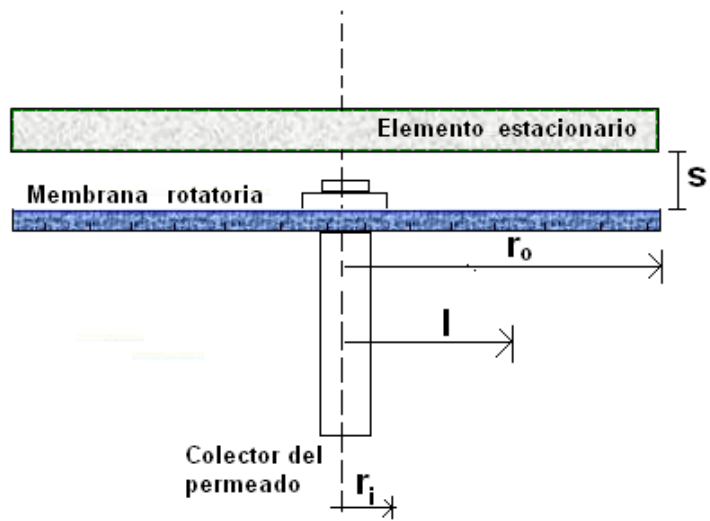


Figura 5. Esquema de un sistema de ultrafiltración rotatorio de alta velocidad (Viadero y colaboradores, 1999).

3.- METODOLOGIA

3.- METODOLOGIA

3.1.- Material utilizado en la modelación

En el desarrollo metodológico para la modelación se utilizaron tres programas computacionales; uno de ellos fue Microsoft Office Excel®, 2003 que se empleó para obtener las curvas características, tendencia, expresión matemática del comportamiento de los datos graficados en una dirección y los modelos matemáticos del comportamiento de los datos analizados y la correlación de los datos. Con este programa, las ecuaciones que se obtienen del comportamiento de los datos graficados son:

$$\text{a) Lineal: } y = Bx + A \quad (18)$$

$$\text{b) Logarítmica: } y = B \ln x + A \quad (19)$$

$$\text{c) Polinómica orden 2: } y = Ax^2 + Bx + C \quad (20)$$

$$\text{d) Polinómica orden 3: } y = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D \quad (21)$$

$$\text{e) Polinómica orden 4: } y = Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + E \quad (22)$$

$$\text{f) Polinómica orden 5: } y = Ax^5 + Bx^4 + Cx^3 + Dx^2 + Ex + F \quad (23)$$

$$\text{g) Exponencial: } y = Ae^{Bx} \quad (24)$$

El Surfer® 8 para Windows, que emplea un método Gridding para producir un mapa simple, realiza un cálculo de traslape de mallas, selecciona el nodo para usar con el valor promedio. Usa el nodo de una malla existente o remuestrea a una malla diferente usando una interpolación bilineal, cúbica o lo más cercano al método de muestreo. El método Gridding en Surfer 8, permite

producir un contorno preciso, superficies, mallas, imágenes y mapas de relieves de datos XYZ. Los datos pueden estar dispersos al azar sobre un área, el método Gridding los interpola en una malla. Básicamente se empleó para producir las curvas del comportamiento de los datos (figura 6). El SigmaStat® versión 2.01, se empleó para el análisis estadístico de los datos.

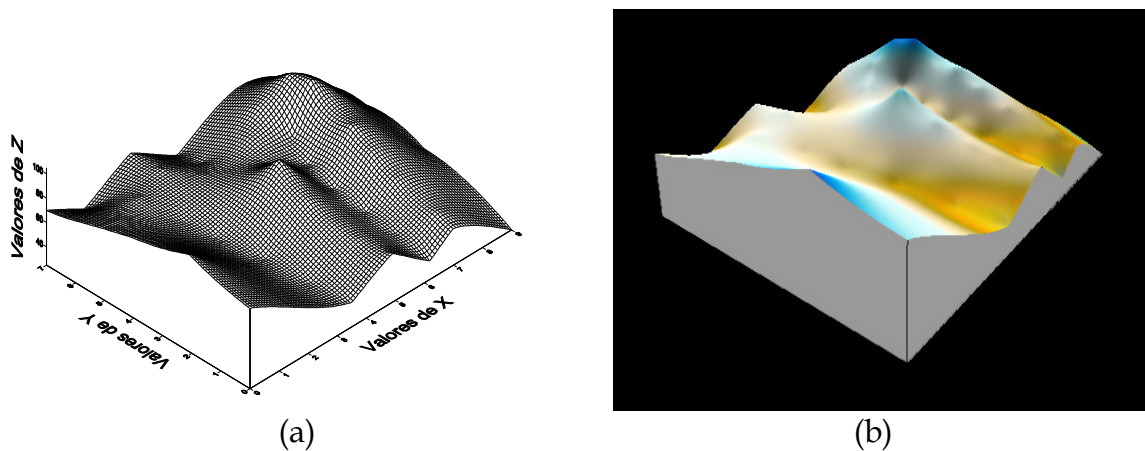


Figura 6. Ejemplo de gráfica obtenida con el paquete computacional Surfer 8; (a) Gráfica en forma de malla, (b) Gráfica con contorno.

3.2- Datos utilizados en la modelación de las membranas

El presente trabajo es continuación de la investigación realizada por Espinoza-Gómez (2001), que se desarrolló en el Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana. Los datos de seis membranas de UF, de las cuales tres tenían carga negativa y tres con carácter neutro. Los productos de esa investigación se analizan aquí y se obtienen los modelos que explican el comportamiento de la velocidad de flujo y eficiencia de retención de aceite.

3.3.- Propiedades de las membranas utilizadas y sistema de membranas rotatorio

3.3.1.- Membranas con carga superficial negativa

Estas membranas fueron etiquetadas con la serie HE, son membranas de ultrafiltración altamente hidrofílicas con carga superficial negativa. Estas membranas están compuestas de una mezcla de copolímero de acrilonitrilo-acetato de vinilo (CP-16), que posee caracter neutro, y copolímero acrilonitrilo-acetato de vinilo-p-fenilsulfonato de sodio metil éter vinílico (CP-24). Esta mezcla polimérica permite que la membrana tenga una alta hidrofiliidad y carga negativa en su superficie (figura 7).

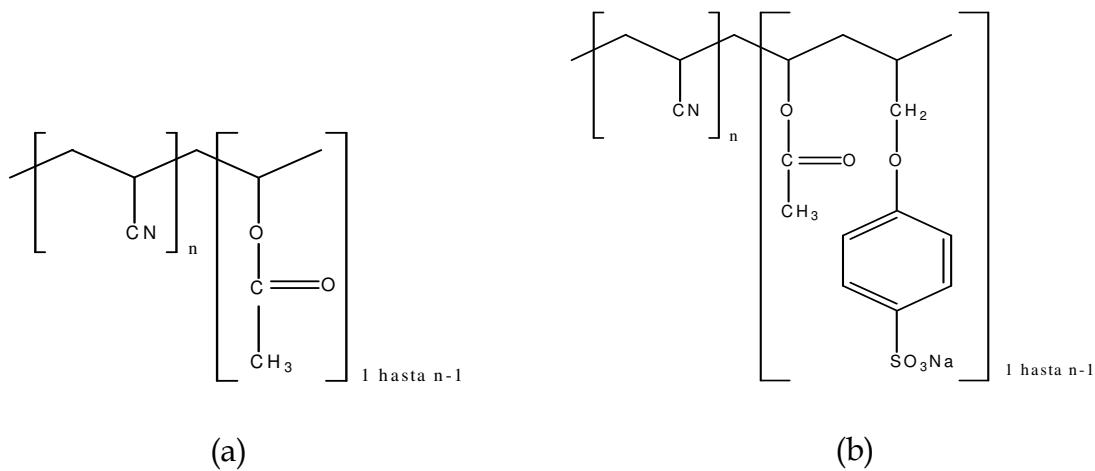


Figura 7. Copolímeros utilizados para preparar las membranas de ultrafiltración con carga negativa, serie HE; (a) **CP-16**: hidrofílico neutro, (b) **CP-24**: hidrofílico con carga negativa.

3.3.2.- Membranas con caracter neutro en su superficie

Estas membranas fueron etiquetadas como con la serie HL. Están compuestas de una mezcla de polímero de polisulfona (PS) (carácter hidrofóbico) con otro polímero con características hidrofílicas, como la polivinilpirrolidona (PVP). (figura 8).

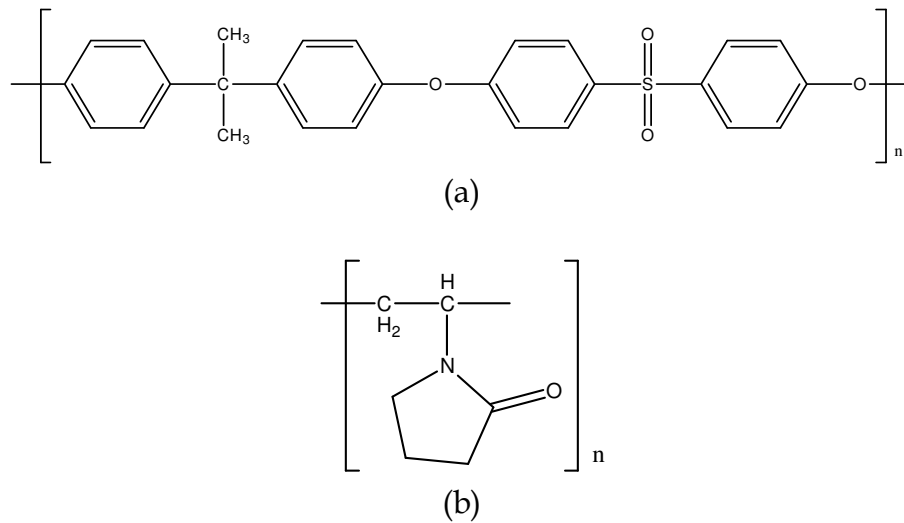


Figura 8. Polímeros utilizados para preparar las membranas de UF sin carga, serie HL; (a) PS, polímero hidrofóbico con alta estabilidad química y mecánica, (b) PVP, polímero hidrofílico.

3.3.3.- Composición y características de las membranas

Las membranas que se emplearon para la adquisición de datos presentan las características indicadas en la tabla 4.

3.4.- Disoluciones de aceite que se utilizaron en las mediciones

La concentración de las disoluciones empleadas fueron de 1000 mg/L de aceite soluble ELFSOLG-A (Fabricado por Elf de México). El volumen tratado fue

de 55 L, operado en modo de recirculación durante el tiempo necesario para lograr la mayor recuperación de agua a partir de la disolución.

Tabla 4. Características de las membranas utilizadas.

Composición/característica	Membranas			Membranas		
	HL7	HL8	HL9	HE7	HE8	HE9
PS, %	22	20	18	--	--	--
PVP, %	0	2	4	--	--	--
LiBr, %	4	4	4	4	4	4
NMP, %	74	74	74	78	78	78
CP16 (copolímero neutro), %	--	--	--	18	9	0
CP24 (copolímero negativo), %	--	--	--	0	9	18
Grosor, micras	152	152	127	114	152	165
Carácter, carga superficial	neutra			neutra	negativa	
Valor A, kg/(Pam ² s)* X 10 ⁹	242	314	483	94	114	121
Contenido de agua, %	74.7	77.6	80.2	56.7	49.7	45.3
Peso molecular límite (MWCO)**, kD	70 < MWCO < 162			70 < MWCO < 162		
Rugosidad (MFA***), nm	37	29.09	15	7.5	6.281	5.5
Densidad de carga superficial, meq/m ²	--	--	--	0	1.8	3.5

*Valor A: Se define como los gramos de permeado que pasa a través de la membrana por unidad de área durante 1 seg a una presión de filtración de 1 atm.

** MWCO: Peso molecular límite proporciona un promedio del peso molecular de un soluto hipotético que la membrana puede filtrar.

***MFA: Microscopia de Fuerza Atómica.

3.5.- Adquisición de datos

3.5.1.- Velocidad de permeado o flujo

La velocidad de permeado que obtuvo Espinoza (2001), en sus mediciones, se determinó tomando secciones de membrana de 3 x 8 cm² (área de filtración 22.12 cm²). Las colocó en una celda como se indica en la figura 9. Las condiciones de operación de las membranas fueron: temperatura de operación 25 °C y presión aplicada, 275.65 kPa (40 PSI). Colectó muestras después de 15 seg de operación. A partir del volumen recolectado, calculó los mL/min.

Posteriormente, dividió entre el área de filtración y realizó la conversión en unidades de $L/(m^2d)$.

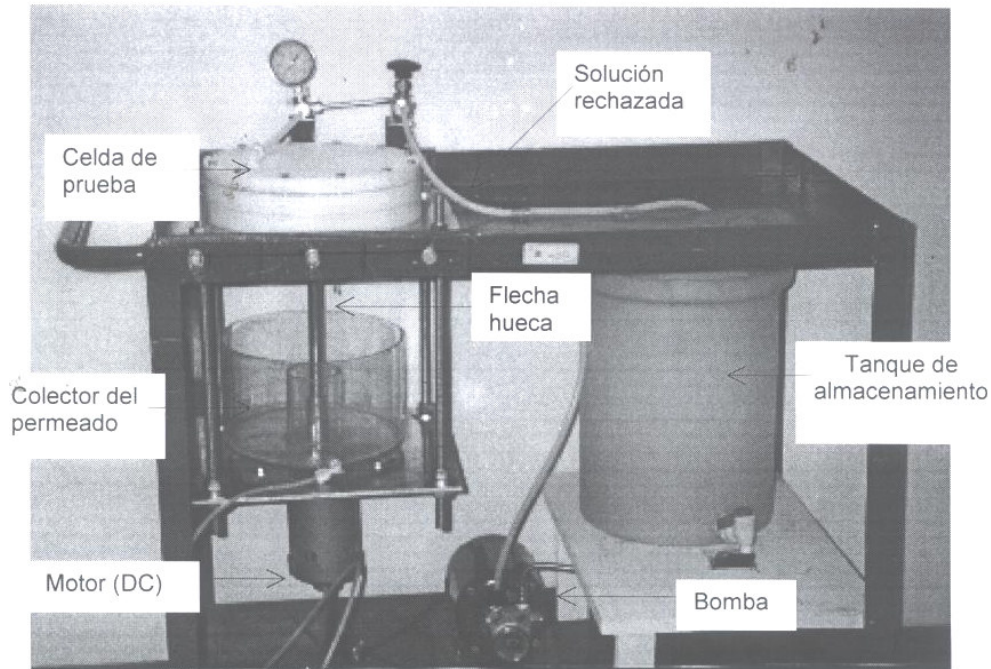


Figura 9. Celda de disco donde se soporta la membrana (Espinoza-Gómez, 2001).

3.5.2.- Cuantificación de las microemulsiones AC/AG

La metodología analítica en la determinación de aceite en las muestras acuosas que utilizó fue la ASTM D-3921-2000 (método similar a la EPA 1664-D). Ambos métodos se basan en la medición de la longitud de una banda de estiramiento C-H, que aparece en la región del infrarrojo, en el intervalo de 3200 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} , utilizando un sistema conocido como Reflectancia Horizontal Total Atenuada (HATR por sus siglas en inglés).

El método EPA 1664-D se utiliza para la determinación de material que puede ser extraído con n-Hexano y que no se absorbe en sílice (material no polar). Sin embargo, cuando no existen sustancias que puedan interferir con la determinación, la muestra puede ser analizada directamente empleando una celda adecuada. Las determinaciones se realizaron en un FTIR 1605-D, equipado con HATR de Perkin-Elmer.

Se prepararon para elaborar la curva de calibración, empleando concentraciones de 0.0, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de aceite en agua. En la preparación de los estándares, se partió de una disolución madre de 100 mg/L y se procedió a la dilución de la cantidad adecuada para preparar los demás estándares.

3.6.- Modelación

Para la modelación, se manejan los datos de cada membrana en los intervalos donde los valores se ven incrementados hasta llegar a una zona donde permanecen relativamente constantes, para obtener los modelos matemáticos del comportamiento de la velocidad de flujo y la eficiencia de remoción de las membranas. En esta etapa se consideran dos regiones en las gráficas, una donde los datos de comportan de manera lineal, exponencial o de manera constante (figuras 10 y 11).

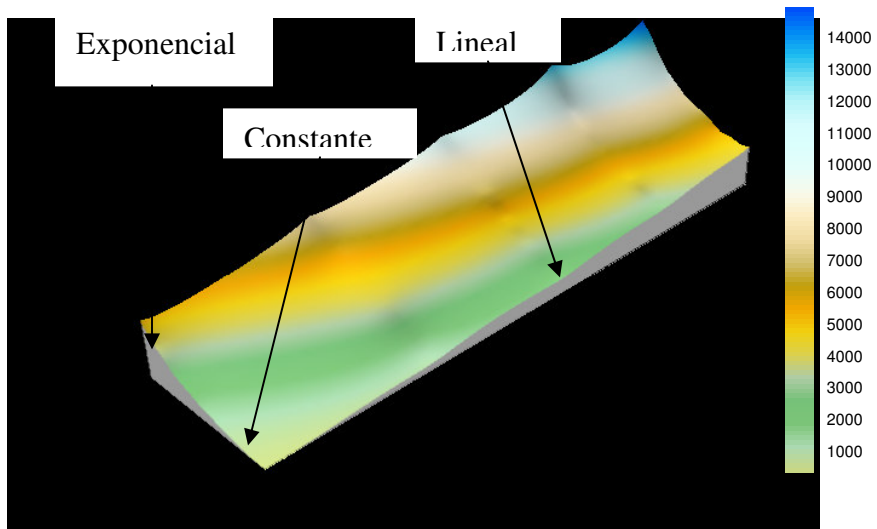


Figura 10. Datos experimentales de la velocidad del flujo de la membrana HL7.

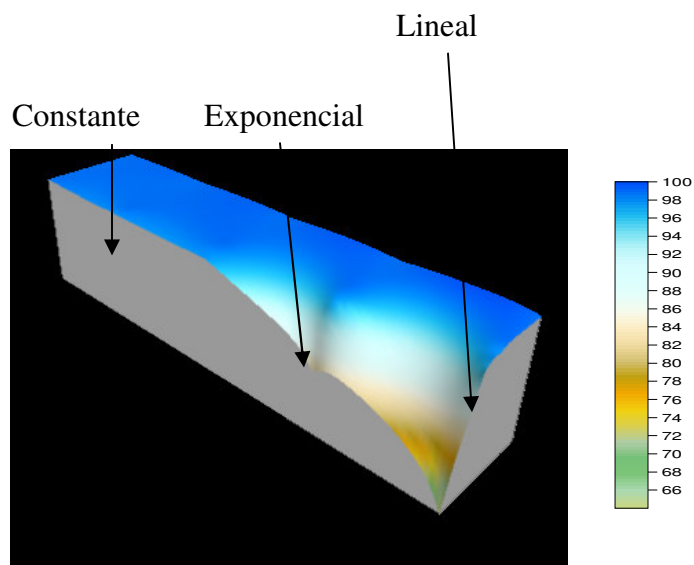


Figura 11. Datos experimentales de remoción de aceite de la membrana HE9.

Considerando el comportamiento, los datos graficados experimentalmente de velocidad de flujo y eficiencia de remoción de las membranas, se observan tres regiones: lineal, exponencial y constante, por lo que se proponen obtener modelos tales como:

$$Z = A + B X + C Y + \dots \quad (25)$$

$$Z = A + B X + e^{C Y} + \dots \quad (26)$$

$$Z = B X + A e^{C Y} + \dots \quad (27)$$

Donde:

Z = Velocidad de flujo o porcentaje de remoción de aceite (%RA).

A = Constante (ordenada, cuando X y Y tienen valor de cero).

B = Pendiente de la gráfica en la región lineal.

C = Coeficiente de la variable Y, constante o pendiente del curva en la región exponencial (positiva o negativa).

X = Variable 1 (Tiempo o velocidad de rotación).

Y = Variable 2 (Tiempo o velocidad de rotación).

En forma general, se tendrá un modelo que está en función de las dos variables: velocidad de rotación y tiempo de operación.

$$Z = f(p, T, [\text{aceite}], \omega, t) \quad (28)$$

Donde:

P = presión.

T = Temperatura.

[aceite] = Concentración de aceite.

Z = Velocidad de flujo o porcentaje de remoción de aceite (%RA).

ω = Velocidad de rotación de las membranas.

t = Tiempo de operación del sistema rotatorio de membranas.

Pero como la presión, temperatura y concentración de aceite se manejaron constantes, en el experimento, el modelo queda sólo en función de velocidad de rotación de la membrana y el tiempo de operación:

$$Z = f(\omega, t) \quad (29)$$

$$Z = A + B\omega + e^{\pm Ct} \quad (30)$$

$$A + B\omega$$

$$e^{\pm Ct}$$

Región lineal
(Z, ω)

Región exponencial
(Z, t)

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se consideran:

- El análisis de los datos para verificar el comportamiento y correlación de la velocidad de flujo y la remoción de aceite, en función de la velocidad de rotación de las membranas y el tiempo de operación.
- Un análisis estadístico: pruebas de normalidad, análisis de varianza (anova) y prueba t, para verificar si hay diferencia significativa en el funcionamiento de todas las membranas, entre las series y posteriormente dentro de las series de las membranas; finalizando con la prueba t, entre pares de membranas, contemplando condiciones similares.
- La modelación respectiva del comportamiento de los datos de las membranas estudiadas. Tanto para la velocidad de flujo como para la remoción de aceite.

4.1.- Comportamiento y tendencias de la velocidad de flujo o permeado

Los resultados experimentales de las membranas que se analizan en este trabajo, se presentan tabulados en el **anexo A** y graficados en el **anexo B**. Como se puede observar en estos anexos, ambas series de membranas (HL y HE), siguen un patrón en el decaimiento de la velocidad de flujo o velocidad de permeado, conforme transcurre el tiempo de operación del módulo rotatorio de la membrana; del mismo modo, se incrementa con la velocidad de rotación de la membrana, como se observa en la figura 12.

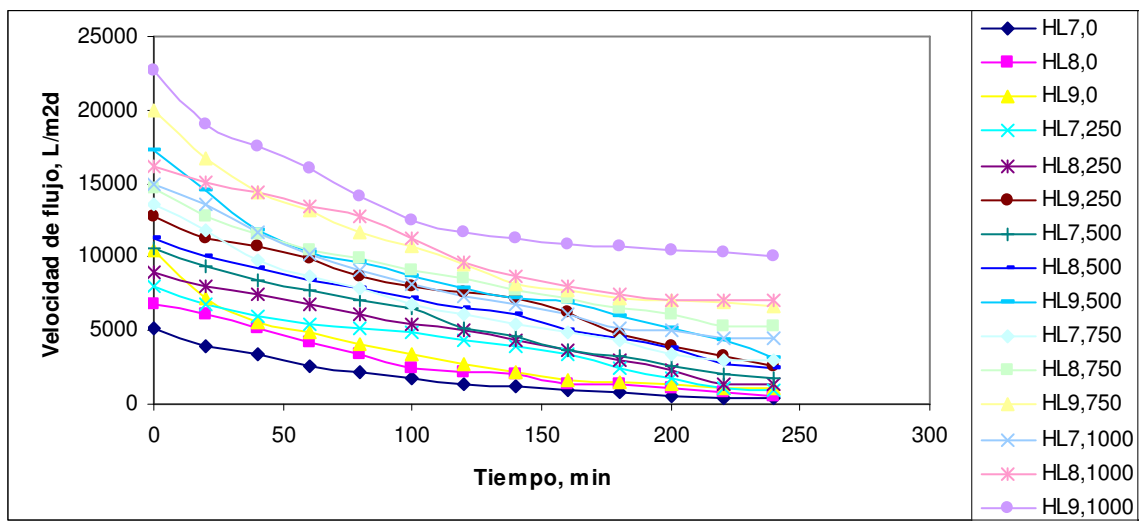


Figura 12. Comportamiento de la velocidad de flujo de las membranas serie HL, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación.

Para el caso de las membranas HL, la influencia del PVP en la composición de la membrana hace que la velocidad de permeado mejore en las membranas que poseen más PVP en su composición (mas hidrofiliidad).

Para el caso de las membranas HE, la influencia del CP24 en la composición de la membrana hace que la velocidad de permeado mejora en las membranas que poseen mas CP24 en su composición (más negativa, más hidrofiliidad), como se observa en la figura 13.

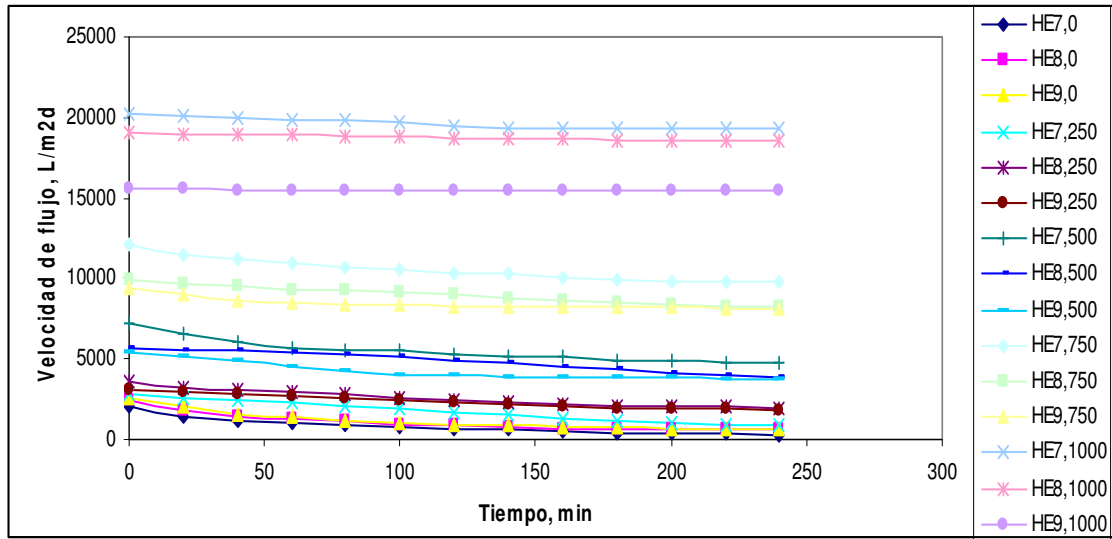


Figura 13. Comportamiento de la velocidad de flujo de las membranas serie HE, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación.

En resumen se puede observar que la velocidad de flujo es directamente proporcional con la velocidad de rotación e inversamente proporcional con el tiempo de operación del módulo rotatorio para las dos series de membranas:

$$j \propto \frac{\omega}{t} \quad (31)$$

Donde:

J = Velocidad de flujo.

ω = Velocidad de rotación de la membrana.

t = Tiempo.

4.2.- Comportamiento y tendencias de la remoción de aceite

Como se puede observar en los resultados experimentales de la figuras 12 y 13, para las membranas HL y HE respectivamente, éstas siguen un patrón de aumento en la eficiencia de remoción de aceite, conforme transcurre el tiempo de

operación del módulo rotatorio de la membrana; del mismo modo se incrementa con el aumento de la velocidad de rotación de la membrana.

La influencia del PVP en la composición de las membranas HL hace que la eficiencia de remoción se mejore en las membranas que poseen más PVP en su composición (más hidrofiliicidad), como se observa en la figura 14.

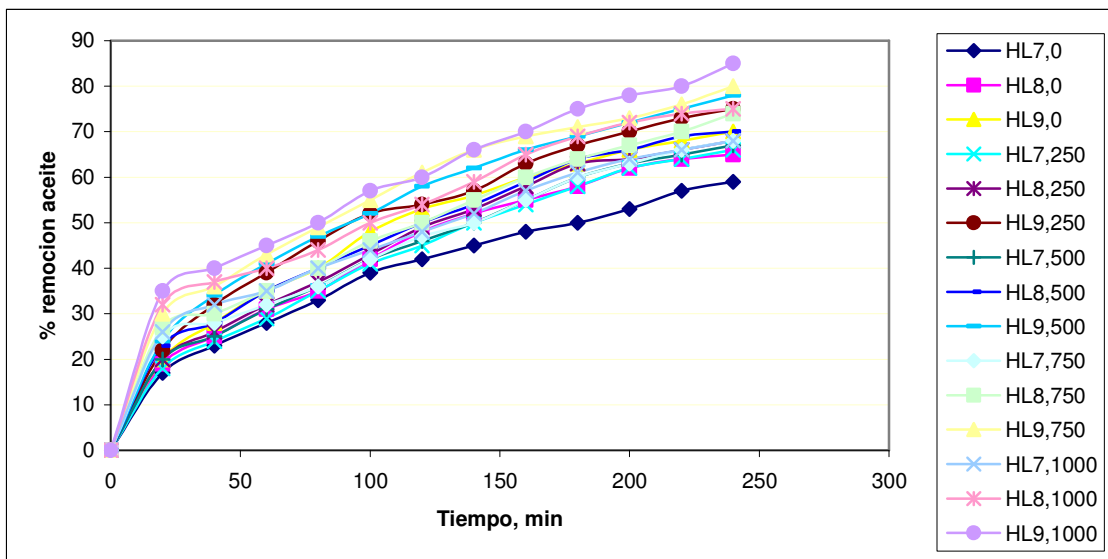


Figura 14. Comportamiento en la remoción de aceite de las membranas serie HL, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación.

Con respecto a las membranas de la serie HE, éstas siguen un patrón de aumento en la eficiencia de remoción de aceite, conforme transcurre el tiempo de operación del módulo rotatorio de la membrana; del mismo modo, la eficiencia se incrementa con la velocidad de rotación de la membrana.

La influencia del CP24 en la composición de las membranas HE, hace que la eficiencia de remoción se mejore en las membranas que poseen mas CP24 en su composición (mas negativa e hidrofílica), como se observa en la figura 15.

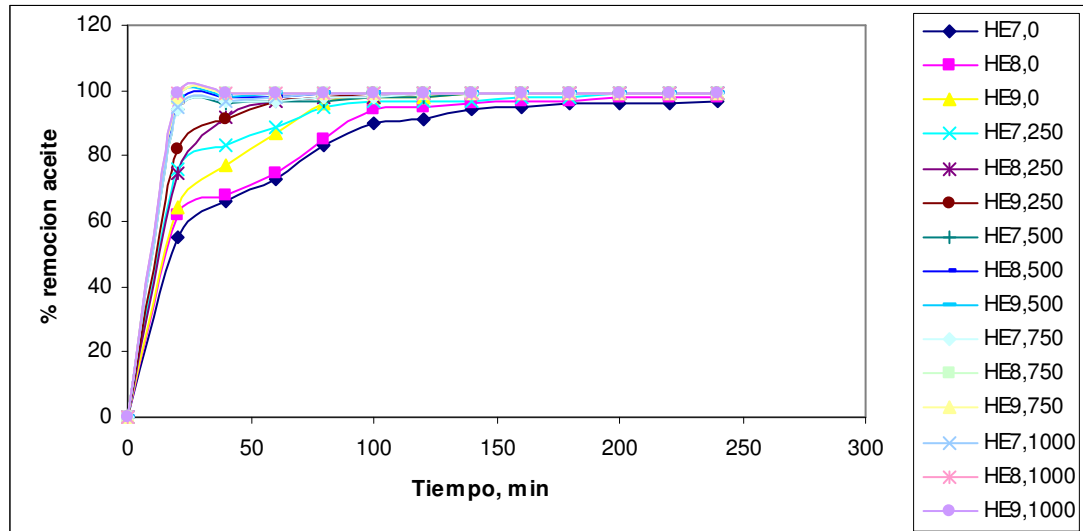


Figura 15. Comportamiento en la remoción de aceite de las membranas serie HE, con respecto al tiempo a diferentes velocidades de rotación.

Se puede observar que el porcentaje de aceite retenida (%RA) es función de la velocidad de rotación de la membrana y con el tiempo de operación del módulo rotatorio, para esta serie de membranas.

$$\% RA = f(\omega, t) \tag{32}$$

Donde:

ω = Velocidad de rotación de la membrana, rpm

t = Tiempo, min

Para esta serie de membranas (HE), después de 120 min de operación, todas operan con la misma eficiencia de remoción, removiendo el aceite casi en su totalidad (99%), sin importar a qué velocidad estén operando. Siendo esta serie más eficientes que las de la serie HL. Esto puede deberse a que tienen un valor A más pequeño, esto es, menor número de poros, pero del mismo tamaño que las de la serie HL, ya que ambas series tienen un MWCO en el mismo intervalo. También puede deberse a la cantidad de copolímero CP24 en la composición de la membrana y al carácter más hidrofílico de la membrana (más negativa).

4.3.- Análisis estadístico

4.3.1.- Prueba de normalidad

Se realizó la prueba de normalidad, con ayuda del programa SigmaStat 2.01, tanto de los datos para velocidad de flujo como para los resultados de %RA, para las dos series de membranas, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Prueba de normalidad de los datos de velocidad de flujo (J) y %RA, obtenidos de las membranas serie HE y HL.

MEMBRANA	PRUEBA NORMALIDAD		PRUEBA NORMALIDAD	
	J	p	%RA	p
HL7	Paso	>0.2	Paso	0.064
HL8	Paso	>0.2	Paso	0.042
HL9	Paso	0.058	Paso	0.040
HE7	Paso	0.052	No paso	≤0.001
HE8	Paso	>0.2	No paso	≤0.001
HE9	No paso	≤0.001	No paso	≤0.001

4.3.2.- Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de las membranas serie HL y HE

Se procedió a realizar los cálculos de estadística descriptiva para los datos de velocidad de flujo de las membranas serie HL, obteniéndose los resultados que se presentan de la tabla 6 a la 11.

Si comparamos las \bar{x} obtenidas de la membrana HL7, se observa que, al incrementar la ω , produce un incremento proporcional de la J con la ω de la membrana. En forma similar ocurre en las membranas HL8 y HL9. Se observa que HL7 < HL8 < HL9 en cuanto a la J, esto está íntimamente relacionado con el aumento de PVP en la composición de las membranas, provocando que se incremente la hidrofiliidad con la cantidad de PVP en la composición.

Tabla 6. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HL7.

MEMBRANA: HL7	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
ESTADÍSTICO					
Media	1906.846	4180.385	5602.692	6832.769	8241.231
Desviación estandar	1499.573	2181.726	2908.711	3379.713	3485.576
Error estandar	415.907	605.102	806.731	937.364	966.725
IC de la media	906.183	1318.404	1757.717	2042.34	2106.313
Intervalo	4864	7085	8813	10635	10454
Máximo	5210	8035	10541	13573	14947
Mínimo	346	950	1728	2938	4493
Mediana	1382	4406	5184	6134	7344
25%	734.75	2311.50	3110.25	4168.5	5140.75
75%	2786.50	5572.75	7884.25	8985.25	10583.75
Asimetría	1.048	0.0228	0.237	0.731	0.749
Curtosis	0.360	-0.739	-1.195	-0.330	-0.554

Tabla 7. Estadística descriptiva de los datos experimentales de velocidad de flujo de la membrana HL8.

MEMBRANA: HL8	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
Media	2861.923	4926.692	6550.538	8857.308	10608.462
Desviación estandar	2066.003	2515.045	2798.070	2917.102	3397.898
Error estandar	573.006	697.548	776.045	809.059	942.407
IC de la media	1248.473	1519.826	1690.857	1762.787	2053.329
Intervalo	6134	7707	8761	9375	9142
Máximo	6739	9003	11232	14645	16140
Mínimo	605	1296	2471	5270	6998
Mediana	2160	5072	6523	8510	9590
25%	1231.25	2831.5	4281.25	6436.5	7387.25
75%	4384.75	6931.25	8635.75	10729	13698.5
Asimetría	0.792	0.0181	0.0788	0.593	0.378
Curtosis	-0.664	-1.095	-1.018	-0.434	-1.556

Tabla 8. Estadística descriptiva de los datos experimentales de la velocidad de flujo de la membrana HL9.

MEMBRANA: HL9	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
Media	3618.154	7457	8679.308	10764.077	13641.846
Desviación estandar	2802.784	3212.122	4050.077	4232.834	4021.516
Error estandar	777.352	890.882	1123.289	1173.977	1115.368
IC de la media	1693.705	1941.066	2447.437	2557.876	2430.178
Intervalo	9366	10117	14101	13262	12658
Máximo	10420	12709	17194	19915	22680
Mínimo	1054	2592	3093	6653	10022
Mediana	2678	7551	7888	9461	11664
25%	1428	4536	5799.75	7193	10649.
75%	5032.5	10100.25	10683.5	13510.75	16426.5
Asimetría	1.361	0.00323	0.789	1.005	1.188
Curtosis	1.596	-1.045	0.251	0.144	0.493

Tabla 9. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE7.

MEMBRANA: HE7	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	806.154	1734.692	5524.231	10552.692	19627.923
Desviación estandar	504.930	663.172	744.347	732.095	360.535
Error estandar	140.042	183.931	206.445	203.047	99.994
IC de la media	305.126	400.751	449.804	442.401	217.869
Intervalo	1762	1996	2454	2358	1003
Máximo	2082	2860	7275	12156	20287
Mínimo	320	864	4821	9798	19284
Mediana	674	1668	5340	10359	19475
25%	414.75	1132	4928.75	9925	19284
75%	1058.5	2302.75	5792.75	11011.5	19906.25
Asimetría	1.467	0.270	1.324	0.950	0.567
Curtosis	2.318	-1.233	1.355	0.264	-1.166

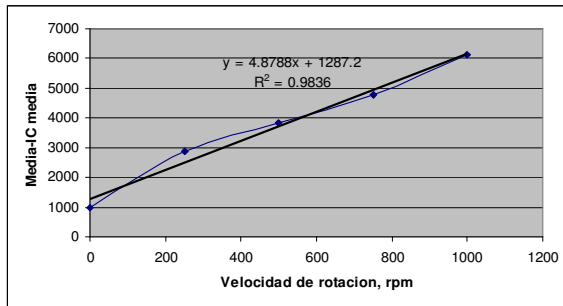
Tabla 10. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE8.

MEMBRANA: HE8	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	1070.077	2565.923	4850.231	8963.154	18752.231
Desviación estandar	575.859	533.889	630.111	541.200	187.428
Error estandar	159.714	148.074	174.761	150.102	51.983
IC de la media	347.988	322.626	380.772	327.044	113.262
Intervalo	1901	1624	1763	1642	509
Máximo	2506	3568	5668	9893	19025
Mínimo	605	1944	3905	8251	18516
Mediana	864	2419	4959	8968	18740
25%	605	2107.75	4292	8456.25	18558.5
75%	1339.25	3013.25	5421.5	9364	18921.75
Asimetría	1.524	0.589	-0.224	0.248	0.0461
Curtosis	2.094	-0.923	-1.533	-1.137	-1.578

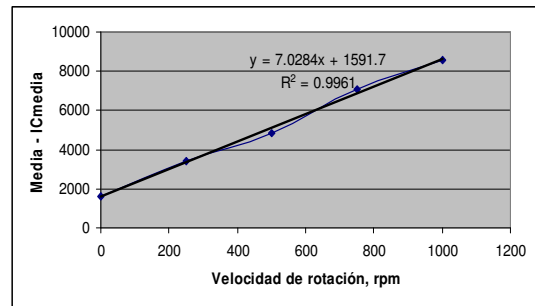
Tabla 11. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de la membrana HE9.

MEMBRANA: HE9	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	1176.385	2379.231	4233.615	8448.077	15498.692
Desviación estandar	590.827	464.074	558.395	389.544	23.411
Error estandar	163.866	128.711	154.871	108.04	6.493
IC de la media	357.033	280.437	337.435	235.399	14.147
Intervalo	1901	1314	1625	1365	61
Máximo	2592	3154	5409	9461	15535
Mínimo	691	1840	3784	8096	15474
Mediana	950	2290	3940	8286	15500
25%	756.25	1954.75	3823.50	8203.75	15474.00
75%	1425.250	2784.000	4589.750	8569.000	15517.000
Asimetría	1.484	0.396	1.200	1.766	0.355
Curtosis	1.636	-1.376	0.113	3.033	-1.439

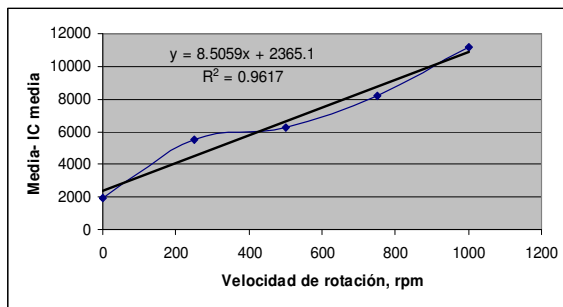
Como se puede observar en la figura 16, al graficar la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{media})$ incrementa en forma proporcional al aumentar la ω para las membranas de la serie HL. Para el caso de las membranas de la serie HE, el aumento es exponencial. Esto comprueba que existe diferencia significativa en la J con el aumento de la ω . Para el caso de la membrana HL9, las velocidades de 250 rpm, se obtienen resultados similares a 500 rpm.



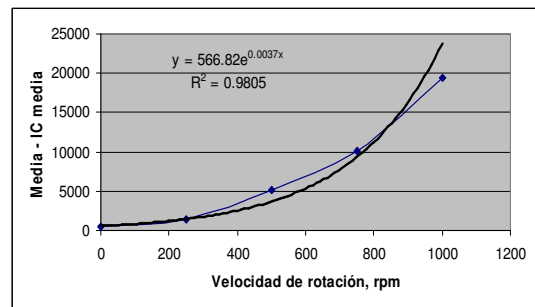
(a)



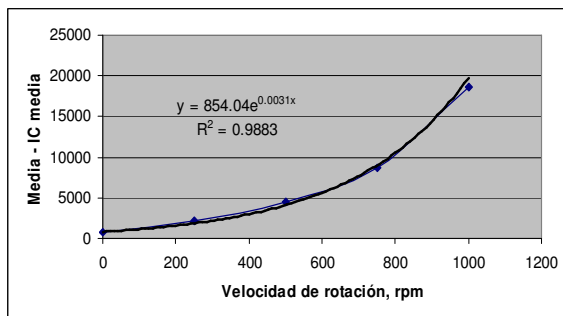
(b)



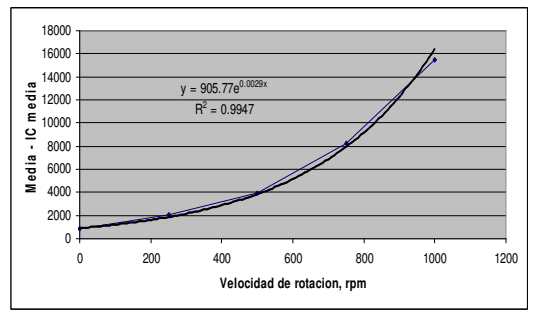
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 16. Correlación entre la velocidad de rotación con respecto a la diferencia entre la media e IC_{media} de la velocidad de flujo de la membranas, (a) HL7, (b) HL8, (c) HL9, (d) HE7, (e) HE8 y (f) HE9.

4.3.3.- Estadística descriptiva de los datos de eficiencia de remoción de aceite de las membranas serie HL y HE

Se procedió a realizar los cálculos de estadística descriptiva para los datos de %RA de las membranas serie HL y HE, obteniéndose los resultados que se presentan de la tabla 12 a la 17.

Tabla 12. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL7.

MEMBRANA: HL7	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	38	42	43.077	44.000	45.615
Desviación estandar	17.253	20.033	20.098	19.596	19.290
Error estandar	4.785	5.556	5.574	5.435	5.350
IC media	10.426	12.106	12.145	11.842	11.657
Intervalo	59.000	66.000	67.000	68.000	68.000
Máximo	59.000	66.000	67.000	68.000	68.000
Mínimo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mediana	42.000	45.000	46.000	47.000	48.000
25%	26.750	27.750	29.500	31.000	34.250
75%	50.750	59.000	60.750	60.750	61.750
Asimetría	-0.882	-0.704	-0.743	-0.803	-1.030
Curtosis	0.352	-0.164	0.0264	0.511	1.190

Tabla 13. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL8.

MEMBRANA: HL8	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	42.769	44.538	46.385	47.538	51.615
Desviación estandar	19.829	20.715	20.823	20.971	21.337
Error estandar	5.500	5.745	5.775	5.816	5.918
IC media	11.983	12.518	12.583	12.672	12.894
Intervalo	65	68	70	74	75
Máximo	65	68	70	74	75
Mínimo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mediana	48	49	50	50	54
25%	29.500	30.500	33.250	33.750	39.250
75%	59.000	63.250	64.500	64.750	69.750
Asimetría	-0.826	-0.801	-0.876	-0.853	-1.112
Curtosis	0.0469	0.00904	0.405	0.633	1.503

Tabla 14. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HL9.

MEMBRANA: HL9	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	46.692	50.000	52.154	54.538	57.000
Desviación estandar	21.144	22.034	22.700	22.707	23.367
Error estandar	5.864	6.111	6.296	6.298	6.481
IC media	12.777	13.315	13.718	13.722	14.120
Intervalo	70	75	78	80	85
Máximo	70	75	78	80	85
Mínimo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mediana	53	54	58	61	60
25%	33.250	37.250	39.250	41.250	43.750
75%	63.750	67.750	69.750	71.500	75.750
Asimetría	-0.958	-1.021	-1.062	-1.204	-1.163
Curtosis	0.319	0.711	0.825	1.379	1.681

Tabla 15. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE7.

MEMBRANA: HE7	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rm
Media	79.385	86.692	90.308	90.538	90.846
Desviación estandar	27.345	26.998	27.177	27.242	27.322
Error estandar	7.584	7.488	7.537	7.555	7.578
IC media	16.524	16.315	16.423	16.462	16.510
Intervalo	97	99	99	99	99
Máximo	97	99	99	99	99
Mínimo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mediana	91	97	98	99	99
25%	71.250	87.500	96.750	97.000	97.750
75%	96.000	98.250	99.000	99.000	99.000
Asimetría	2.353	-3.205	-3.586	-3.588	-3.594
Curtosis	6.075	10.771	12.897	12.907	12.937

Tabla 16. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE8.

MEMBRANA: HE8	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
Media	81.769	88.692	91.000	91.308	91.385
Desviación estandar	27.544	27.463	27.356	27.436	27.458
Error estandar	7.639	7.617	7.587	7.609	7.615
IC media	16.645	16.596	16.531	16.579	16.592
Intervalo	98	99	99	99	99
Máximo	98	99	99	99	99
Mínimo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mediana	95	99	99	99	99
25%	73.250	95.750	98.000	99.000	99.000
75%	97.250	99.000	99.000	99.000	99.000
Asimetría	-2.500	-3.282	-3.599	-3.605	-3.606
Curtosis	6.925	11.103	12.967	12.997	13.000

Tabla 17. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de la membrana HE9.

MEMBRANA: HE9	VELOCIDAD DE ROTACIÓN, ω				
ESTADÍSTICO	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
Media	85.692	89.231	91.231	91.308	91.385
Desviación estandar	27.933	27.262	27.414	27.436	27.458
Error estandar	7.747	7.561	7.603	7.609	7.615
IC media	16.880	16.474	16.566	16.579	16.592
Intervalo	99	99	99	99	99
Máximo	99	99	99	99	99
Mínimo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mediana	98	99	99	99	99
25%	84.500	95.500	98.750	99.000	99.000
75%	99	99	99	99	99
Asimetría	-2.807	-3.414	-3.604	-3.605	-3.606
Curtosis	8.393	11.919	12.994	12.997	13.000

En el análisis de estadística descriptiva se puede observar que, en las medias de los datos de % remoción de aceite de las membranas de la serie HL, no influye significativamente la ω de la membrana en la remoción de aceite. Al graficar ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{media})$ no se observa que haya un incremento

significativo al aumentar la ω , como se indica en la figura 17. Además, estas membranas no son tan eficientes, ya que en promedio la remoción es del orden del 50% en las condiciones estudiadas.

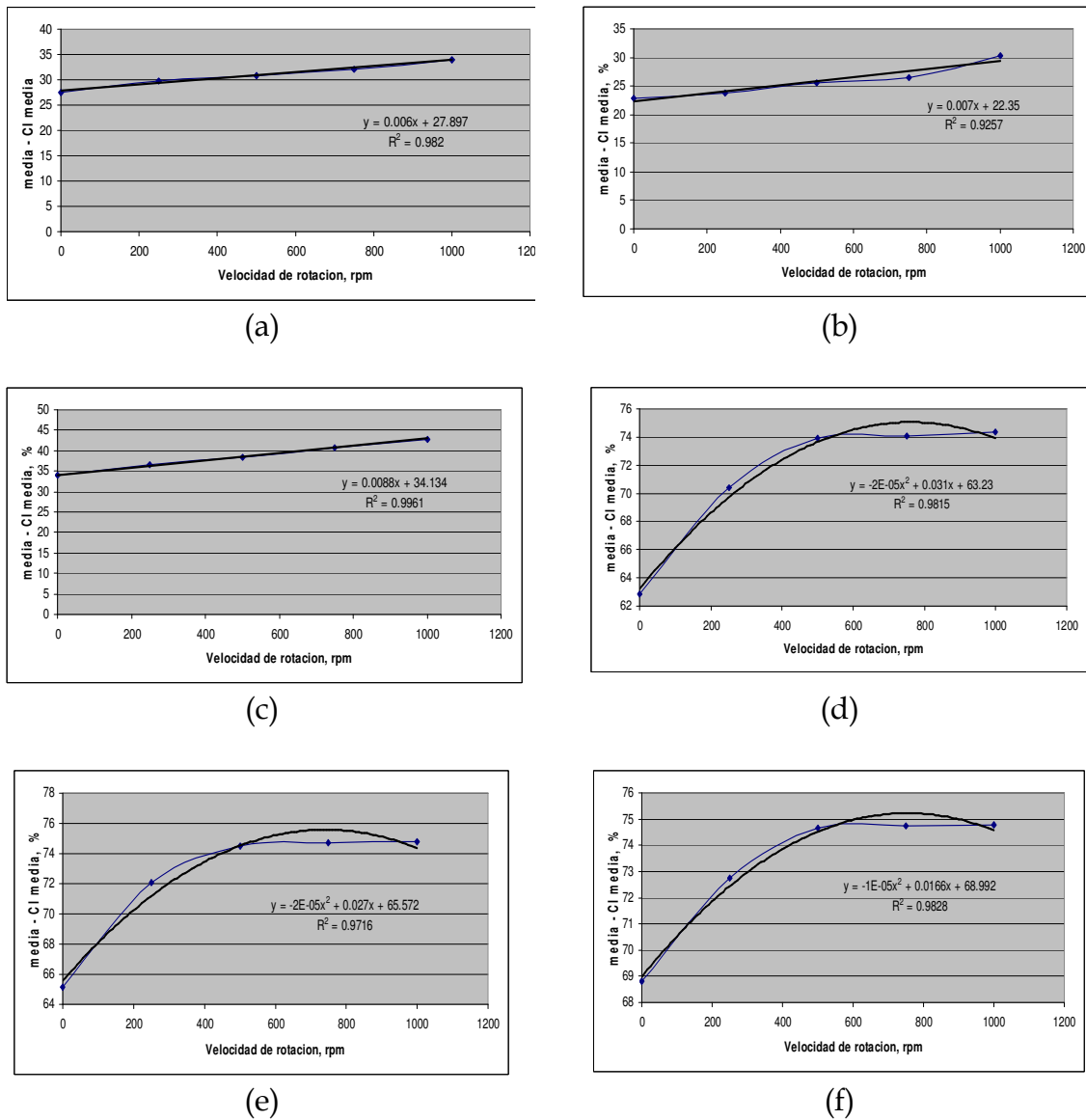


Figura 17. Correlación entre la velocidad de rotación (ω) con respecto a la diferencia entre la $(\bar{x} - IC_{media})$ de %RA de las membranas, (a) HL7, (b) HL8, (c) HL9, (d) HE7, (e) HE8 y (f) HE9.

Para el caso de las membranas de serie HE, el %RA incrementa proporcionalmente en forma exponencial en un orden 2 (polinomial segundo orden) con la ω de la membrana. Como se puede observar en la figura 17, al graficar la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{media})$ del %RA, incrementa en forma proporcional al aumentar la ω . Esto comprueba que existe diferencia significativa en el %RA con la variación de la ω de la membrana, sólo en las velocidades de 0, 250 y 500 rpm. En las velocidades de rotación de 500, 750 y 1000 rpm, no hay diferencia significativa en el %RA.

Si se comparan las medias obtenidas de las membranas de la serie HE, se observa que al incrementar la ω también aumenta notablemente el %RA, produciendo un incremento exponencial en la eficiencia de remoción con la ω de la membrana.

4.3.4.- Análisis de varianza (anova)

4.3.4.1.- Anova de una vía de los datos de velocidad de flujo para las dos series de membranas, HL y HE

El anova se basa en la descomposición de la variación global, la comparación de la variación entre las series de membranas y la variación dentro de las series, teniendo en cuenta sus correspondientes grados de libertad (gl).

Se procedió hacer un anova de una vía de los datos de velocidad de flujo, con apoyo del programa SigmaStat 2.01, con el fin de verificar si hay diferencia significativa entre las ω de la membrana. Los resultados que se obtuvieron están

indicados en la tabla 18 para la serie de membranas HL. Estos resultados indican que las diferencias entre las media de las velocidades son mayores que las que podría atribuirse al azar para esta serie de membranas; hay diferencia estadísticamente significativa entre ω para estas membranas con una $p \leq 0.001$.

Tabla 18. Resultados del anova para los datos de J de la serie de membranas HL. El poder de la prueba desarrollada con un valor de $\alpha = 0.050$: 0.999.

MEMBRANA	FUENTE DE VARIACIÓN	gl	SC	MC	F	P
HL7	Entre velocidades de rotación, ω	4	309,984,260.831	77,496,065.208	9.925	<0.001
	Residual	60	468,491,406.154	7,808,190.103		
	Total	64	778,475,666.985			
HL8	Entre velocidades de rotación, ω	4	491520196.062	122880049.015	15.967	<0.001
	Residual	60	461738576.923	7695642.949		
	Total	64	953258772.985			
HL9	Entre velocidades de rotación, ω	4	727553747.538	181888436.885	13.244	<0.001
	Residual	60	823991111.077	13733185.185		
	Total	64	1551544858.615			

Como se observa en la tabla 19, 20 y 21 donde se indican los resultados de la prueba de Tukey para las membranas de la serie HL, para valores de $q > 3.735$ se indica que hay diferencia significativa entre las ω comparadas. No hay diferencia significativa si el módulo rotatorio se opera a 0 rpm comparado con 250 rpm. Sin embargo el trabajo desarrollado a 0 rpm, comparada con 500, 750 y 1000 rpm, sí existe diferencia significativa. Ahora bien, si se opera a 250 rpm, el resultado es similar al correspondiente a 500 y 750 rpm, pero sí hay diferencia

significativa a 1000 rpm. No hay diferencia significativa si el disco rotatorio trabaja a 500, 750 y 1000 rpm.

Desde el punto de vista práctico, existe diferencia a cualquier velocidad de rotación de las membranas de la serie HL. Como se observa en el comportamiento de datos experimentales de velocidad de flujo de la membranas serie HL en las figuras 18 a la 20.

Tabla 19. Comparación pareada múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL7.

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	P	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs 0 rpm	6,334.385	8.173	<0.001	Si
1000 rpm vs 250 rpm	4,060.846	5.240	0.004	Si
1000 rpm vs 500 rpm	2,638.538	3.405	0.127	No
1000 rpm vs 750 rpm	1,408.462	1.817	0.701	No
750 rpm vs 0 rpm	4,925.923	6.356	<0.001	Si
750 rpm vs 250 rpm	2,652.385	3.422	0.124	No
750 rpm vs 500 rpm	1,230.077	1.587	0.794	No
500 rpm vs 0 rpm	3,695.846	4.769	0.011	Si
500 rpm vs 250 rpm	1,422.308	1.835	0.694	No
250 rpm vs 0 rpm	2,273.538	2.934	0.245	No

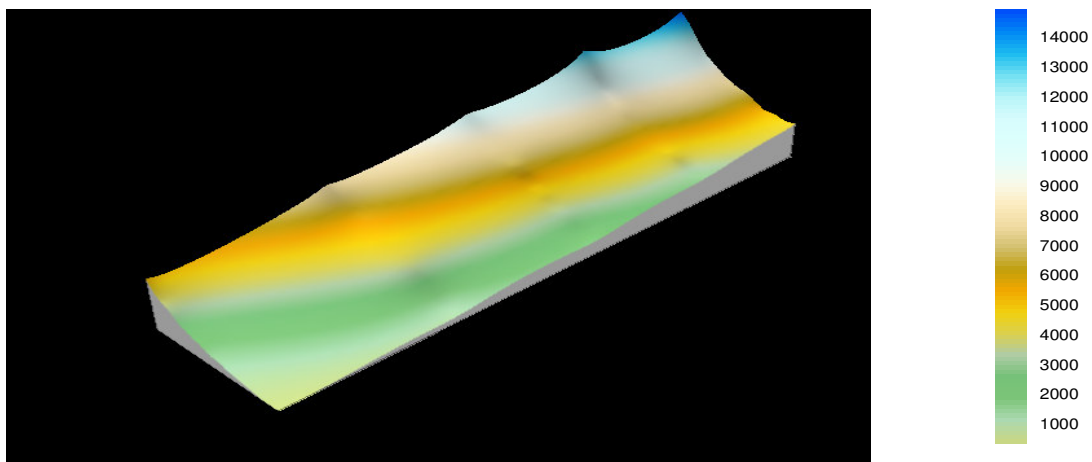


Figura 18. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL7.

Tabla 20. Comparación pareada múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL8.

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	p	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs 0 rpm	7746.538	10.068	<0.001	Si
1000 rpm vs 250 rpm	5681.769	7.385	<0.001	Si
1000 rpm vs 500 rpm	4057.923	5.274	0.004	Si
1000 rpm vs 750 rpm	1751.154	2.276	0.497	No
750 rpm vs 0 rpm	5995.385	7.792	<0.001	Si
750 rpm vs 250 rpm	3930.615	5.109	0.006	Si
750 rpm vs 500 rpm	2306.769	2.998	0.225	No
500 rpm vs 0 rpm	3688.615	4.794	0.011	Si
500 rpm vs 250 rpm	1623.846	2.111	0.571	No
250 rpm vs 0 rpm	2064.769	2.684	0.330	No

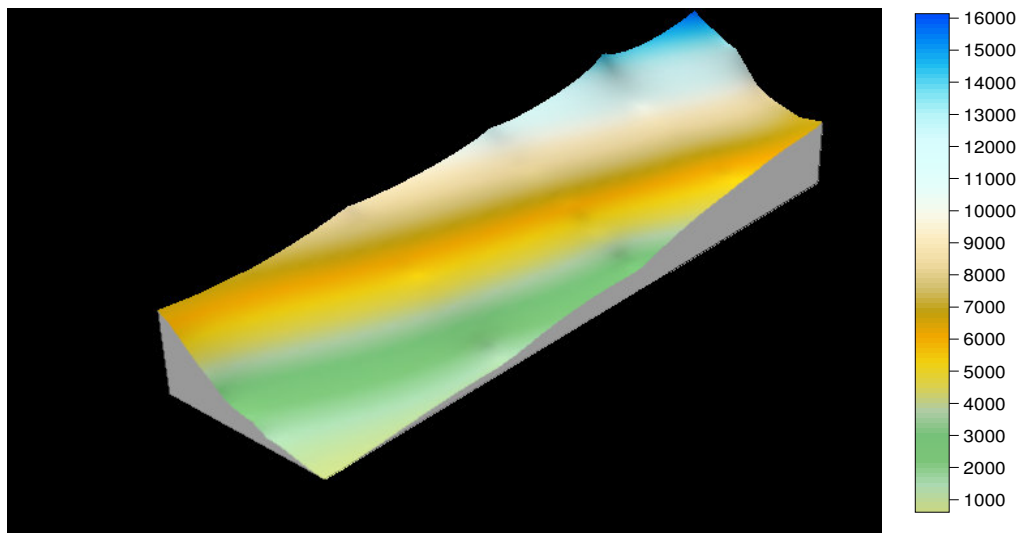


Figura 19. Comportamiento de los resultados experimentales de J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL8.

Tabla 21. Comparación pareada múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HL9.

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	P	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs 0 rpm	10023.692	9.752	<0.001	Si
10000 rpm vs 250 rpm	6184.846	6.017	<0.001	Si
1000 rpm vs 500 rpm	4962.538	4.828	0.010	Si
1000 rpm vs 750 rpm	2877.769	2.800	0.288	No
750 rpm vs 0 rpm	7145.923	6.953	<0.001	Si
750 rpm vs 250 rpm	3307.077	3.218	0.167	No
750 rpm vs 500 rpm	2084.769	2.028	0.608	No
500 rpm vs 0 rpm	5061.154	4.924	0.008	Si
500 rpm vs 250 rpm	1222.308	1.189	0.917	No
250 rpm vs 0 rpm	3838.846	3.735	0.076	No

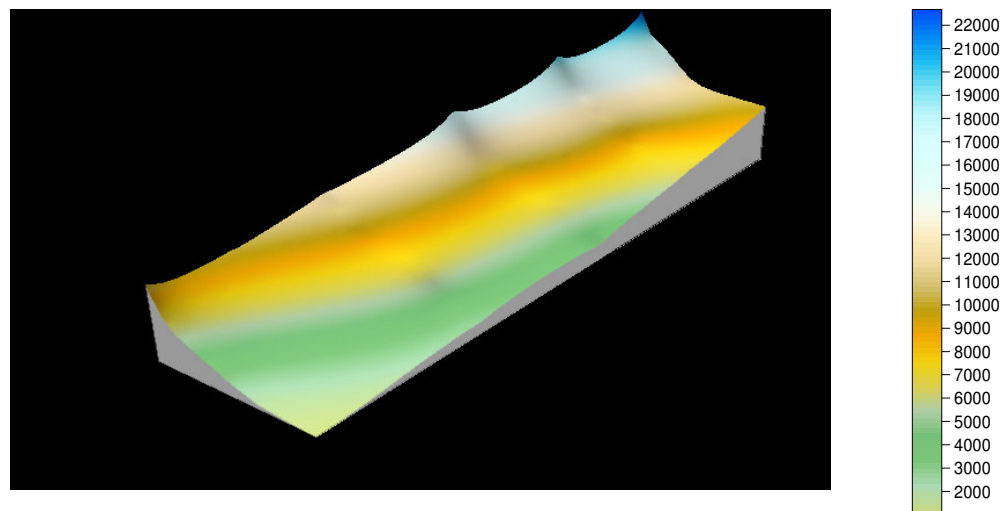


Figura 20. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL9.

Se procedió a hacer un anova de una vía para los datos de velocidad de flujo de la membrana HE7 y HE8, con el fin de verificar si hay diferencia significativa en las velocidades de operación de la membrana. Pasó la prueba de varianza equivalente con una $p = 0.275$ y $p = 0.018$, respectivamente. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 22.

Tabla 22. Resultados del anova para los datos de J de la serie de membranas HE7 y HE8. El poder de la prueba desarrollada con una valor de $\alpha = 0.050$: 0.999.

MEMBRANA	FUENTE DE VARIACIÓN	gl	SC	MC	F	P
HE7	Entre velocidades de rotación, ω	4	3097175253.292	774293813.323	2021.915	<0.001
	Residual	60	22977042.462	382950.708		
	Total	64	3120152295.754			
HE8	Entre velocidades de rotación, ω	4	2614646564.062	653661641.015	2435.913	<0.001
	Residual	60	16100612.154	268343.536		
	Total	64	2630747176.215			

Los resultados indican que las diferencias entre las media de los grupos son mayores que las que podría atribuirse al azar; hay diferencia estadísticamente significativa entre velocidades de rotación para las membranas HE7 y HE8 con una $p \leq 0.001$.

Al efectuar prueba de Tukey para las membranas HE7 y HE8, se observa que hay diferencia significativa operando estas membranas a cualquier ω , con una $q > 5.41$ para la membrana HE7 y un valor de $q > 10.411$ para la membrana HE8, ambas con una $p \leq 0.001$. Ver comportamiento de datos experimentales de la J para estas membranas en las figuras 21 y 22, respectivamente.

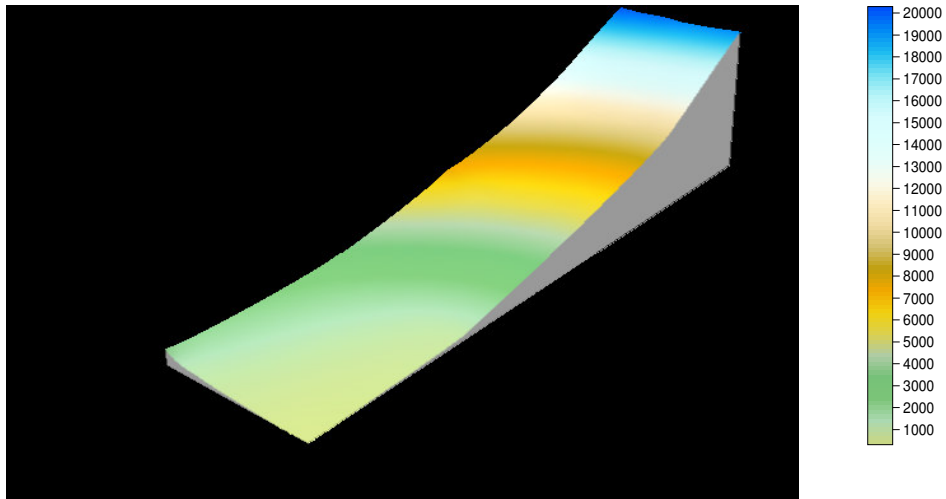


Figura 21. Comportamiento de los resultados experimentales de J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE7.

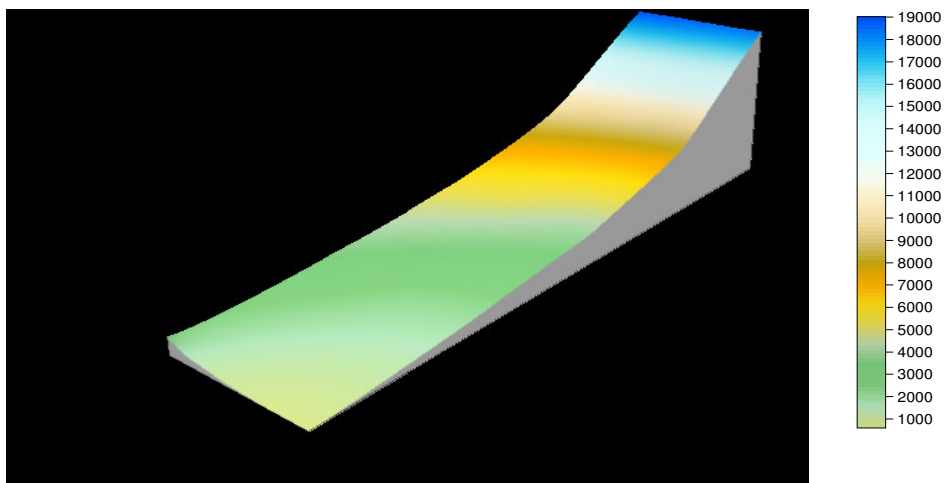


Figura 22. Comportamiento de los resultados experimentales de J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE8.

Como los datos de J para la membrana HE9 no pasaron la prueba de normalidad, se realizó una prueba no paramétrica de tipo anova de una vía, prueba de Kruskal-Wallis, con el fin de verificar si hay diferencia significativa en las velocidades de operación de la membrana. Los resultados se presentan en la tabla 23.

Tabla 23. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para velocidad de flujo de la membrana HE9.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN	N	MEDIANA	25%	75%	RESULTADO (g ^l = 4)
0 rpm	13	950	756.25	1425.25	H = 60.611 (P ≤ 0.001)
250 rpm	13	2290	1954.75	2784.00	
500 rpm	13	3940	3823.50	4589.75	
750 rpm	13	8286	8203.75	8569.00	
1000 rpm	13	15500	15474.00	15517.00	

Los resultados indican que las diferencias entre las medianas de los grupos son mayores que las que podría atribuirse al azar; hay diferencia estadísticamente significativa entre velocidades de rotación para esta membrana con una $p \leq 0.001$.

Con los resultados obtenidos con la prueba se Tukey se obtuvieron valores de $q > 2.67$, como se observa en la tabla 24, con lo que se llega a la conclusión que hay diferencia estadística entre cada par de grupo de datos analizados, que en este caso se compararon los resultados obtenidos de la velocidad de flujo, a diferentes velocidades, en el módulo de filtración rotatoria utilizando la membrana HE9. También se observa que no hay diferencia cuando hay un incremento de 250 rpm, pero si la hay al haber un incremento de 500 rpm.

Desde el punto de vista práctico, existe diferencia a cualquier velocidad de rotación de la membrana, como se observa en la figura 23, donde se grafican los datos de velocidad de flujo experimentales de la membrana HE9.

Tabla 24. Comparación pareada múltiple (prueba Tukey) del factor velocidad de rotación de la membrana HE9.

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs Col 0 rpm	663.000	9.725	Si
1000 rpm vs Col 250 rpm	520.000	7.628	Si
1000 rpm vs Col 500 rpm	338.000	4.958	Si
1000 rpm vs Col 750 rpm	169.000	2.479	No
750 rpm vs 0 rpm	494.000	7.246	Si
750 rpm vs 250 rpm	351.000	5.149	Si
750 rpm vs 500 rpm	169.000	2.479	No
500 rpm vs 0 rpm	325.000	4.767	Si
500 rpm vs 250 rpm	182.000	2.670	No
250 rpm vs 0 rpm	143.000	2.098	No

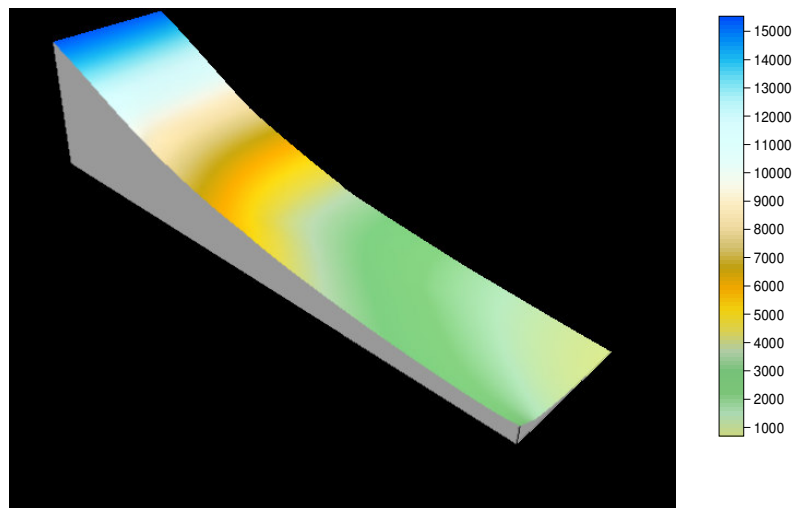


Figura 23. Comportamiento de los resultados experimentales de la J en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HE9.

4.3.4.2.- Anova de una vía de los datos de %RA para las dos series de membranas, HL y HE

Los datos de %RA de las membranas de serie HL pasaron la prueba de normalidad, como se indica en la tabla 5. por lo que se efectuó una prueba de varianza equivalente (anova de una via), pasando la prueba con una $p = 0.969$, 0.042 y 0.999 , respectivamente. Los resultados se indican en la tabla 25. Estos indican que las diferencias entre los valores medios de los tratamiento de los grupos (velocidad de rotación), no son mayores que las que podría atribuirse al azar; como para determinar que haya diferencia estadísticamente significativa entre ω para esta membrana. Por lo que, no hay diferencia estadísticamente significativa con una $p = 0.886$, 0.85 y 0.799 , respectivamente. El poder de la prueba desarrollada con un valor de $\alpha = 0.050$ es de 0.049 .

Tabla 25. Resultados del anova para los datos de %RA de la serie de membranas HL.

MEMBRANA	FUENTE DE VARIACIÓN	gl	SC	MC	F	P
HL7	Entre velocidades de rotación	4	426.154	106.538	0.287	0.886
	Residual	60	22308.000	371.800		
	Total	64	22734.154			
HL8	Entre velocidades de rotación	4	585.015	146.254	0.340	0.850
	Residual	60	25810.923	430.182		
	Total	64	26395.938			
HL9	Entre velocidades de rotación	4	826.923	206.731	0.412	0.799
	Residual	60	30113.692	501.895		
	Total	64	30940.615			

Esto se puede ver gráficamente en la figura 24 a la 26, donde se ve claramente los datos experimentales de %RA de las membranas HL7, HL8 y HL9, respectivamente, que no hay influencia de la ω , pero sí en el tiempo de operación del módulo rotatorio.

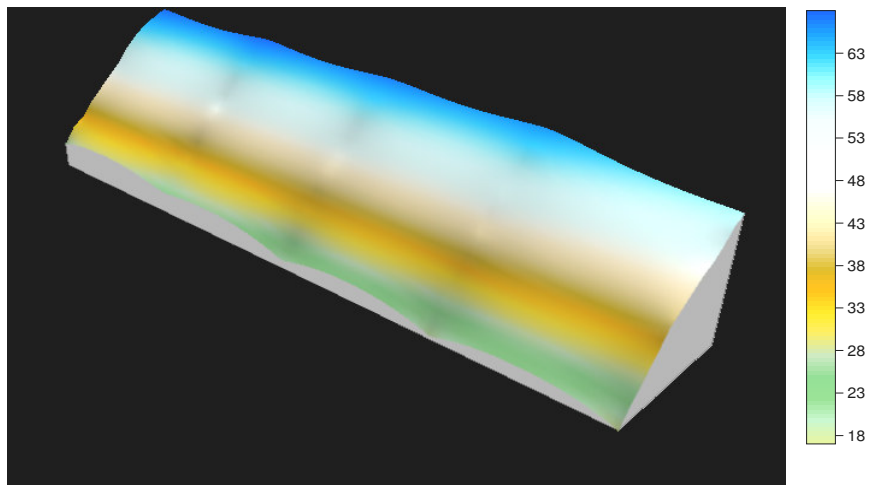


Figura 24. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL7.

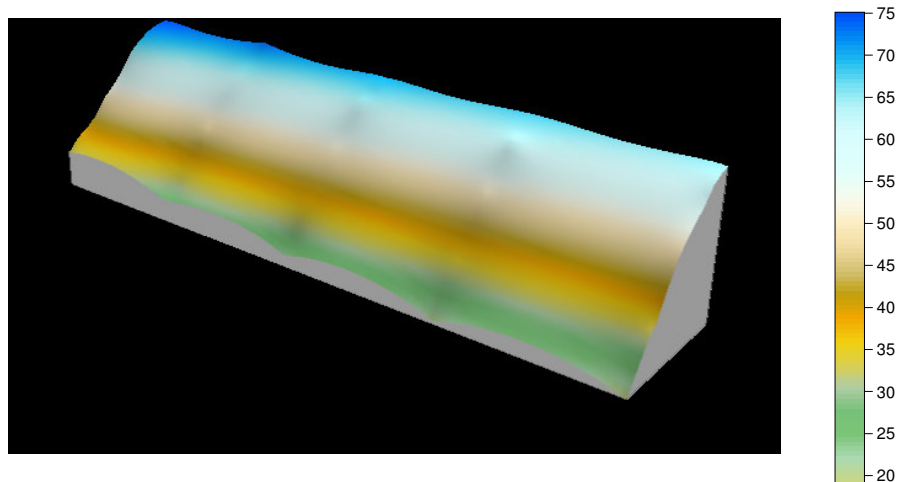


Figura 25. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL8.

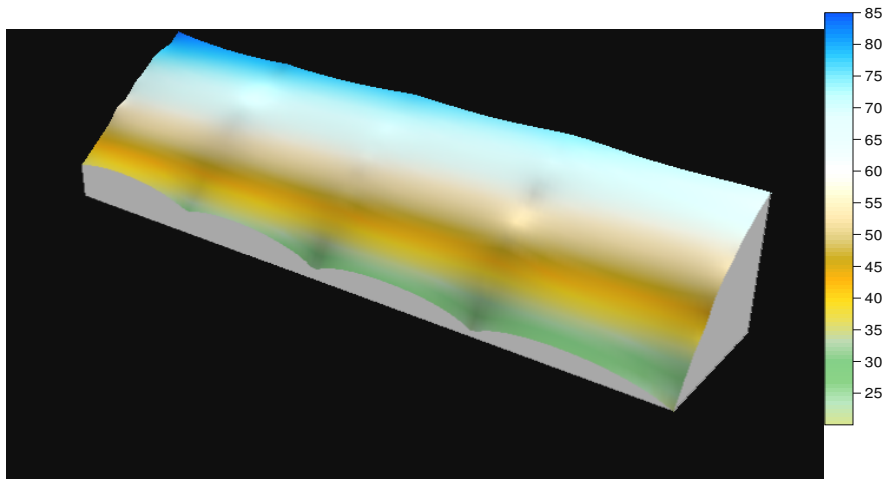


Figura 26. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de la membrana HL9.

Los datos de %RA de las membranas de la serie HE no pasaron la prueba de normalidad, como se indica en la tabla 5. Por lo que se realizó prueba no paramétrica de tipo anova de una vía, prueba de Kruskal-Wallis. Los resultados se presentan en las tabla 26, que indican que las diferencias entre las medianas de los grupos son mayores que las que podría atribuirse al azar; hay diferencia estadísticamente significativa entre las ω para esta membrana con una $p \leq 0.001$. En cambio, los resultados de la membrana HE9, indican que las diferencias entre las medianas de los grupos no son mayores que las que podría atribuirse al azar; por lo que no hay diferencia estadísticamente significativa entre velocidades de rotación para esta membrana con una $p = 0.087$.

Tabla 26. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para %RA de las membranas serie HE.

MEMBRANA	VELOCIDADES DE ROTACIÓN	N	Mediana	25%	75%	Resultado (gl = 4)
HE7	0 rpm	13	91.000	71.250	96.00	H = 20.595 (P ≤ 0.001)
	250 rpm	13	97.000	87.500	98.25	
	500 rpm	13	98.000	96.750	99.00	
	750 rpm	13	99.000	97.000	99.00	
	1000 rpm	13	99.000	97.750	99.00	
HE8	0 rpm	13	95.000	73.250	97.25	H = 25.711 (P ≤ 0.001)
	250 rpm	13	99.000	95.750	99.00	
	500 rpm	13	99.000	98.000	99.00	
	750 rpm	13	99.000	99.000	99.00	
	1000 rpm	13	99.000	99.000	99.00	
HE9	0 rpm	13	98.000	84.500	99.00	H = 8.124 (P = 0.087)
	250 rpm	13	99.000	95.500	99.00	
	500 rpm	13	99.000	98.750	99.00	
	750 rpm	13	99.000	99.000	99.00	
	1000 rpm	13	99.000	99.000	99.00	

Para separar el grupo de datos y diferenciarlos de los demás se usó un procedimiento de comparación múltiple, prueba de Tukey, como se indica en las tablas 27 y 28, para las membranas HE7 y HE8, respectivamente.

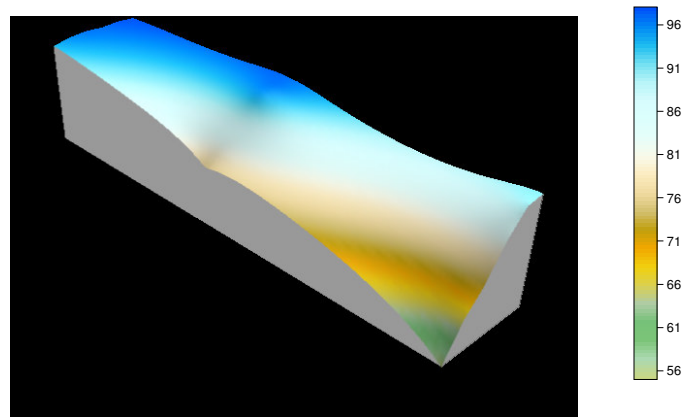
Tabla 27. Comparación pareada múltiple (prueba de Tukey) del factor ω en la remoción de aceite de la membrana HE7.

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs 0 rpm	372.000	5.457	Si
1000 rpm vs 250 rpm	191.500	2.809	No
1000 rpm vs 500 rpm	73.500	1.078	No
1000 rpm vs 750 rpm	43.000	0.631	No
750 rpm vs 0 rpm	329.000	4.826	Si
750 rpm vs 250 rpm	148.500	2.178	No
750 rpm vs 500 rpm	30.500	0.447	No
500 rpm vs 0 rpm	298.500	4.379	Si
500 rpm vs 250 rpm	118.000	1.731	No
250 rpm vs 0 rpm	180.500	2.648	No

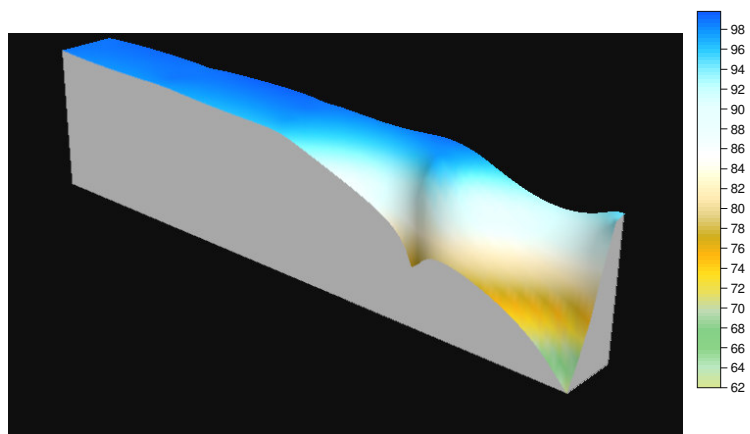
Con los resultados obtenidos con esta prueba se hacen comparaciones entre el factor ω , donde se obtuvieron valores de $q > 2.809$ y $q > 3.388$, para las membranas HE7 y HE8, respectivamente. Se llega a la conclusión de que hay diferencia estadística en las velocidades de 0, 250 y 500 rpm. También lo que se demuestra con esta prueba es que no hay diferencia significativa entre las velocidades de 500, 750 y 1000 rpm. Con respecto al factor tiempo de operación, se observa diferencia significativa. Por lo que todos los comportamientos son diferentes significativamente. En la figura 27 donde se indica el comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la ω y el tiempo de operación de las membranas de la serie HE.

Tabla 28. Comparación pareada múltiple (prueba de Tukey) del factor velocidad de rotación en la remoción de aceite de la membrana HE8.

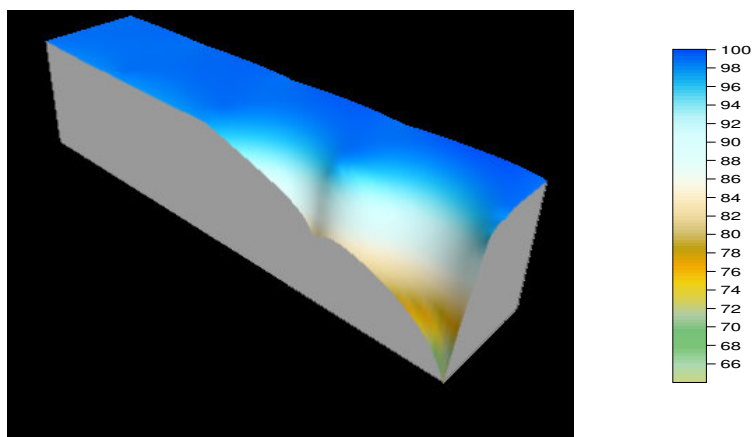
COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	$\alpha < 0.050$
1000 rpm vs 0 rpm	379.500	5.567	Si
1000 rpm vs 250 rpm	148.500	2.178	No
1000 rpm vs 500 rpm	78.500	1.151	No
1000 rpm vs 750 rpm	23.500	0.345	No
750 rpm vs 0 rpm	356.000	5.222	Si
750 rpm vs 250 rpm	125.000	1.834	No
750 rpm vs 500 rpm	55.000	0.807	No
500 rpm vs 0 rpm	301.000	4.415	Si
500 rpm vs 250 rpm	70.000	1.027	No
250 rpm vs 0 rpm	231.000	3.388	No



(a) HE7



(b) HE8



(c) HE9

Figura 27. Comportamiento de los resultados experimentales del %RA en función de la velocidad de rotación y el tiempo de operación de las membranas serie HE.

4.3.4.3.- Anova de tres vías de los datos de velocidad de flujo para todas las membranas (series HL y HE)

Este tipo de modelo factorial se utiliza para analizar la interacción entre los factores: tiempo de operación, velocidad de rotación y tipo de membrana, en los valores de velocidad de flujo y en la eficiencia de %RA. Se realizó un análisis de varianza de tres vías. Primeramente se efectuó para los datos de velocidad de flujo.

No pasó la prueba de normalidad con una $P \leq 0.001$, pero pasó la prueba de varianza equivalente con una $P = 1.000$. Los resultados del anova se indican en la tabla 29. La diferencia en los valores medios de los grupos de diferentes niveles de membrana son mayores que las que podrían atribuirse al azar, presentando el factor tiempo y ω diferencia significativa con una $p \leq 0.001$.

Tabla 29. Resultados del anova para los datos de velocidad de flujo considerando las 6 membranas.

FUENTE DE VARIACIÓN	gl	SC	MC	F	P
Membrana	5	456734523.92	91346904.78	322.53	<0.001
Tiempo de operación, min	12	1089870282.97	90822523.58	320.68	<0.001
Velocidad de rotación, rpm	4	7478316901.50	1869579225.37	6601.34	<0.001
Residual	240	67970881.73	283212.007		
Total	389	11259722770.87	28945302.75		

La diferencia en los valores medios de los grupos de diferentes niveles, son mayores que las que podrían atribuirse al azar, presentando el factor membrana, velocidad de rotación y tiempo; diferencia significativa con una $P \leq 0.001$.

Todos los comportamientos son diferentes significativamente en la velocidad de flujo, con una $P < 0.001$, como se indica en la tabla 30 al realizar la prueba de Tukey para comparar entre membranas.

Tabla 30. Comparación por factor membrana en la velocidad de flujo ($P < 0.001$) (prueba de Tukey).

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	$\alpha < 0.050$
HL9 vs HL7	3479.292	52.710	Si
HL9 vs HE9	2484.877	37.645	Si
HL9 vs HL8	2071.092	31.376	Si
HL9 vs HE8	1591.754	24.114	Si
HL9 vs HE7	1182.938	17.921	Si
HE7 vs HL7	2296.354	34.789	Si
HE7 vs HE9	1301.938	19.724	Si
HE7 vs HL8	888.154	13.455	Si
HE7 vs HE8	408.815	6.193	Si
HE8 vs HL7	1887.538	28.595	Si
HE8 vs HE9	893.123	13.530	Si
HE8 vs HL8	479.338	7.262	Si

Se procedió a realizar los cálculos de estadística descriptiva para J para las dos series de membranas. Los resultados se presentan en la tabla 31; donde se observa en las \bar{x} de los datos de J, que no influye significativamente la ω de la membrana en la J, como se indica en la figura 28, al graficar ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{edia})$, no hay un incremento significativo al aumentar la ω .

Tabla 31. Estadística descriptiva de los datos de velocidad de flujo de las membranas series HL y HE.

ESTADÍSTICO	MEMBRANA					
	HL7	HL8	HL9	HE7	HE8	HE9
Media	5352.785	6760.985	8832.077	7649.138	7240.323	6347.200
Desviación estandar	3487.647	3859.361	4923.707	6982.290	6411.351	5257.152
Error estandar	432.589	478.695	610.711	866.047	795.230	652.069
IC media	864.197	956.303	1220.035	1730.127	1588.655	1302.659
Intervalo	14601	15535	21626	19967	18420	14844
Máximo	14947	16140	22680	20287	19025	15535
Mínimo	346	605	1054	320	605	691
Mediana	4838	6739	8182	5340	4959	3940
25%	2592	3780.250	5097.500	1364.750	2183.500	2063.
75%	7430.500	9044.000	11399.500	11011.500	9364.000	8569.000
Simetria	0.751	0.439	0.544	0.739	0.931	0.805
Curtosis	0.153	-0.316	0.0797	-0.857	-0.548	-0.782

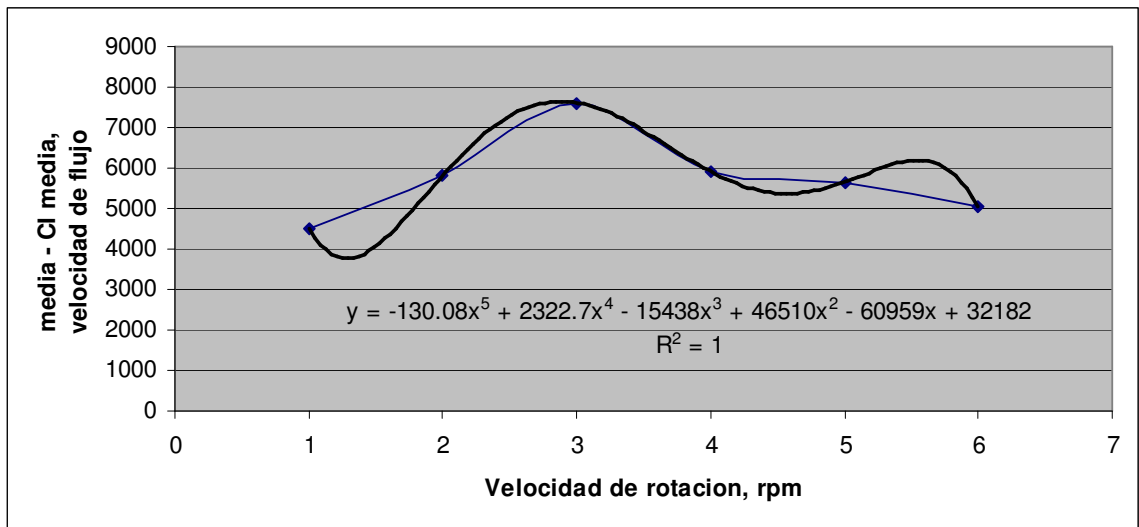


Figura 28. Correlación entre la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{media})$ de J de las diferentes membranas estudiadas.

4.3.4.4.- Anova de tres vías de los datos de %RA para todas las membranas (series HL y HE)

Con el fin de verificar si existe diferencia significativa entre los diferentes factores de influencia, como son membranas, velocidad de rotación y tiempo, en la remoción de aceite. Se realizó un anova de tres vías.

No pasó la prueba de normalidad con una $P \leq 0.001$, pero sí la prueba de varianza equivalente con una $P = 1.000$. Los resultados del anova se indican en la Tabla 32, la diferencia en los valores medios de los grupos de diferentes niveles de membrana son mayores que las que podrían atribuirse al azar, presentando efecto tanto el factor tiempo como la velocidad de rotación.

Tabla 32. Resultados del anova para los datos de %RA considerando las seis membranas.

FUENTE DE VARIACIÓN	gl	SC	MC	F	P
Membrana	5	172328.813	34465.763	3767.788	<0.001
Tiempo, min	12	181469.959	15122.497	1653.187	<0.001
Vel. Rotación	4	3765.067	941.267	102.899	<0.001
Residual	240	2195.395	9.147		
Total	389	389858.259	1002.206		

La diferencia en los valores medios de los grupos de diferentes niveles de tiempo son mayores que las que podrían atribuirse al azar, presentando efecto tanto el factor membrana como la ω en el %RA. Así como la diferencia en los valores medios de los grupos de diferentes niveles de ω , son mayores que las que podrían atribuirse al azar, presentando efecto el factor membrana y tiempo, diferencia significativa con una $p \leq 0.001$.

Todos los comportamientos son diferentes significativamente en el %RA, con una $p < 0.001$, como se indica en la tabla 33, $q > 3.404$, al realizar la prueba de Tukey para comparar entre membranas. Con excepción de la comparación de HE9 con HE8 y HE8 con HE7. Prácticamente todas son diferentes.

Tabla 33. Comparación por factor membrana en la remoción de aceite (prueba de Tukey).

COMPARACIÓN	DIFERENCIA DE MEDIAS	q	P	$\alpha < 0.050$
HE9 vs HL7	47.231	125.902	<0.001	Si
HE9 vs HL8	43.200	115.157	<0.001	Si
HE9 vs HL9	37.692	100.475	<0.001	Si
HE9 vs HE7	2.215	5.905	<0.001	Si
HE9 vs HE8	0.938	2.502	0.486	No
HE8 vs HL7	46.292	123.400	<0.001	Si
HE8 vs HL8	42.262	112.655	<0.001	Si
HE8 vs HL9	36.754	97.974	<0.001	Si
HE8 vs HE7	1.277	3.404	0.154	No
HE7 vs HL7	45.015	119.996	<0.001	Si
HE7 vs HL8	40.985	109.251	<0.001	Si
HE7 vs HL9	35.477	94.570	<0.001	Si

Se procedió a realizar los cálculos de estadística descriptiva para los datos de %RA para las dos series de membranas, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 34. Con los resultados obtenidos se observó en las \bar{x} de los datos de %RA que sí influye significativamente la ω de la membrana en el %RA como se indica en la figura 29, al graficar velocidad de rotación con respecto a la $(\bar{x} - IC_{edia})$, hay un incremento significativo en el %RA al aumentar la ω .

Tabla 34. Estadística descriptiva de los datos de la eficiencia en %RA de las membranas series HL y HE.

ESTADÍSTICO	MEMBRANA					
	HL7	HL8	HL9	HE7	HE8	HE9
Media	42.538	46.569	52.077	87.554	88.831	89.769
Desviación estandar	18.847	20.309	21.987	26.716	26.835	26.719
Error estandar	2.338	2.519	2.727	3.314	3.329	3.314
IC media	4.670	5.032	5.448	6.620	6.650	6.621
Intervalo	68	75	85	99	99	99
Máximo	68	75	85	99	99	99
Mínimo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mediana	45	50	57	97	99	99
25%	30.500	34.250	39.750	94.000	97	98
75%	58.250	64	69.250	99	99	99
Simetria	-0.696	-0.763	-0.913	-2.830	-2.910	-3.039
Curtosis	-0.150	-0.0478	0.258	6.820	7.198	7.815

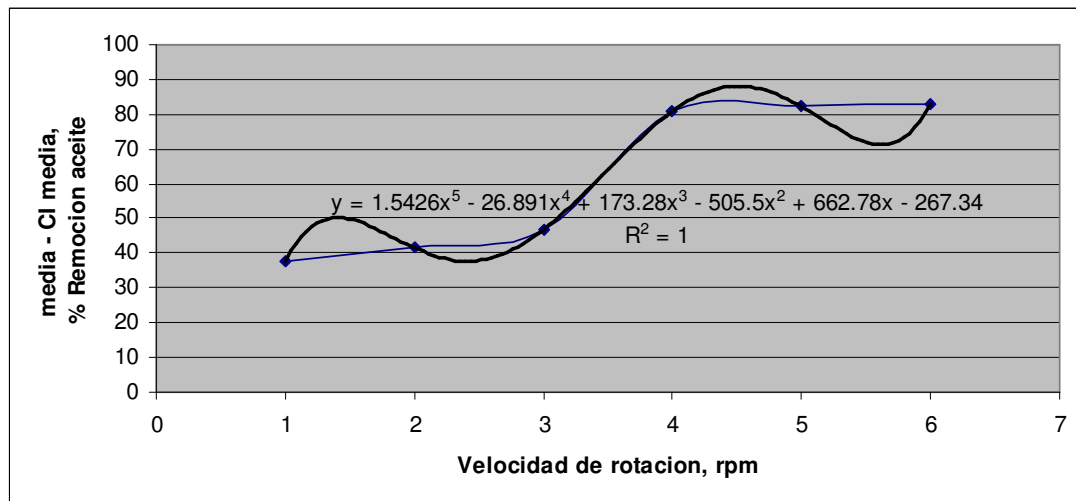


Figura 29. Correlación entre la ω con respecto a la $(\bar{x} - IC_{edia})$ de %RA de las diferentes membranas estudiadas.

4.4 Modelación

Para poder modelar el comportamiento de este tipo de membranas fue necesario determinar si cada membrana se comporta diferente y si existe diferencia significativa entre las membranas de la misma serie y entre las dos series, en los resultados experimentales de velocidad de flujo y eficiencia de remoción de aceite, al variar la velocidad de rotación y tiempo de operación del módulo de las membrana. Para ello se realizó un análisis de varianza para las seis membranas, empleando el programa SigmaStat® 2.01. Los resultados se presentaron en la sección 4.3 de esta tesis.

Como resultados del análisis estadístico se decidió utilizar los datos experimentales obtenidos en los primeros 120 minutos, ya que después de este tiempo no se observa diferencia significativa entre membranas.

Para obtener las gráficas y realizar la correlación de los datos se empleó el programa Microsoft Excel 2003. Las gráficas obtenidas con este programa se presentan en el anexo B.

Los modelos obtenidos se presentan en las tablas 35 y 36. Las gráficas generadas de las simulaciones se presentan en el anexo C. Para graficar los datos tanto experimentales como simulados se empleó el programa Surfer 8.

Tabla 35. Modelos obtenidos de los datos de velocidad de flujo de las series de membranas HL y HE.

MEMBRANA	MODELO
HL7	$J_{HL7} = 5263.6 e^{-0.0067 t} + 7.6194 \omega$
HL8	$J_{HL8} = 6961.2 e^{-0.00552 t} + 8.813657 \omega$
HL9	$J_{HL9} = 9791.2 e^{-0.00652 t} + 10.18277 \omega$
HE7	$J_{HE7} = 1791.45 e^{0.0024142 \omega} - 9.4713 t$
HE8	$J_{HE8} = 1156.336 e^{0.002885 \omega} - 6.9803 t$
HE9	$J_{HE9} = 771.41 e^{0.00335 \omega} - 5.86 t + 1250$
<p>Condiciones de operación de las membranas:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Tiempo de operación: 0 a 120 min, con muestreos cada 20 min. b) Velocidad de rotación de las membranas: 0, 250, 500, 750 y 1000 rpm. c) Temperatura de operación: 25 °C. d) Presión aplicada: 275.65 kPa (40 PSI). <p>Nomenclatura:</p> <ul style="list-style-type: none"> J = velocidad de flujo, L/m²d t = tiempo, min ω = velocidad de rotación, rpm 	

Las membranas de la serie HL presentan un decaimiento exponencial de la velocidad de flujo con respecto al tiempo de operación y aumenta proporcionalmente el flujo, con respecto a la velocidad de rotación del módulo rotatorio. El aumento de PVP en la preparación de las membranas, hace que sean mas electrofílicas, esto beneficia provocando que aumente la velocidad de flujo.

Tabla 36. Modelos obtenidos de los datos de %RA de las series de membranas.

MEMBRANA	MODELO
HL7	$\% \text{ Remoción aceite, HL7} = 16.9925 e^{0.00022 \omega} + 0.20674 t$
HL8	$\% \text{ Remoción Aceite, HL8} = 18.5315 e^{0.000183 \omega} + 0.21908 t$
HL9	$\% \text{ Remoción aceite, HL9} = 20.035 + 0.0109 \omega + 0.22782 t$
HE7	$\% \text{ Remoción aceite, HE7} = 54.027 e^{0.0021 t} + 0.040667 v$
HE8	$\% \text{ Remoción aceite, HE8} = 50 e^{0.0007 \omega} + 0.3125 t$
HE9	$\% \text{ Remoción aceite, HE9} = 60.747 e^{0.00044 \omega} + 10.945 \ln t - 20$
<p>Condiciones de operación de las membranas:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Tiempo de operación: 0 a 120 min, con muestreos cada 20 min. b) Velocidad de rotación de las membranas: 0, 250, 500, 750 y 1000 rpm. c) Temperatura de operación: 25 °C. d) Presión aplicada: 275.65 kPa (40 PSI). <p>Nomenclatura:</p> <ul style="list-style-type: none"> t = tiempo, min ω = velocidad de rotación, rpm 	

En cambio, las membranas de la serie HE presentaron un aumento exponencial de la velocidad de flujo con respecto a la velocidad de rotación del módulo rotatorio y una disminución proporcional con respecto al tiempo de operación. El aumento de CP24 en la preparación de las membranas hace que sean más negativas y por ende más electrofílicas, este aumento de CP24 provoca que aumente la velocidad de flujo. Pero al aumentar la velocidad de rotación, disminuye la velocidad de flujo.

Con respecto a la eficiencia en la remoción de aceite, las membranas de ambas series presentaron un aumento exponencial en la eficiencia de remoción

con respecto al aumento en la velocidad de rotación del módulo rotatorio y aumento proporcional con respecto al tiempo de operación del sistema. Pero siendo menos eficientes las de la serie HL que las de la serie HE. De igual manera, se mejora la eficiencia de remoción con el aumento de PVP y CP24, respectivamente.

Por otra parte, se realizó regresión lineal múltiple para las dos series de membranas, cuyos resultados se presentan en la tablas 37 y 38. Se pueden observar los modelo des las membranas HL y HE, que la velocidad de flujo se puede predecir con la combinación lineal de las variables independientes, tiempo y velocidad de rotación, ya que presentaron estas membranas una correlación >0.931 . Para el %RA, se puede predecir para las membranas de la serie HL, más no para la serie HE, ya que los modelos presentan una correlación < 0.593 .

Tabla 37. Modelos de regresión lineal múltiple de la velocidad de flujo (J) para las dos series de membranas.

MEMBRANA	MODELO (Velocidad de flujo, L/m ² d)	r
HL7	$J = 6333.431 - 33.707 t + 6.128 \omega$	0.961
HL8	$J = 7023.776 - 34.563 t + 7.769 \omega$	0.985
HL9	$J = 9505.991 - 44.54 t + 9.342 \omega$	0.960
HE7	$J = -766.015 - 7.31 t + 18.585 \omega$	0.952
HE8	$J = -377.393 - 6.122 t + 16.705 \omega$	0.931
HE9	$J = -26.91 - 4.738 t + 13.885 \omega$	0.944

Donde: t = tiempo, min; ω = Velocidad de rotación, rpm y r = Coeficiente de correlación

Tabla 38. Modelos de regresión lineal múltiple de %RA para las dos series de membranas.

MEMBRANA	MODELO (% Remoción aceite)	r
HL7	$\%RA = 10.484 + 0.238 t + 0.00689 \omega$	0.963
HL8	$\%RA = 11.798 + 0.255 t + 0.00828 \omega$	0.959
HL9	$\%RA = 14.409 + 0.272 t + 0.0101 \omega$	0.947
HE7	$\%RA = 57.719 + 0.204 t + 0.0107 \omega$	0.593
HE8	$\%RA = 61.121 + 0.195 t + 0.00874 \omega$	0.559
HE9	$\%RA = 64.56 + 0.188 t + 0.00538 \omega$	0.534

Donde: t = tiempo, min; ω = Velocidad de rotación, rpm y r = Coeficiente de correlación

5.0.- CONCLUSIONES

5.0.- CONCLUSIONES

Se efectuó el análisis de un sistema de membranas de ultrafiltración, acoplado a un disco rotatorio y se modeló el comportamiento de filtración y la remoción de emulsiones AC/AG. Se pudo comprobar la influencia en la composición de la membrana, la velocidad del disco rotatorio y el tiempo de operación, en la velocidad de flujo y en la eficiencia en la remoción de aceite de los datos analizados. La eficiencia en la velocidad de flujo se vio favorecida al incrementar la cantidad de PVP en la composición de las disoluciones con que fueron preparadas las membranas de la serie HL, el PVP le dió carácter de hidrofiliidad. Así como en las serie HE al incrementar la cantidad del copolímero CP24, para este caso le dió mayor hidrofiliidad por incrementar la carga negativa de la membrana..

Las dos series de membranas siguieron un patrón de decaimiento en la velocidad de flujo y, lógicamente, un aumento en la eficiencia de remoción de aceite, conforme se incrementa tiempo de operación del módulo. Para el caso de la velocidad de rotación del módulo, se provoca un efecto de turbulencia, evitando el ensuciamiento de la membrana, que favoreció tanto la velocidad de flujo como la eficiencia de remoción de aceite.

En conclusión, se puede observar que la velocidad de flujo es directamente proporcional a la velocidad de rotación e inversamente proporcional al tiempo de operación del módulo rotatorio para las dos series de membranas, como se indicó en la ecuación 31. Para el caso de la remoción de

aceite, se puede observar que la cantidad de aceite retenida es directamente proporcional a la velocidad de rotación de la membrana y al tiempo de operación del módulo rotatorio, para las dos series de membranas, como se indica en la ecuación 32.

Comparativamente, las mejores membranas – o las que presentaron mayor valor en la velocidad de flujo – fueron la serie HL y para la eficiencia en la remoción de aceite fueron las serie HE. Esto puede deberse a que tienen un valor A más pequeño, es decir un menor número de poros, pero del mismo tamaño que las de la serie HL, ya que ambas series tienen un MWCO en el mismo intervalo. También puede deberse a la cantidad de copolímero CP24 en la composición de la membrana y el carácter más hidrofílico de la membrana (más negativa).

Estadísticamente se obtuvo que las membranas de la serie HL pasaron la prueba de normalidad y, para la serie HE, la membrana HE9 no pasó la prueba de normalidad; ni para los datos de %RA para todas las membranas de la serie HE, como se indicó en la tabla 5. Se observa que $HL7 < HL8 < HL9$ en cuanto a J, esto está íntimamente relacionado con el aumento de PVP en la composición de las membranas, provocando que se incremente la hidrofiliidad con la cantidad de PVP en la composición.

En el análisis de estadística descriptiva, se puede observar que en las medias de los datos de %RA de las membranas serie HL no influye significativamente la velocidad de rotación de la membrana en el %RA.

Para el caso de las membranas de serie HE, el %RA incrementa en forma exponencial con la ω de la membrana. Existe diferencia significativa en el %RA con la variación de la ω de la membrana, sólo en las velocidades de 0, 250 y 500 rpm. En las ω de 500, 750 y 1000 rpm, no hay diferencia significativa en el %RA. Por lo que, no hay diferencia estadísticamente significativa con una $p = 0.886$, 0.085 y 0.799 , respectivamente. El poder de la prueba desarrollada con una valor de $\alpha = 0.050$ es de 0.049 .

Al efectuar anova de tres vías para la interacción entre los tres factores (membranas, velocidad de rotación y tiempo), se llega a la conclusión de que todas las membranas operan de manera diferente, pero no influye significativamente la velocidad de flujo (J) con respecto a la velocidad de rotación de la membrana (ω). Todos los comportamientos de las membranas son diferentes significativamente; se puede observar en las medias de los datos de %RA que sí influye significativamente la velocidad de rotación de la membrana en la remoción de aceite.

Con respecto a los modelos obtenidos con apoyo del software Excel, se llegó a modelos empíricos, donde se visualiza que las membranas de la serie HL presentan decaimiento exponencial de la velocidad de flujo con respecto al tiempo de operación y lo incrementan proporcionalmente con el aumento de la velocidad de rotación de la membrana. El aumento de PVP en la preparación de las membranas hace que sean mas electrofílicas, mejorando la velocidad de flujo.

Las membranas de la serie HE presentan decaimiento proporcional de la velocidad de flujo con respecto al tiempo de operación e incremento en forma exponencial con respecto a la velocidad de rotación de la membrana. El aumento de CP24 en la preparación de las membranas hace que sean más negativas y por ende más electrofílicas, lo que incrementa la velocidad de flujo.

Con respecto a la eficiencia en la remoción de aceite, las membranas de ambas series presentaron un aumento exponencial en la eficiencia de remoción con respecto al aumento en la velocidad de rotación del módulo rotatorio y aumento proporcional con respecto al tiempo de operación del sistema. Pero siendo menos eficientes las de la serie HL que las de la serie HE. De igual manera, se mejora la eficiencia de %RA con el aumento de PVP en las membranas de la serie HL y para las de la serie HE con el aumento del CP24. También el éxito de la separación de AC/AG depende de la velocidad de rotación utilizada (rpm).

Con la regresión lineal múltiple que se realizó para las dos series de membranas, se observa claramente que el aumento en la velocidad de flujo es directamente proporcional a la velocidad de rotación y decae proporcionalmente con el tiempo de operación. Los modelos obtenidos presentaron una correlación mayor a 0.93.

Para el %RA, se puede predecir para las membranas de la serie HL más no para la serie HE, ya que los modelos de esta última presentan una correlación menor a 0.593. En este tipo de membranas el aumento en el %RA es directamente

proporcional con la velocidad de rotación y con el aumento del tiempo de operación.

En forma general, se dedujeron los modelos que explican el comportamiento de la velocidad de flujo y eficiencia de las membranas, en función de la proporción polimérica realizada en la preparación que realizó Espinoza (2001). Estas estuvieron en función de las dos variables: velocidad de rotación y tiempo de operación, disminuyendo para ambas series la velocidad de flujo con respecto al tiempo y aumentando con respecto a la velocidad de rotación. El %RA aumentó con el transcurso del tiempo y con el incremento en la velocidad de rotación.

La disminución en la velocidad de flujo se atribuye al bloqueo que sufren las membranas durante el tiempo de operación del sistema y al incremento en la viscosidad de la disolución AC/AG. Aunque la disminución en la velocidad de flujo a través de la membrana se atribuye únicamente al ensuciamiento de la superficie de la membrana. Los modelos obtenidos se simularon matemáticamente y se logró predecir la funcionalidad de las membranas estudiadas en función de las variables de operación, llegándose a una aproximación con los datos experimentales.

Se evaluaron los datos experimentales con resultados simulados con los modelos matemáticos obtenidos, mismos que se indican tabulados y graficados en el anexo C. Como se puede observar en las características individuales de cada membrana, las cuales las membranas utilizadas tienen un MWCO similar,

lo que permite el paso de solutos con pesos moleculares similares, de esta forma se concluye que las proporciones de PVP para la serie HL y el CP24 para la serie HE sí influye en los resultados, tanto de velocidad de flujo como en el %RA, como se comenta en la sección de discusión de resultados de esta tesis.

Por otra parte, el sistema de membranas rotatorio ayuda a la eficiencia de remoción, ya que evita la rápida adhesión del aceite en la superficie de la membrana, evitando que se obstruya por ensuciamiento.

En este trabajo se cumplió con la meta esperada y se logró deducir los modelos matemáticos que más se aproximen a los datos experimentales, ya que al efectuar prueba de anova de una vía y la prueba t, para la comparación de datos experimentales y datos simulados se llegó a los resultados indicados de la tabla 39 a la 42. Al efectuar prueba de normalidad en estas comparaciones resultó fallida para las membranas de serie HE, en todos los casos.

Al realizar la comparación de los datos de velocidad de flujo del modelo empírico con los datos experimentales de la membrana HL8, resultó una diferencia significativa, mas no con los datos simulados con el modelo obtenido por regresión lineal múltiple, por lo que no se podrá utilizar este modelo para predecir el comportamiento de la membrana, en cuanto a velocidad de flujo. Para el caso de la membrana HL9, de los datos experimentales comparados con los datos obtenidos con el modelo de regresión lineal múltiple, resultó una diferencia significativa, por lo que no se podrá utilizar este modelo para predecir el comportamiento de la membrana en cuanto a velocidad de flujo. Las

membranas HE8 y HE9 resultaron diferentes significativamente a los modelos empíricos y a los obtenidos con regresión lineal múltiple, por lo que no se pueden utilizar estos modelos para predecir el comportamiento de las membranas, en relación al %RA.

Tabla 39. Comparación estadística de la velocidad de flujo de los datos experimentales con los datos simulados, serie HL.

MEMBRANAS	COMPARACIÓN	t	gl	P	IC _{media} (95%)	Poder de la prueba con $\alpha = 0.050$	CONCLUSIÓN
HL7	Datos experimentales vs Modelo empírico	-1.958	128	0.052	-2251.411 a 11.627	0.370	La diferencia en los valores medios de los dos grupos no es tan grande como para rechazar la posibilidad que la diferencia lleve a la variabilidad de muestreo aleatorio. No hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
	Datos experimentales vs MRLM*	0.000323	128	1.000	-1186 a 1187.218	0.050	
HL8	Datos experimentales vs Modelo empírico	-2.39	128	0.018	-2831.74 a 266.753	0.572	La diferencia en los valores medios de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
	Datos experimentales vs MRLM*	0.0004	128	1.000	-1329.366 a 1329.903	0.050	La diferencia en los valores medios de los dos grupos no es tan grande como para rechazar la posibilidad que la diferencia lleve a la variabilidad de muestreo aleatorio. No hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
HL9	Datos experimentales vs Modelo empírico	-1.581	128	0.116	-2902.894 a 324.74	0.214	La diferencia en los valores medios de los dos grupos no es tan grande como para rechazar la posibilidad que la diferencia lleve a la variabilidad de muestreo aleatorio. No hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
	Datos experimentales vs MRLM*	-12.624	128	≤ 0.001	-12365.178 a -9014.251	1.000	La diferencia en los valores medios de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia significativa entre los grupos comparados. Prueba de Tukey, q = 17.853

*MRLM: Modelo Regresión Lineal Múltiple.

Tabla 40. Comparación estadística de la eficiencia en %RA de los datos experimentales con los datos simulados, serie HL. Poder de la prueba con $\alpha = 0.050$: 0.999.

MEMBRANAS	COMPARACIÓN	t	gl	P	IC _{media} (95%)	CONCLUSIÓN
HL7	Experimentales vs Modelo empírico	0.0562	128	0.955	-6.316 a 6.685	La diferencia en los valores medios de los dos grupos no es tan grande como para rechazar la posibilidad que la diferencia lleve a la variabilidad de muestreo aleatorio. No hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
	Experimentales vs MRLM*	0.0153	128	0.988	-6.366 a 6.465	
HL8	Experimentales vs Modelo empírico	0.421	128	0.675	-5.466 a 8.42	
	Experimentales vs MRLM*	0.00895	128	0.993	-6.871 a 6.934	
HL9	Experimentales vs Modelo empírico	0.322	128	0.748	-6.325 a 8.787	
	Experimentales vs MRLM*	-0.00588	128	0.995	-7.455 a 7.411	

*MRLM: Modelo Regresión Lineal Múltiple.

Tabla 41. Comparación estadística de la velocidad de flujo de los datos experimentales con los datos simulados, serie HE.

MEMBRANAS	COMPARACIÓN	P	Prueba de Man-Whitney (n=65)	Prueba de Kruskal-Wallis (gl=1)	CONCLUSIÓN
HE7	Experimentales Vs Modelo empírico	0.658	T = 4353	H = 0.198	La diferencia en los valores de las medianas de los dos grupos no es más grande como para rechazar la posibilidad que exista diferencia en el valor esperado al azar. No hay diferencia estadísticamente significativa entre los grupos comparados.
	Experimentales Vs MRLM*	0.784	T = 4198	H = 0.0768	
HE8	Experimentales Vs Modelo empírico	0.592	T = 4373	H = 0.289	
	Experimentales Vs MRLM*	0.845	T = 4215	H = 0.0392	
HE9	Experimentales Vs Modelo empírico	0.306	T = 4037	H = 1.054	
	Experimentales Vs MRLM*	0.397	T = 4075	H = 0.722	

*MRLM = Modelo Regresión Lineal Múltiple

Tabla 42. Comparación estadística de la eficiencia en %RA de los datos experimentales con los datos simulados, membranas serie HE.

MEMBRANAS	COMPARACIÓN	P	Prueba de Man-Whitney (n=65)	Prueba de Kruskal-Wallis (gl=1)	CONCLUSIÓN
HE7	Experimentales vs Modelo empirico	0.32	T = 4471.5	H = 1.003	La diferencia en los valores de las medianas de los dos grupos no es mas grande como para rechazar la posibilidad que exista diferencia en el valor esperado al azar. No hay diferencia estadísticamente significativa entre los grupos comparados.
	Experimentales vs MRLM*	0.068	T = 4650	H = 3.366	
HE8	Experimentales vs Modelo empirico	≤ 0.001	T = 3406.5	H = 16.149	Prueba de Tukey q = 5.604). La diferencia en los valores de las medianas de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia estadísticamente significativa entre los grupos comparados.
	Experimentales vs MRLM*	0.049	T = 4681.5	H = 3.998	Prueba de Tukey q = 2.789). La diferencia en los valores de las medianas de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia estadísticamente significativa entre los grupos comparados.
HE9	Experimentales vs Modelo empirico	≤ 0.001	T = 3418.5	H = 16.083	Prueba de Tukey q = 5.525). La diferencia en los valores medios de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia significativa entre los grupos comparados.
	Experimentales vs MRLM*	0.040	T = 4700	H = 4.456	Prueba de Tukey q = 2.914). La diferencia en los valores de las medianas de los dos grupos es mas grande que el valor esperado al azar. Hay diferencia significativa entre los grupos comparados.

*MRLM = Modelo Regresión Lineal Múltiple

REFERENCIAS

- ASTM. Estandar Test Method for Oil and Grease in Water. Water and Environmental Technology. Sección 11, vol 11.02 ASTM-D-3921-99, **1999**.
- Baker, R.W.. *Membrane Technology and Applications*. Segunda edición. Editorial Wiley. 2004. pp-1-14.
- Brian E. R.; Lin, W; Viadero R.Jr.; Young, J. Treatment of oily wastes using high-shear rotary ultrafiltration. *Journal of environmental engineering*. **1997**. p1234-1242.
- Belkacem, M.; Matamoros, H.; Cabassud, C.; Aurelle, Y.; Cotteret, J.. New results in metal working wastewater treatment using membrana technology. *Journal of Membrane Science*. **1995**, 106, p195-205.
- Benito, J.M.; Ebel, S.; Gutierrez, B.; Pazos, C.; Coca, J. Ultrafiltration of a waste emulsified cutting oil using organic membranas. *Water, Air, Soil Pollut.* 2001, 128, 181-195.
- Chang, I. S.; Chungb, C. M.; Hanb, S. H. Treatment of oily wastewater by ultrafiltration and ozone. *Desalination* 2001, 133, 225-232.
- Daiminger, U.; Nitsch, W.; Pluncinski, P.; Hoffmann, S.. *Journal of Membrane Science*. **1995**, 99, 107.
- Daiminger, U.; Nitsch, W.; Pluncinski, P.; Hoffmann, S., Novel techniques for oil/water separation. *Journal of Membranes Science*. **1995**, 99, p197-203.
- Espinoza, G.H., Lin, S.W., *Revista Internacional de contaminación ambiental*, **2004**, vol 20, No. 002, pp. 77.

- Espinoza-Gómez J.H.. Tesis Doctorado en Ciencias en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana. Desarrollo de una membrana de ultrafiltración altamente hidrofílica para la separación de microemulsiones aceite/agua por medio de un sistema de membrana rotatorio. **2001**.
- Janknecht, P., Lopes, A.D., Mendes, A.M., *Environmental Science Technology*, **2004**, vol 38, No. 18, 4878.
- Kemmer, F.N., McCallion, J., Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones, Tomo I, Nalco Chemical Company, Editorial McGraw Hill, México D.F. **1992**. Pag 11-15.
- Lipp, P.; Lee, C.H.; Fane, A.G.; Fell, C.J.D.. *Journal of Membranes Science*. **1988**, 36, 161.
- Mallevalle, J.; Odendaal, P.E.; Wiesner, M.R., *Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones*. **1998**. Primera edición. Editorial Mc-Graw Hill. México D.F., p71-106, p415-420.
- Marchese, N.A. Ochoa, C. Pagliero and C. Almadiz. Pilot-Scale Ultrafiltration of an Emulsified Oil Wastewater. *Environmental Science Technology*, **2000**, 34, 2990-2996.
- Metcalf y Eddy. *Ingeniería de aguas residuales tratamiento, vertido y reutilización*. **1998**. Editorial McGraw-Hill. Mexico D.F. p53-102.
- Murray, B.S.; Drummond, C.J.; White, L.R.. *Journal Physic Chemical*. **1990**, 94, 6804
- Nalco. *Manual del agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. **1992**. Editorial MacGraw-Hill, México D.F., p11-1 a 11-14.

- Nazzal, F.F.; Wieser, M.R. *Water Environmental Research*, **1996**, 68, 1187.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- Sepúlveda, M.R., Ramos O.R., Villalobos M.F., *El agua en el ambiente, muestreo y análisis*. 2003, Editorial Plaza Valdez, p23-24.
- Roger C. Viadero Jr. and Brian E. Reed, Member, ASCE, Rotation and concentration effects in high-shear ultrafiltration. *Journal of Environmental Engineering*. July **1999**. p638-646.
- Pérez, S.S., Tesis doctoral: Remoción de arsénico de agua pobre en oxígeno disuelto, contaminada con As(III), vía un sistema de electro-flujo cruzado de membranas de nanofiltración, **2007**, ITT, p12-39.
- Viadero Jr. R.C.; Vaughan Jr. R.L.; Reed, B.E.. Study of series resistances in high rotary ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. **1999**, 162, p199-211.
- Weber, W.J.. *Control de la calidad del agua Procesos fisicoquímicos*. **2003**, Editorial Reverté, S.A., p319-325.
- Xianguo H.; Bekassy-Molnar, E.; Gyula V. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified. *Desalination*. **2002**, 149, p191-197.
- Referencias de internet:
 1. apps-shellmexico/lubricantes/index.asp.
 2. www.rocoles/bo/espanol/metalworking/acuulube.
 3. news/thomasnet/images/large/494033.jpg.

4. www.pfind.com/images2/Flowform1.jpg.
5. <http://www.yamit-f.com/spanish/Reverse-Osmosis-Systems.asp>

ANEXOS

Anexo A

Tabla A1. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo y en la separación de aceite/agua de la membrana HL7.

HL7		Velocidad de flujo, L/m ² d				HL7		Remoción de aceite (%)			
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
0	5210	8035	10541	13573	14947	0	0				
20	3940	6826	9418	11837	13565	20	17	18	20	25	26
40	3370	5962	8467	9763	11750	40	23	24	25	28	32
60	2592	5443	7690	8726	10195	60	28	29	31	32	35
80	2160	5098	6998	7862	9158	80	33	35	36	36	40
100	1814	4838	6566	6826	8122	100	39	41	42	42	44
120	1382	4406	5184	6134	7344	120	42	45	46	47	48
140	1210	3974	4666	5443	6826	140	45	50	50	50	52
160	950	3456	3715	4838	6048	160	48	54	55	55	57
180	778	2506	3283	4406	5184	180	50	58	60	60	61
200	605	1728	2592	3456	5011	200	53	62	63	63	64
220	432	1123	1987	3024	4493	220	57	64	65	66	66
240	346	950	1728	2938	4493	240	59	66	67	68	68

Tabla A2. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo y en la separación de aceite/agua de la membrana HL8.

HL8		Velocidad de flujo, L/m ² d				HL8		Remoción de aceite (%)			
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm
0	6739	9003	11232	14645	16140	0					
20	6100	8061	10109	12796	15094	20	19	20	23	27	32
40	5098	7430	9271	11500	14360	40	25	26	28	30	37
60	4147	6765	8424	10472	13478	60	31	32	35	35	40
80	3370	6160	7880	9867	12830	80	35	37	40	40	44
100	2506	5435	7249	9167	11232	100	42	43	45	46	50
120	2160	5072	6523	8510	9590	120	48	49	50	50	54
140	1987	4406	6065	7776	8640	140	52	53	54	55	59
160	1382	3715	5003	7171	8035	160	55	58	59	60	65
180	1296	2989	4441	6566	7517	180	58	63	64	64	69
200	1037	2359	3802	6048	6998	200	62	64	66	67	72
220	778	1356	2687	5357	6998	220	64	66	69	70	74
240	605	1296	2471	5270	6998	240	65	68	70	74	75

Tabla A3. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HL9.

HL9		Velocidad de flujo, L/m ² d					HL9		Remoción de aceite (%)				
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm		
0	10420	12709	17194	19915	22680	0							
20	7188	11320	14602	16727	19051	20	20	22	24	30	35		
40	5616	10800	11837	14437	17574	40	28	32	34	36	40		
60	4838	9867	10299	13202	16044	60	35	39	41	43	45		
80	4061	8640	9660	11638	14178	80	40	46	47	49	50		
100	3456	8061	8640	10774	12563	100	48	52	52	55	57		
120	2678	7551	7888	9461	11664	120	53	54	58	61	60		
140	2160	7171	7258	8182	11232	140	56	57	62	66	66		
160	1642	6307	6877	7776	10886	160	60	63	66	69	70		
180	1469	4752	6005	7258	10714	180	63	67	69	71	75		
200	1305	3888	5184	6998	10454	200	66	70	72	73	78		
220	1149	3283	4294	6912	10282	220	68	73	75	76	80		
240	1054	2592	3093	6653	10022	240	70	75	78	80	85		

Tabla A4. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE7.

HE7		Velocidad de flujo, L/m ² d					HE7		Remoción de aceite (%)				
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm		
0	2082	2860	7275	12156	20287	0							
20	1382	2592	6618	11500	20131	20	55	76	94	94	95		
40	1123	2419	6065	11232	19958	40	66	83	96	97	97		
60	1037	2264	5702	10938	19889	60	73	89	97	97	98		
80	864	2030	5547	10696	19820	80	83	95	97	98	99		
100	760	1884	5478	10558	19751	100	90	97	98	98	99		
120	674	1668	5340	10359	19475	120	91	97	98	99	99		
140	588	1503	5219	10247	19380	140	94	97	99	99	99		
160	518	1313	5132	10109	19336	160	95	98	99	99	99		
180	432	1158	4959	9953	19284	180	96	98	99	99	99		
200	363	1054	4838	9841	19284	200	96	99	99	99	99		
220	337	942	4821	9798	19284	220	96	99	99	99	99		
240	320	864	4821	9798	19284	240	97	99	99	99	99		

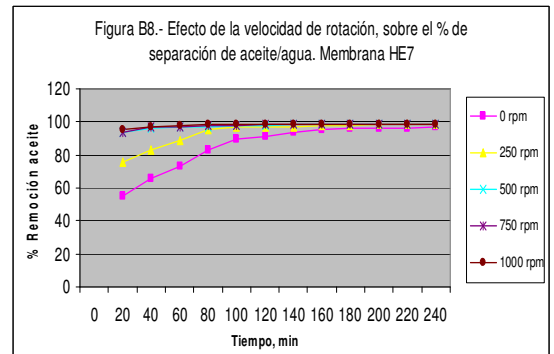
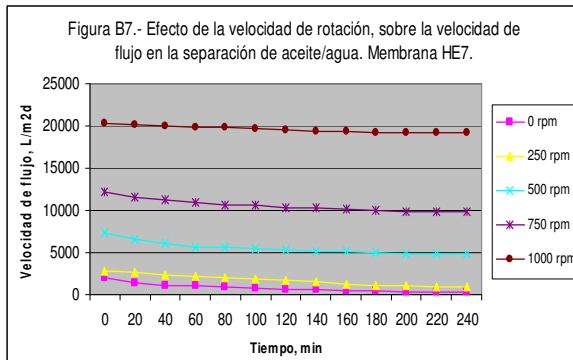
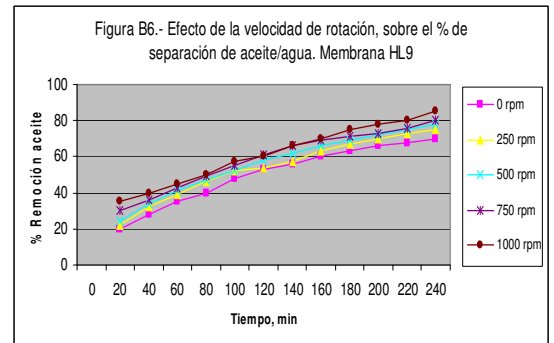
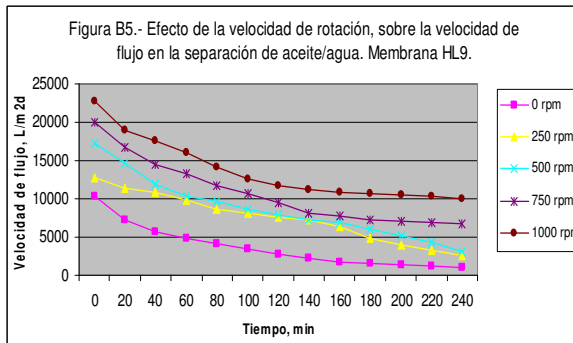
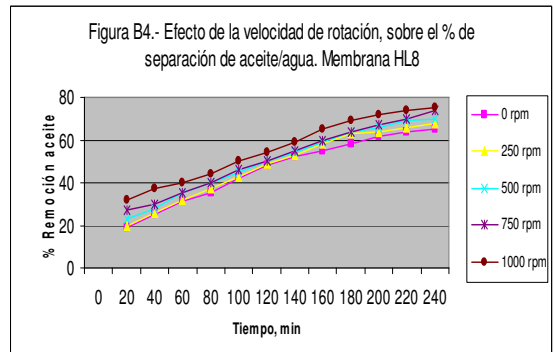
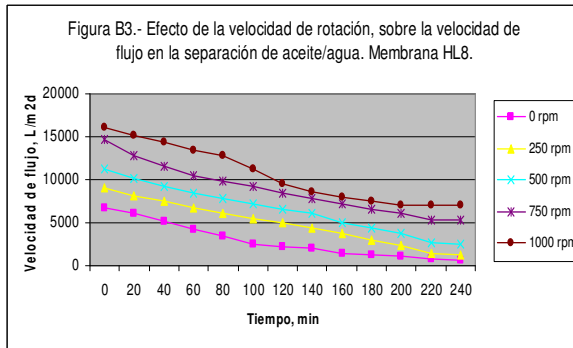
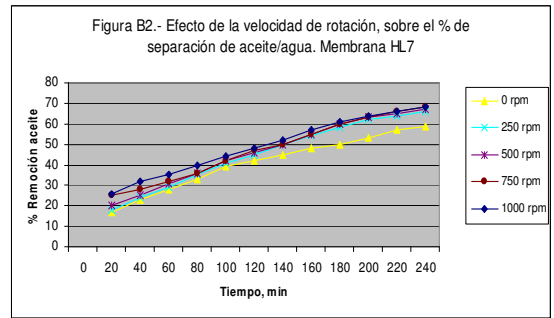
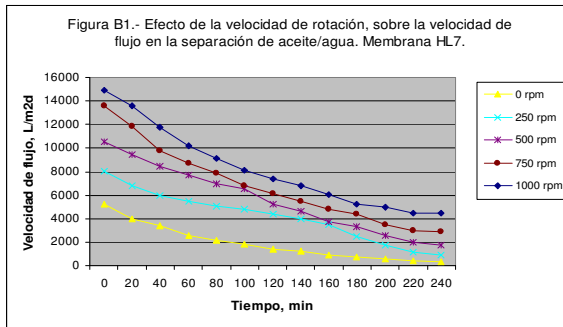
Tabla A5. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE8.

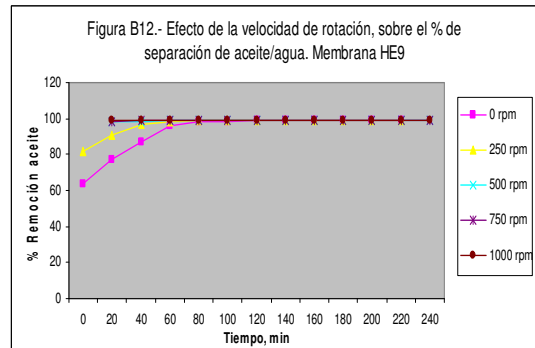
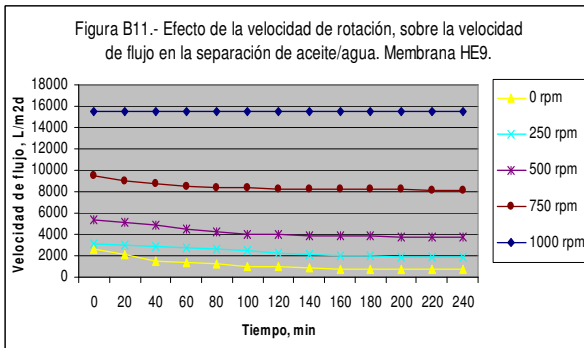
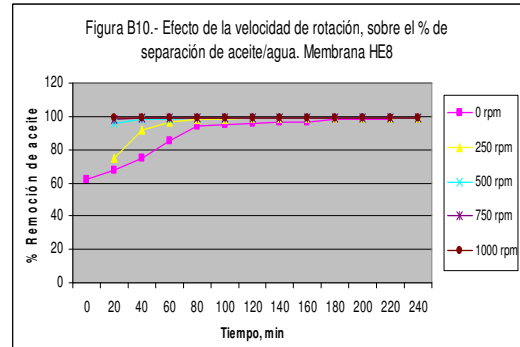
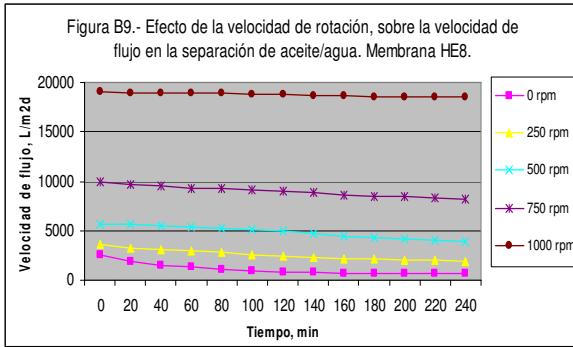
HE8		Velocidad de flujo, L/m ² d					HE7		Remoción de aceite (%)				
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm		
0	2506	3568	5668	9893	19025	0							
20	1814	3283	5590	9685	18991	20	62	75	96	98	99		
40	1469	3110	5486	9487	18948	40	68	92	98	99	99		
60	1296	2981	5400	9323	18913	60	75	97	98	99	99		
80	1123	2782	5270	9219	18878	80	85	98	99	99	99		
100	950	2592	5132	9089	18801	100	94	98	99	99	99		
120	864	2419	4959	8968	18740	120	95	99	99	99	99		
140	778	2290	4717	8821	18706	140	96	99	99	99	99		
160	691	2203	4458	8600	18645	160	97	99	99	99	99		
180	605	2125	4346	8467	18567	180	97	99	99	99	99		
200	605	2056	4130	8424	18533	200	98	99	99	99	99		
220	605	2004	3992	8294	18516	220	98	99	99	99	99		
240	605	1944	3905	8251	18516	240	98	99	99	99	99		

Tabla A6. Efecto de la velocidad de rotación en la velocidad de flujo en la separación de aceite/agua de la membrana HE9.

HE9		Velocidad de flujo, L/m ² d					HE9		Remoción de aceite (%)				
Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm	Tiempo (min)	0 rpm	250 rpm	500 rpm	750 rpm	1000 rpm		
0	2592	3154	5409	9461	15535	0							
20	2074	3024	5115	8960	15535	20	64	82	98	98	99		
40	1555	2868	4856	8692	15517	40	77	91	98	99	99		
60	1382	2756	4501	8528	15517	60	87	97	99	99	99		
80	1210	2618	4208	8433	15517	80	96	98	99	99	99		
100	1037	2462	4052	8346	15500	100	98	99	99	99	99		
120	950	2290	3940	8286	15500	120	98	99	99	99	99		
140	864	2134	3888	8260	15483	140	99	99	99	99	99		
160	778	2030	3853	8234	15483	160	99	99	99	99	99		
180	778	1970	3828	8208	15474	180	99	99	99	99	99		
200	691	1909	3810	8191	15474	200	99	99	99	99	99		
220	691	1875	3793	8130	15474	220	99	99	99	99	99		
240	691	1840	3784	8096	15474	240	99	99	99	99	99		

Anexo B





Anexo C

Modelo:

$$J_{HL7} = 5263.6 e^{-0.0067t} + 7.6194 \omega$$

Donde:

J = velocidad de flujo, L/m²d

t = tiempo, min

ω = velocidad de rotación, rpm

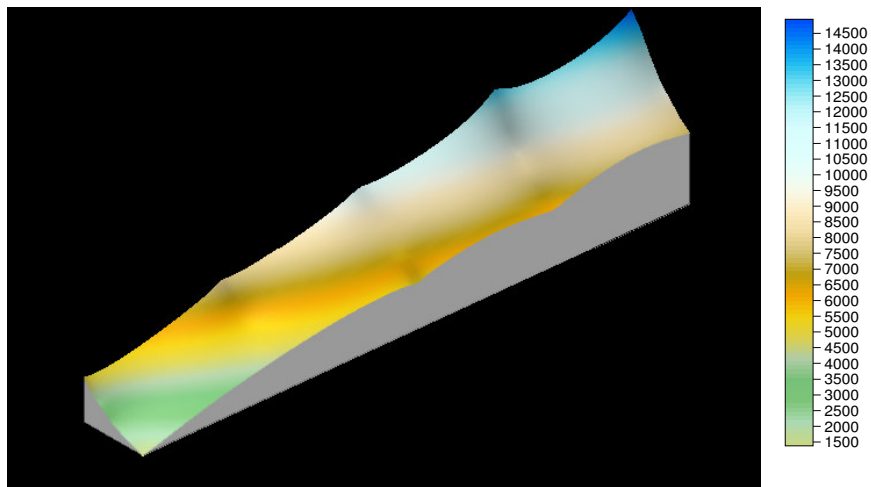


Figura C1. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HL7.

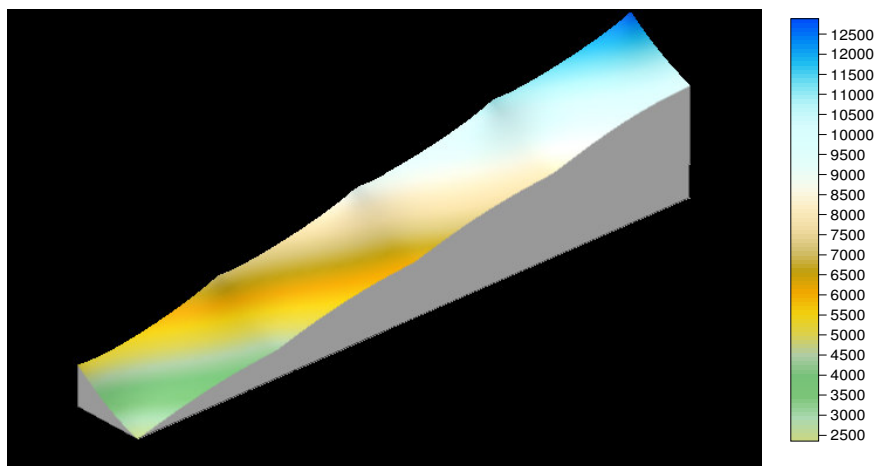


Figura C2. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL7.

Modelo:

$$\% \text{Remocion Aceite, HL7} = 16.9925 e^{0.00022 \omega} + 0.20674 t$$

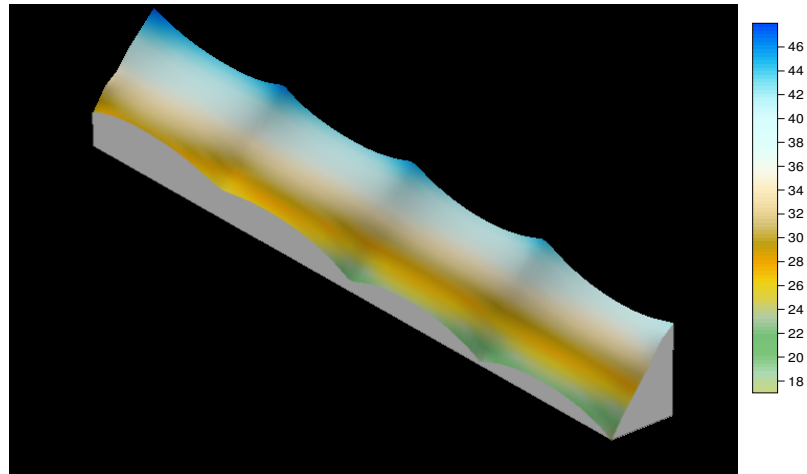


Figura C3. Comportamiento de los datos experimentales de % remoción de aceite. Membrana HL7.

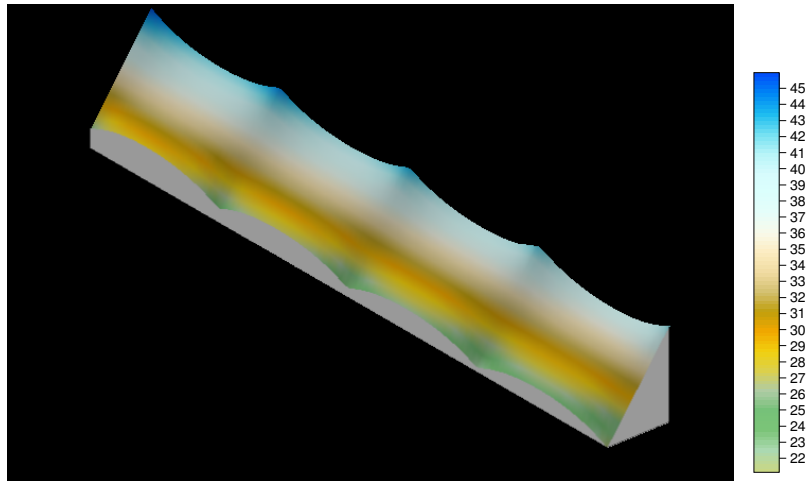


Figura C4. Comportamiento de los datos simulados de % remoción de aceite. Membrana HL7.

Modelo:

$$J_{HL8} = 6961.2 e^{-0.00552 t} + 8.813657 \omega$$

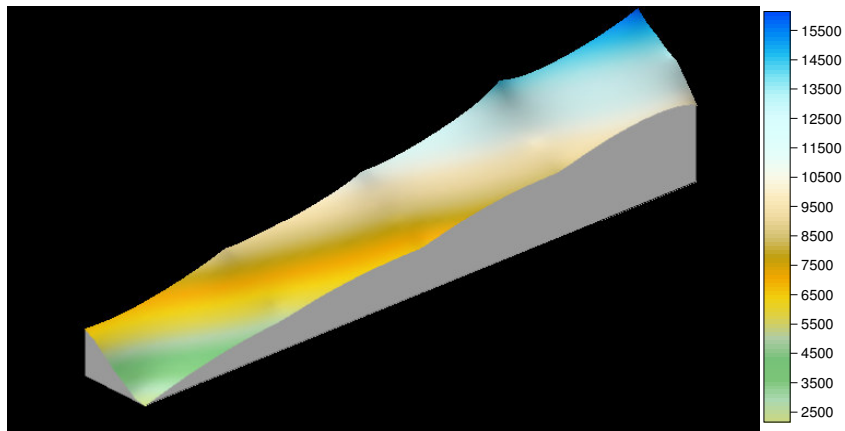


Figura C5. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HL8.

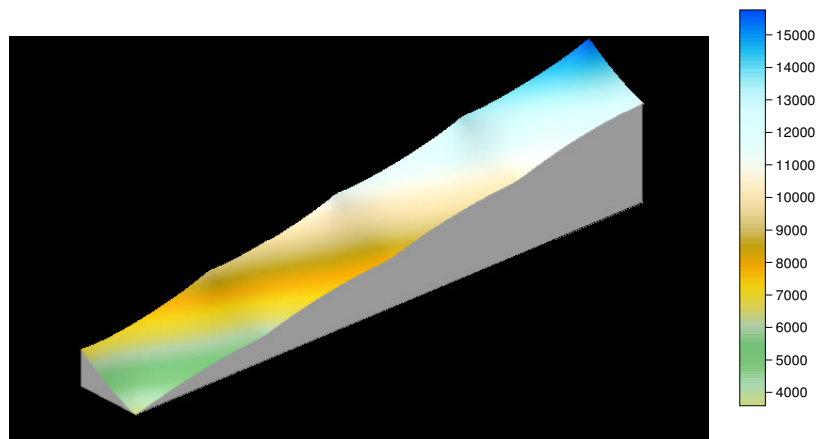


Figura C6. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL8.

Modelo:

$$\% \text{Remocion Aceite, HL8} = 18.5315 e^{0.000183 \omega} + 0.21908 t$$

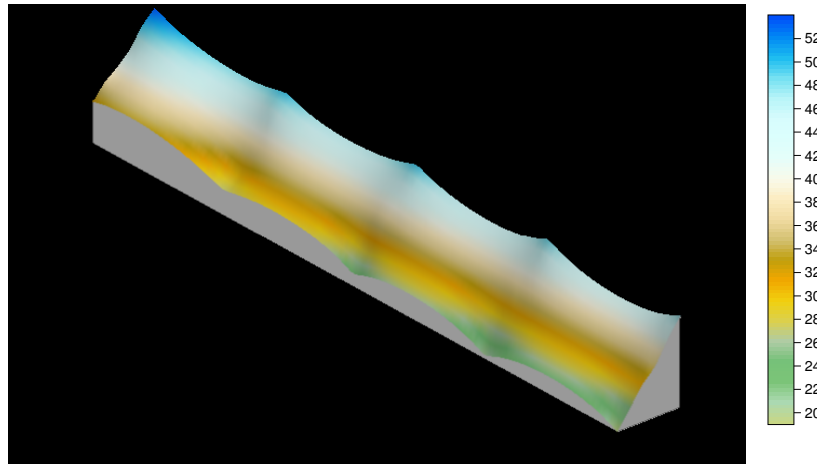


Figura C7. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HL8.

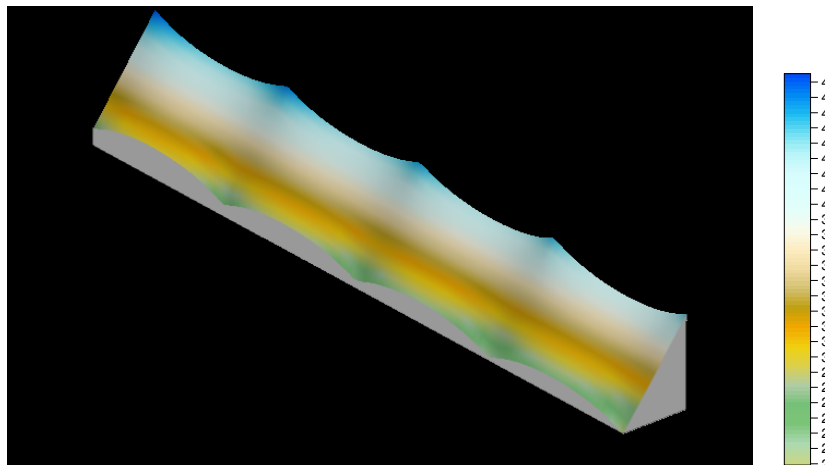


Figura C8. Comportamiento de los datos simulados de %RA. Membrana HL8.

Modelo:

$$J_{HL9} = 9791.2 e^{-0.00652 t} + 10.18277 \omega$$

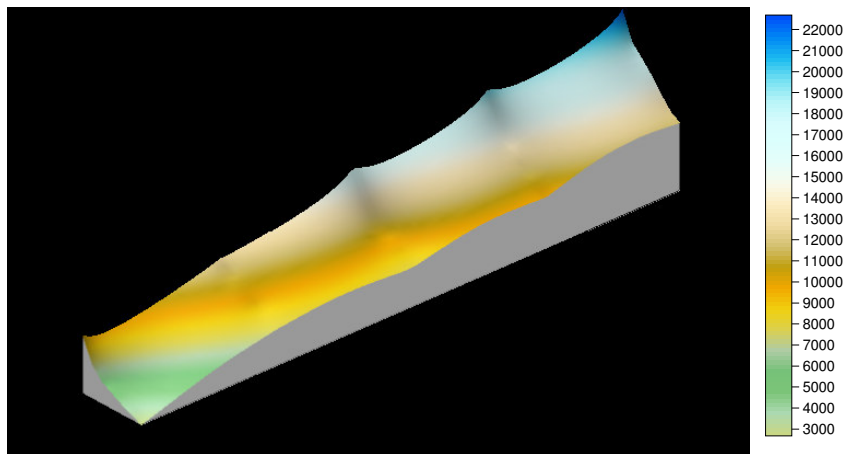


Figura C9. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL9.

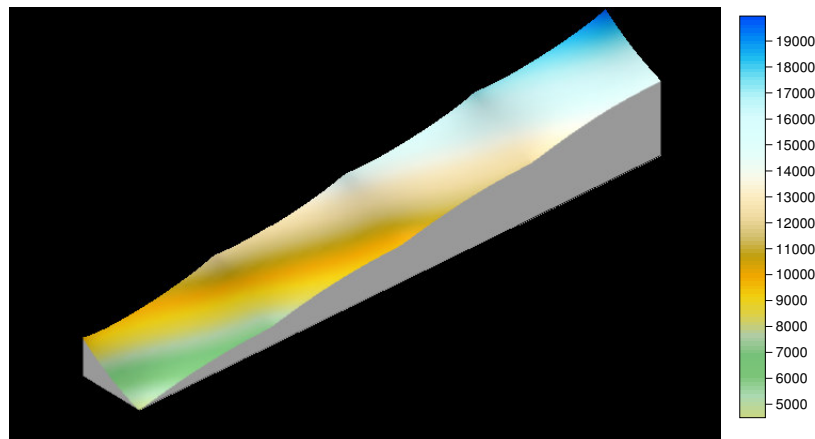


Figura C10. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HL9.

Modelo:

$$\% \text{ Remoción aceite, HL9} = 20.035 + 0.0109 \omega + 0.22782 t$$

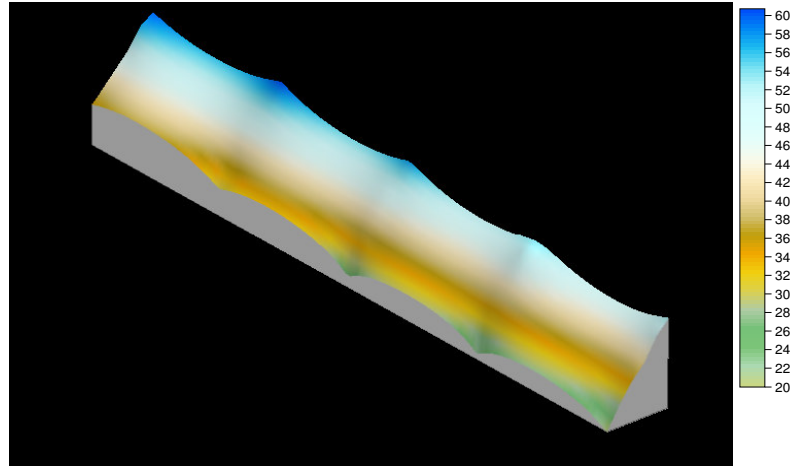


Figura C11. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HL9.

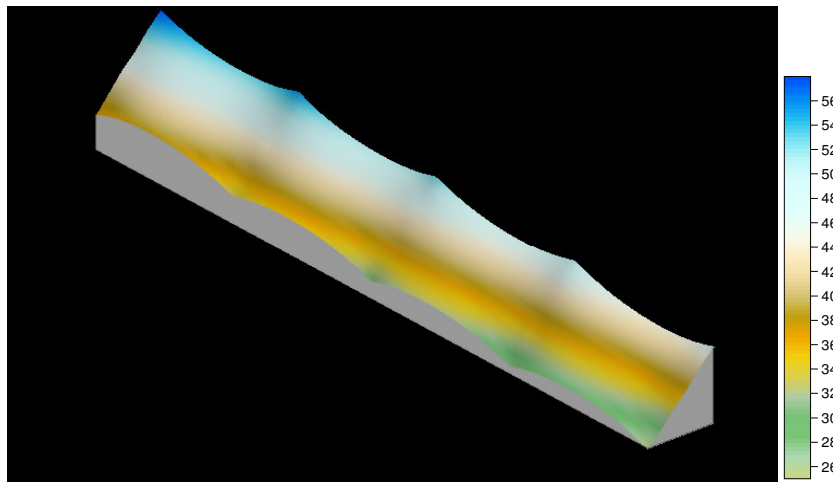


Figura C12. Comportamiento de los datos simulados de %RA. Membrana HL9.

Modelo:

$$J_{HE7} = 1791.45 e^{0.0024142 \omega} - 9.4713 t$$

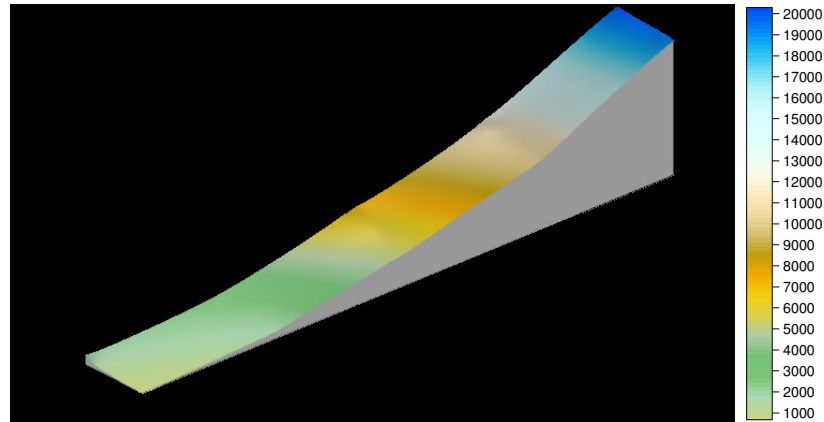


Figura C13. Comportamiento de los datos experimentales de la velocidad de flujo. Membrana HE7.

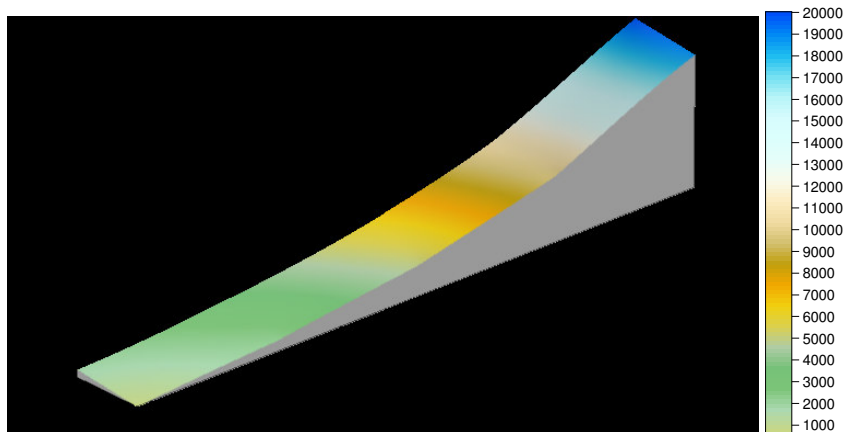


Figura C14. Comportamiento de los datos simulados de la velocidad de flujo. Membrana HE7.

Modelo:

$$\% \text{ Remoción aceite, HE7} = 54.027 e^{0.0021t} + 0.040667 v$$

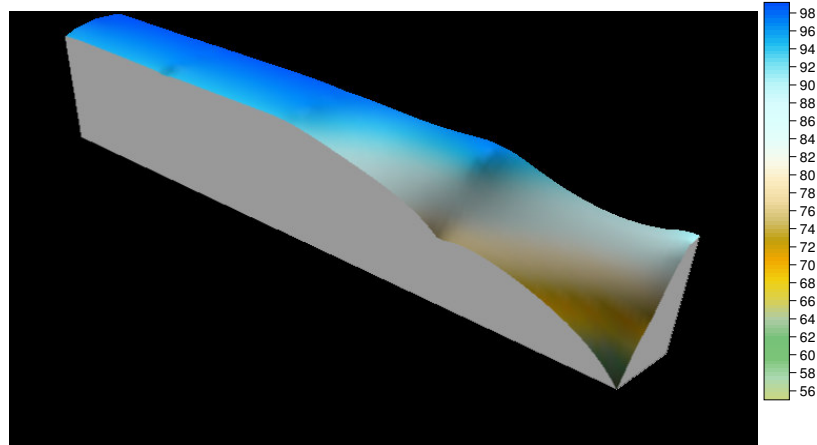


Figura C15. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HE7.

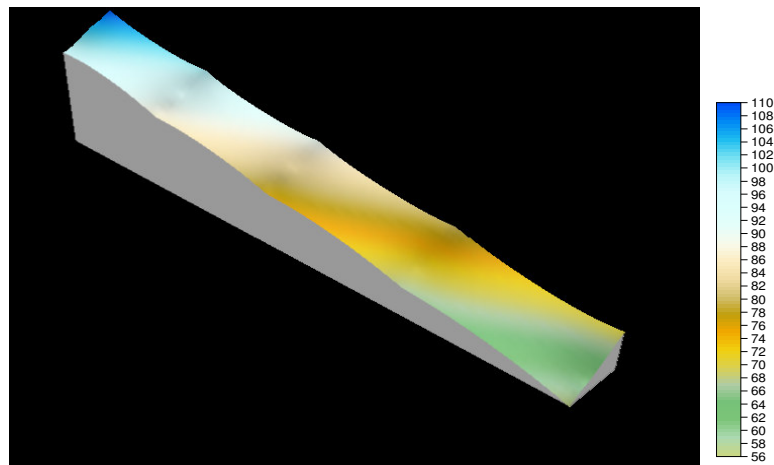


Figura C16. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HE7.

Modelo:

$$J_{HE8} = 1156.336 e^{0.002885 \omega} - 6.9803 t$$

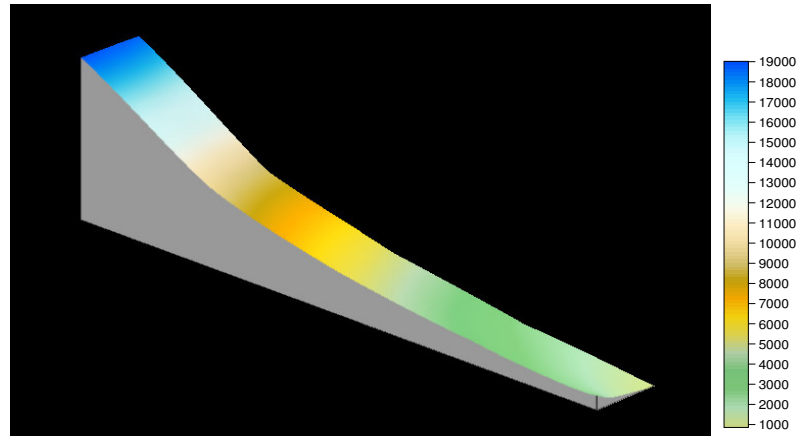


Figura C17. Comportamiento de los datos velocidad de flujo. Membrana HE8.

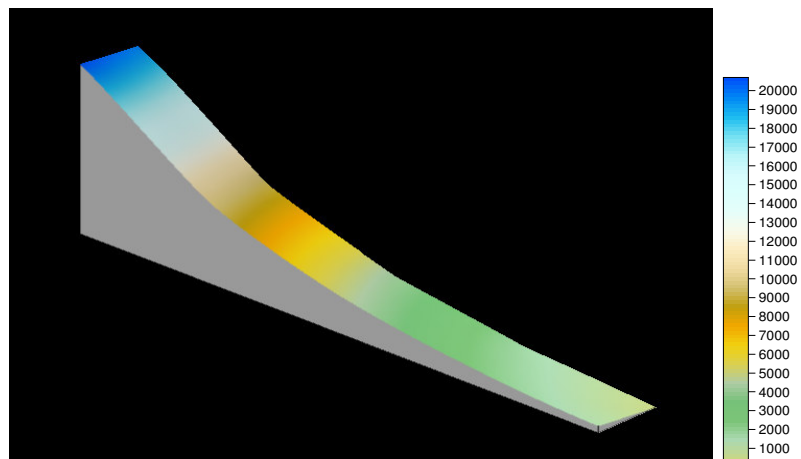


Figura C18. Comportamiento de los datos simulados de velocidad de flujo. Membrana HE8.

Modelo:

$$\% \text{ Remoción aceite, HE8} = 50 e^{0.0007 \omega} + 0.3125 t$$

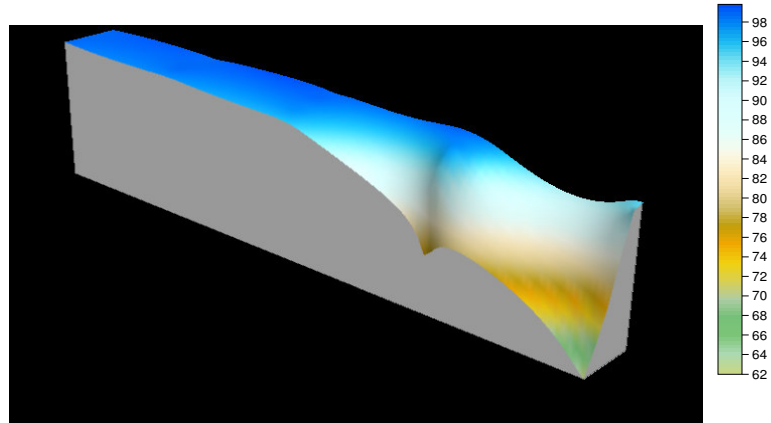


Figura C19. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HE8.

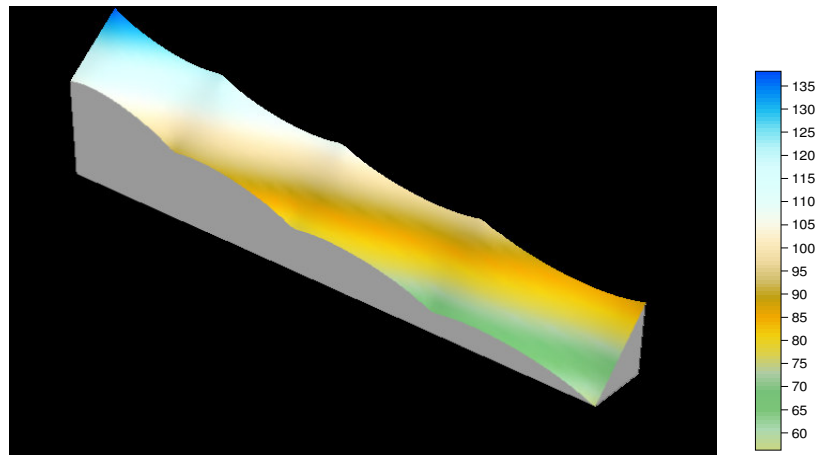


Figura C20. Comportamiento de los datos simulados de %RA Membrana HE8.

Modelo:

$$J_{HE9} = 771.41 e^{0.00335 \omega} - 5.86 t + 1250$$

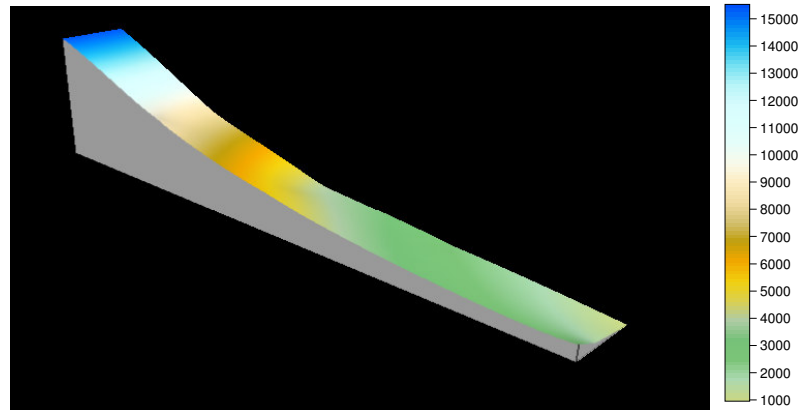


Figura C21. Comportamiento de los datos experimentales de velocidad de flujo. Membrana HE9.

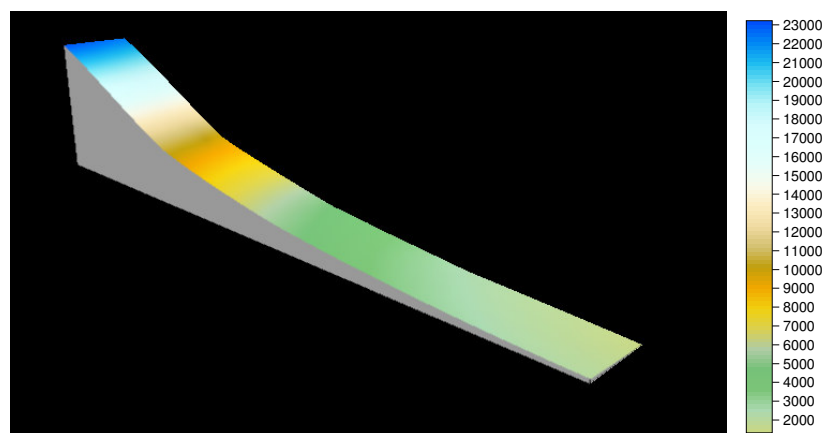


Figura C22. Comportamiento de los datos simulados de velocidad de flujo. Membrana HE9.

Modelo:

$$\% \text{ Remoción aceite, HE9} = 60.747 e^{0.00044 \omega} + 10.945 \ln t - 20$$

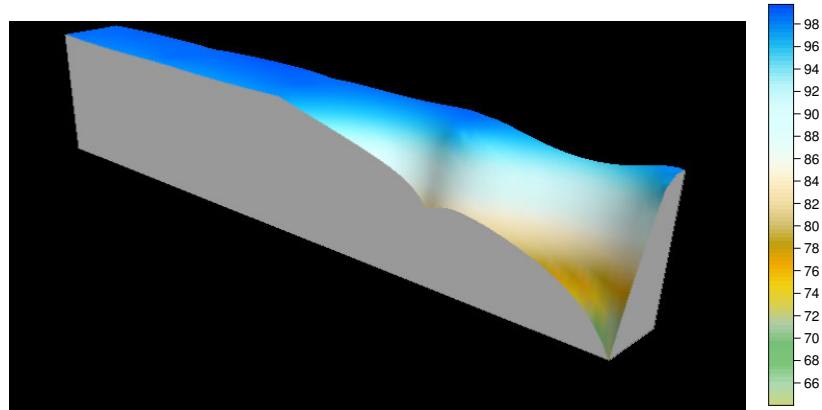


Figura C23. Comportamiento de los datos experimentales de %RA. Membrana HE9.

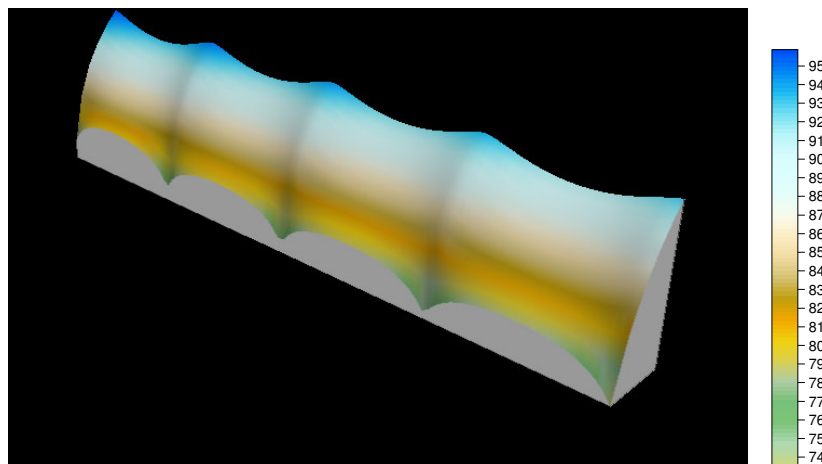


Figura C24. Comportamiento de los datos simulados de %RA. Membrana HE9.

Diffusion mechanism during the swelling hydroxy-methyl cellulose membrane formation

Heriberto Espinoza-Gomez · Raudel Ramos-Olmos ·
Cesar Garcia-Rios · Shui Wai Lin · Eduardo Rogel-Hernandez ·
Ana Ames-Lopez

Received: 18 November 2005 / Accepted: 16 August 2006 / Published online: 16 September 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract The conduction properties of HMC polymer gel prepared by the phase inversion method were investigated through the diffusion coefficient in order to confirm the conduction mechanism. The solution introduced in the polymer is stored in the pores and then penetrates into the polymer chains. For swelling the polymer network. A model describing the swelling hydroxy-methyl cellulose is presented. The model is used to predict the type liquid–liquid phase separation (instantaneous or delayed) that occurs when HMC-PVPD-Solvent-Water casting solutions are immersed in a gelation bath. The model includes the thermodynamic interactions parameters and the transport parameters. The predictions of the model agree with the experimental observations.

1 Introduction

The original idea of the phase inversion technique for the preparation of hydroxy-methyl cellulose membrane, was to form highly porous polymer membrane [1]. The carrier content would be determined by the amount of the solution trapped in the pores causes

swelling of the polymer chains with time to form swollen polymer network. It is expected that the migration feature of the carriers in the swollen region would be different from that in the mass of solution trapped cavities [8]. Investigation of the conduction mechanism corresponds to the understanding of how the carriers migrate in what sort of structure affected by what kind of interactions in the membrane surface. This is necessary for designing the materials in response to the intended use. The swollen mechanism is correlated with the morphological factors, such as the network structure of the swollen polymer and the distribution condition of the pores to trap solution, which are concerned with the field of carrier migration.

After the casting membrane is immersed in the solution bath, the solution enters the pores first to occupy them. The trapped solution in the pores next penetrate into the network of the polymer chains to swell them. These processes are repeating until the gel reaches an equilibrium and form the membrane. The situation is responsible for the carrier migration property of the gel electrolyte; but with the hydroxy-methyl cellulose these processes do not occur.

The membrane casting solution were prepared using several kinds of solvents [4], and this technique was previously reported [2]. The PVPD homo-polymer was used as a starting material.

2 Theory

2.1 Diffusion in the film

Yilmaz and McHugh [10], have reviewed models proposed to describe membrane formation by immersion

H. Espinoza-Gomez (✉) · R. Ramos-Olmos ·
C. Garcia-Rios · E. Rogel-Hernandez · A. Ames-Lopez
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería,
Universidad Autónoma de Baja California-Tijuana,
Carretera Tecnológica, 14418 Tijuana, B.C., México
e-mail: jhespinoza@uabc.mx

S. W. Lin
Centro de Graduados e Investigación del Instituto
Tecnológico de Tijuana, Apdo. Postal 1166 Tijuana
B.C., México

precipitation. Reuver et al. [7], made a major advance in the understanding of immersion precipitation when they showed that two types of membrane can form, depending on process conditions. Following the Reuver's [7] work, the conditions of continuity for the cast film prior liquid–liquid phase separation are written as

$$\frac{\partial(\phi_i/\phi_a)}{\partial t} = \frac{\partial J_i^p}{\partial m}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

where m is the coordinated in the polymer fixed frame of reference, defined as

$$m(z, t) = \int_0^z \phi_3(x, t) dx, \quad (2)$$

The variable ϕ_i , are the volume fractions of nonsolvent (1), solvent (2), and polymer (3); J_i^p is the volume flux of component i in the polymer-fixed coordinated system. After a short initial period after immersion, during which interfacial equilibrium [5] is attained, the following boundary conditions apply:

$$\phi_i(0, t) = \phi_i^*, \quad \text{and} \quad \phi_i(\infty, t) = \phi_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (3)$$

where ϕ_i^0 is the volume fraction of component i in the equilibrium with the gelation bath at the bath–film interface. These boundary conditions reflect the assumption of semi-infinite geometry that is applicable for a limited period after immersion. The assumption of constant interfacial compositions is valid either if mass transfer in the bath is purely diffusive, or if the mass transfer resistance of the bath is negligible compared to the resistance of the film.

The fluxes are related to the chemical potentials μ_i , through the Stefan–Maxwell equations:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^3 \phi_j \zeta_{ij} (v_j - v_i) \quad i = 1, 3. \quad (4)$$

By defining modified fluxes, N_{ij} , as

$$N_i = J_i^p t^{1/2}, \quad i = 1, 2, \quad (5)$$

and a new variable

$$\eta = mt^{1/2}, \quad (6)$$

the partial differential Eq. 1 are transformed into the ordinary differential equation

$$\eta \frac{d(\phi_i/\phi_3)}{d\eta} + 2 \frac{dN_i}{d\eta} = 0 \quad (7)$$

with boundary conditions

$$\phi_i(0, t) = \phi_i^* \quad \text{and} \quad \phi_i(\infty) = \phi_i^0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (8)$$

The Stefan–Maxwell Eq. 4 are transformed to

$$N_i = - \sum_{j,k}^2 F_{ij} T_{jk} \frac{d\phi_k}{d\eta} \quad i = 1, 2. \quad (9)$$

Equations 9 include a thermodynamics contribution, T_{jk} ,

$$T_{jk} = \frac{1}{RT} \phi_j \frac{\partial \mu_j}{\partial \phi_k}, \quad i = 1, 2, \quad (10)$$

and frictional contributions

$$F_{11} = \frac{(\xi_{21}\phi_1 + \xi_{23}\phi_3)}{|A|} \quad (11)$$

$$F_{12} = \frac{(\xi_{12}\phi_1)}{|A|} \quad (12)$$

$$F_{21} = \frac{(\xi_{21}\phi_2)}{|A|} \quad (13)$$

$$F_{22} = \frac{(\xi_{12}\phi_2 + \xi_{13}\phi_3)}{|A|} \quad (14)$$

In Eqs. 11, 12, 13 and 14,

$$|A| = \xi_{21}\xi_{13}\phi_1 + \xi_{12}\xi_{23}\phi_2 + \xi_{13}\xi_{23}\phi_3 \quad (15)$$

Reuvers and coworkers [6] assumed the ternary frictional parameters to be equal to the binary frictional parameters obtained from independent experiments performed with the corresponding binary systems. The solvent–nonsolvent binary frictional coefficient was assumed to be constant and was determined from diffusion experiments. The solvent–polymer binary frictional coefficient was assumed to be an exponential function of the polymer volume fraction; two functional parameters were determined from sedimentation measurements. The nonsolvent–polymer binary frictional coefficient was assumed to be proportional to the solvent–polymer binary frictional coefficient; the proportionality constant was used as an adjusted parameter in the model.

In this work, the solvent–nonsolvent ternary frictional coefficient was assumed to be equal to the cor-

responding binary frictional coefficient, which was estimated using the Wilke–Chang equation [9]. The ternary nonsolvent–polymer and solvent–polymer frictional coefficients were considered to be exponential functions of the polymer volume fraction, but were determined from flux measurements carried out with the ternary solutions concentrated polymer.

2.2 Diffusion in the gelation bath

Diffusion in the gelation bath can be described by the following equations [7]:

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial v_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial v_i}{\partial y} \frac{dX}{dt}, \quad (16)$$

$$\frac{dX}{dt} = -J_1^p(0, t) - J_2^p(0, t), \quad (17)$$

where J_i^p is the flux of component i in the polymer-fixed frame of reference, v_1 is the nonsolvent volume fraction in the bath, X is the position of the bath–film interface in the stationary system, and y is a position coordinate that moves with the interface, defined by

$$y = -x + X(t). \quad (18)$$

The mutual binary diffusion coefficient, D , is the concentration dependent. If the solvent–nonsolvent frictional coefficient is assumed to be constant, D , is given by the relationship

$$D = D_0 T_{11}^0, \quad (19)$$

where D_0 is the diffusion coefficient in the limit of pure solvent and T_{11}^0 is the thermodynamic correction term

$$T_{11}^0 = \frac{v_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dv_1}, \quad (20)$$

these equations should be solved simultaneously to obtain the composition profile in the film upon immersion.

3 Experimental

Poly(vinylpyrrolidone) (PVPD) (Polymers and monomers), with a number average molecular weight of MW 1,000,000 was dissolved in the appropriate solvent, in a clear bottle by tumbling under a heat lamp ($\sim 60^\circ\text{C}$) until forming a uniform solution. After that, the hydroxy-methyl-cellulose (HMC) was added. With the addition of HMC in to the casting solution, was

observed a gel formation independent of the solvent used, tumbling time, temperature, and polymer–solvent proportion. A known amount of each solution was poured into a Petri dish and contacted with a well-mixed gelation bath to known composition. The composition change in the bath was monitored by refractometry. The volume of the bath was at least three times larger than the volume of the polymer solution, reducing a typical experiment to no more than 5 wt%. The experiment was repeated three times for each polymer solution and bath.

After a short of initial period, the mass transfer resistance of the bath becomes negligible compared to that of the polymer solution. Thus, the interfacial composition was assumed to be constant. Consequently, the solvent and nonsolvent fluxes across the interface should be inversely proportional to the square root of the time, and so the composition change of the gelation bath should be proportional to the square root of the time.

3.1 Light transmission experiments

The light transmission of cast film was monitored during immersion precipitation using procedures and equipment described in the literature [6]. The experimental arrangement for the light transmission measurements is shown in Fig. 1. The membrane is cast on a glass plate attached to the gelation bath cover. The glass plate is turned upside down and placed on top of the gelation bath. The light source is a desk lamp above the gelation bath. Light transmission is measured and recorded as a function of time after immersion. The appearance of optical inhomogeneities in the film, the result of liquid–liquid phase separation, causes the light

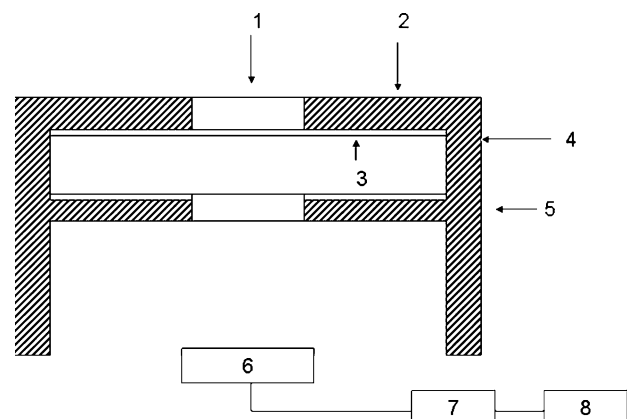


Fig. 1 Light transmission experiments; 1 light source, 2 gelation bath cover, 3 glass plate, 4 gelation bath, 5 supporting structure, 6 photocell assembly, 7 amplifier, 8 recorder

transmission to decrease. To increase the sensitivity of the light transmission experiment, the photocell was shielded from the ambient light by fabricating the gelation bath and the supporting with opaque black acrylic. Also, a pinhole to collimate the incident light from the source was placed between the gelation bath and the photocell. The onset of liquid–liquid phase separation should be observed as the light transmittance of the cast film decreased, either instantaneously or after a delay time period. But, in this case it was not happen.

4 Results

Table 1 show the experimentally determined fluxes of solvent and nonsolvent across the bath–polymer solution interface and estimated errors at 90% level of confidence. A decrease in the polymer concentration corresponds to a large increase in the fluxes of both solvent and nonsolvent; this increase is the result of increased driving forces for transport and decreased mass transfer resistance in the less concentrate polymer solution. The estimated errors of the nonsolvent fluxes are much larger than those of the solvent flux. A decrease in accuracy for the experiments with a higher DMF concentrate in the bath (10 and 15 vol%) is the result of increased scattering of the refractive index data because of some dissolved HMC in the bath.

4.1 Determination of transport parameters

The constant solvent–nonsolvent frictional parameters is given by [6]

$$\xi_{12} = \frac{1}{D_o} \quad (21)$$

The diffusion coefficient in the limit of pure DMF, D_o , is estimated using the Wilke–Chang equation to be $1.72 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

The solvent–polymer frictional coefficient is assumed to be an experimental function of polymer concentration:

Table 1 Modified flux of nonsolvent across the phase interface, $N_1 \times 10^4 \text{ (cm s}^{-1/2}\text{)}$

Bath composition	NMP	DMF	DMAC	DIOXANE
Water	5.820	5.06	5.05	2.540
Water + 10% solvent	6.745	4.125	4.55	2.105

$$\xi_{23} = \frac{1}{a} \exp[-b(\phi_1 + \phi_2)] \quad (22)$$

The nonsolvent–polymer frictional coefficient is also assumed to be an exponential function of the polymer concentration, with the form

$$\xi_{23} = \frac{sc}{a} \exp[-b(\phi_1 + \phi_2)] \quad (23)$$

The variable s is the ratio of molar volumes of non-solvent; the variables a , b , and c are adjustable parameters. If the ternary frictional coefficients in Eqs. 21 and 22 are equal to binary frictional coefficients, the parameters a and b are the same parameters that Reuvers et al. [6], obtained from sedimentation measurements, and the parameter c is the adjustable parameter used in their model.

The optimization method used to minimize the objective function with respect to the transport parameters was a conjugate gradient method with sequential ratio search [3]. It was found that optimization of the parameters a , b , and c separately was more efficient than optimizing all of the parameters at once.

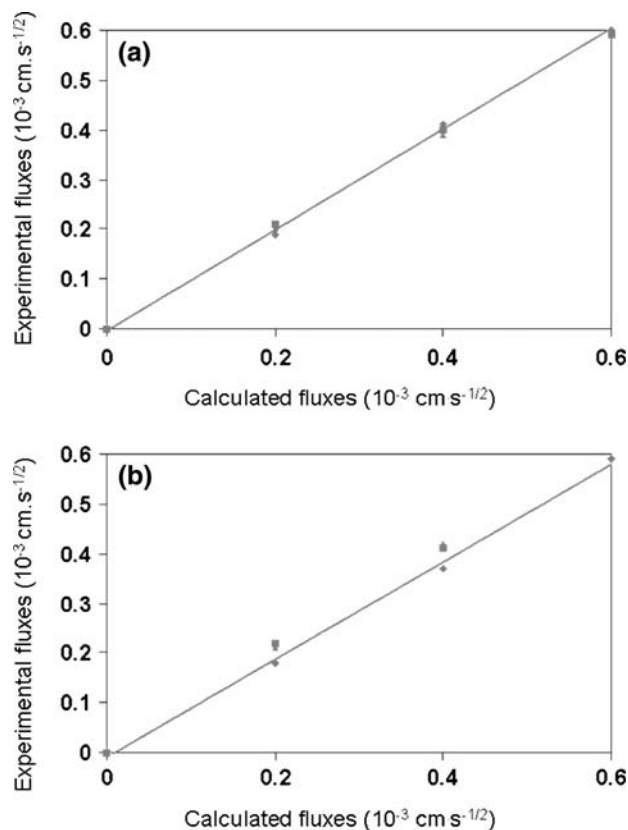
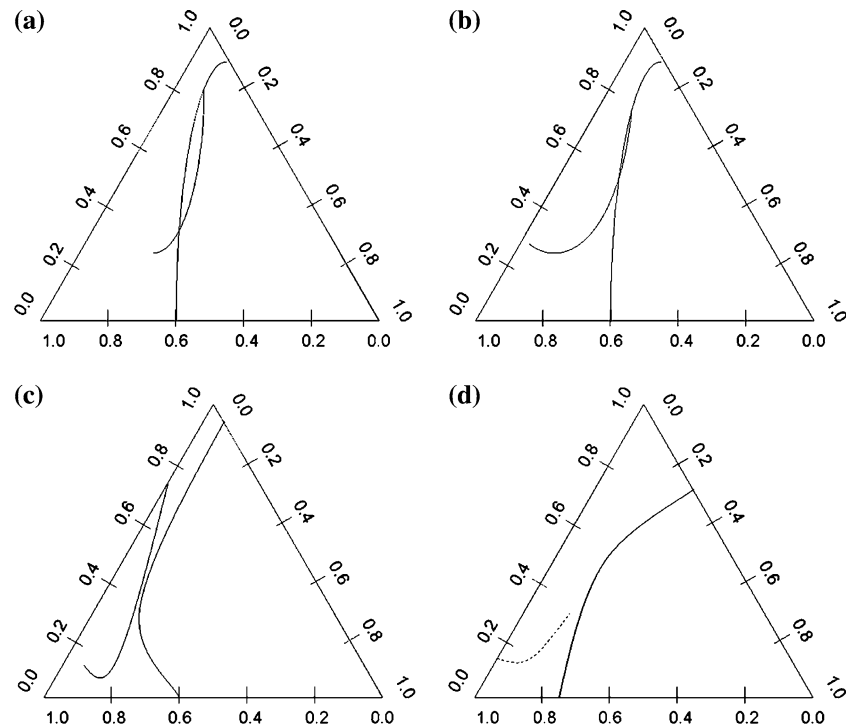


Fig. 2 Experimental fluxes as a function of calculated fluxes: **a** average results, **b** 90% confidence intervals

Fig. 3 Critical compositions separations. Points are experimental observations; curve is calculated from the model: **a** NMP, **b** DMF, **c** Dioxane, **d** DMAC



An objective function formed from calculated and specified boundary conditions as

$$F_{\text{obj}2} = \sum_{i=1}^2 (\phi_i^{\text{calc}} - \phi_i^o)^2. \quad (24)$$

This objective function was minimized with respect to initial concentration gradient using conjugate gradient method with sequential golden ratio search.

The experimental fluxes are compared with the calculated fluxes in Fig. 2. Analysis of the confidence intervals shows that the experiment with DMF solvent, is a outlier, possibly due to some initial polymer dissolution in the bath. For all experiment, the differences between the calculated experimental fluxes are less than estimated errors.

Figure 3 shows the predicted and observed effects of adding solvent to the gelation bath on membrane formation. The model predicts that the transition from instantaneous to delayed liquid–liquid phase separation occurs at higher initial polymer concentrations in the casting solution.

5 Conclusions

The model presented in this paper can be used to describe diffusion during the immersion precipitation step of membrane formation before the onset of liquid–liquid phase separation. The unknown transport

parameters for diffusion in a HMC-DMF-Water system were determined from independent measurements of solvent and nonsolvent fluxes across the polymer solution–gelation bath interface. Such a model with no adjustable parameters was successfully used to predict the initial casting solution compositions at which the transition from instantaneous to delayed liquid–liquid phase separation occurred. The model also predicts that the addition of small amounts of solvent into the gelatin bath cannot promote instantaneous liquid–liquid phase separation; this prediction has been verified by light transmission experiments done on the casting solution in the course of solvent–nonsolvent diffusion process.

Acknowledgments The research described in this article has been funded entirely or in part by the 10a Convocatoria Interna UABC, through Grant 3820.

References

1. Bottino A, Camera-rodà G, Capanelli G, Murari S (1991) The formation of microporous poly(vinylidene difluoride) membranes by phase separation. *J Membr Sci* 51:1–20
2. Espinoza-Gomez H, Lin SW (2001) Development of ultrafiltration membranes from acrylonitrile-copolymers. *Polym Bull* 47:297–204
3. Gottfried BS, Weisman J (1973) Unconstrained optimization. In: *Introduction to optimization theory*, chap 3. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, pp 66–135
4. Michot T, Nishimoto A, Watanabe M (2000) Electrochemical properties of polymer gel electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) copolymer and homopolymer. *Electrochim Acta* 45:1347–1360

5. Radovanovic P, Thiel SW, Hwang ST (1989) In: Boundary conditions for modeling the formation of integrally-skinned asymmetric membranes by immersion precipitation, presented at the 3rd Annual North American Membrane Society Meeting, Austin, TX
6. Reuvers AJ, Smolders CA (1987) Formation of membrane by means of immersion precipitation Part II. The mechanism of formation of membrane prepared from the system cellulose acetate-acetone-water. *J Membr Sci* 34:67–86
7. Reuvers AJ, van der Berg JWA, Smolders CA (1987). Formation of membrane by means of immersion precipitation Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. *J Membr Sci* 34:45–65
8. Saito Y, Kataoka H, Capiglia C, Yamamoto H (2000) Ionic conduction properties of PVDF-HFP type gel polymer electrolytes with lithium imide salts. *J Phys Chem* 104:2189–2192
9. Wilke CR, Chang P (1955) Correlation of diffusion coefficient in dilute solutions. *AIChE J* 1:264–270
10. Yilmaz L, McHugh AJ (1986) Modelling of asymmetric membrane formation. I. Critique of evaporation models and development of a diffusion equation formalism for the quench period. *J Membr Sci* 28:287–310

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ASYMMETRIC ULTRAFILTRATION MEMBRANE MADE WITH RECYCLED POLYSTYRENE FOAM AND DIFFERENT ADDITIVES.

RAUDEL RAMOS-OLMOS^A, EDUARDO ROGEL-HERNÁNDEZ^A, LUCÍA Z.FLORES-LÓPEZ^B, SHUI WAI LIN^B, AND HERIBERTO ESPINOZA-GÓMEZ^A *

(a) Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Calzada Tecnológico 14418, C.P. 22390 Del. Mesa de Otay Tijuana, B.C. México

(b) Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana. Apdo. Postal 1166, Tijuana, B.C. México.

ABSTRACT

This paper reports the synthesis and characterization of asymmetric ultrafiltration membrane made from recycled polystyrene foam (PS) with different additives and polyvinylpyrrolidone (PVP). The polystyrene is currently employed as packing, in fabrication of glasses and dishes.

The recycled polystyrene is inexpensive and easy to acquire and, at less in Mexico, not a conscience exists of recycled. The membranes were prepared by phase inversion process from casting solution containing polystyrene as polymer, 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as solvent, and polyethylene glycol (PEG) of different molecular weights and dioctyl phthalate (DOP) as additives. The membranes were characterized in terms of pure water permeation (PWP), molecular weight cut off (MWCO), flux and membrane morphology. The results revealed that the addition of PEG with high molecular weights, produce membrane with higher pure water permeation. The presence of additives affects the surface roughness and membrane morphology.

Keywords: PS-UF membrane, recycled PS, PS-additive membrane

INTRODUCTION

Since Loeb and Sourirajan first introduced the phase inversion method, tremendous amount of research have been performed to understand the mechanism of membrane formation. The common technique for the preparation of asymmetric ultrafiltration membranes is the phase inversion method.¹ The production of asymmetric ultrafiltration membrane is very much influenced by many factors that include the four components, which are polymer, solvent, nonsolvent and additive.² The presence of additive plays a crucial role in adjusting the membrane properties. The additives create a spongy membrane structure by prevention of macrovoids formation, enhance pore formation, improve pore interconnectivity and introduce hydrophilicity.³

Many researches have been done to investigate the effect of different types of additives on membrane morphology and performance.⁴⁻⁶

Kim and Lee⁷ investigated the effect of molecular weight of polyethylene glycol (PEG) on the formation of polyetherimide (PEI) asymmetric membrane; also they studied the use of PEG to control the thermodynamics and kinetics in casting system of polysulfone (PSf) membrane.⁸ Liu, *et al.*,³ used PEG as additive to enhance polyethersulfone (PES) hollow fiber. In all of these cases the PEG work as pore reducing or macrovoids suppressor, and give the membrane its hydrophilic character. Other studies revealed that the increase of the additive concentration has direct influence on the permeation flux and rejection rates.

By another hand, the polystyrene foam is utilized as packing and in the fabrication of products like glasses, dishes, and other disposable products. After to carry out a bibliographic research, itself has not been found that waste of polystyrene are utilized in the preparation of membranes. The waste of polystyrene foam, were employees just as were received, without determining the polymer molecular weight distribution, neither to give a cross linking processing prior to their dissolution, because we are focused in the recycled of this material. In Mexico, the average price for waste polystyrene is about 50 US cent per kilogram.

In this study we investigated the potential application of waste polystyrene to produce UF membrane, and the effect of different additives (PEG and DOP) on viscosity, pure water permeation, solute separation, flux and membrane morphology were investigated and discussed. The concentration and average molecular weight (Mw) of PEG was also studied on PS ultrafiltration membranes performance by changing the concentration of PEG from 10 to 20 wt% in the casting solution, and the average from 200 Da to 600 Da. The DOP concentration was kept constant.

In addition the PS membrane with PEG of different molecular weights were characterized by using solute transport data where a sieving curve is obtained by plotting solute retention versus mass for each PS ultrafiltration membrane.

Materials and Methods

The Polystyrene foam was compiled from packing rejected and itself employment without prior processing. 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), dioctyl phthalate (DOP), and polyethylene glycols with molecular weights of 200, 400,

and 600 Daltons were purchased from Fluka. Polyvinylpyrrolidone (PVP) (90 kDa) from Solutia. Feed solutions were prepared using distilled water. Other chemicals used were lithium bromide (Fluka), Dextran T-70 (70 kDa) and Dextran T-500 (500 kDa) from Pharmacia; Dextrans of average molecular weights of 162 kDa and 298 kDa from Sigma.

Preparation of casting solution

The castings solutions were prepared by dissolving a specific quantity in weight of polystyrene in NMP and stirred for several hours at room temperature. Then, additive was subsequently added with continuous stirring until the solution is completely dissolved and homogeneous. The resultant polymer solution was kept in a glass bottle and storage at room temperature to reduce the air bubbles in the casting solution.

The effect of the additives was investigated by preparing the various casting solutions. The compositions of the various casting solutions consisting of different PS:PVP:PEG relation are shown on Table 1. The viscosity of the different casting solution was measured using the Brookfield Viscometer at 25°C.

Table 1. Composition of the PS-ultrafiltration membrane casting solutions and their viscosities.

Increasing the contents of solids in the casting solution		
a (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 58% DOP = 2% PEG200 = 10% viscosity (cp) = 810	b (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 58% DOP = 2% PEG400 = 10% viscosity (cp) = 1200	c (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 58% DOP = 2% PEG600 = 10% viscosity (cp) = 1510
d (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 53% DOP = 2% PEG400 = 15% viscosity (cp) = 1100	e (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 53% DOP = 2% PEG400 = 15% viscosity (cp) = 1280	f (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 53% DOP = 2% PEG400 = 15% viscosity (cp) = 1700
g (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 48% DOP = 2% PEG600 = 20% viscosity (cp) = 1340	h (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 48% DOP = 2% PEG600 = 20% viscosity (cp) = 1590	i (wt%) PS = 20% PVP = 10% NMP = 48% DOP = 2% PEG600 = 20% viscosity (cp) = 2700

Membrane fabrication via phase inversion process

The casting solution was poured onto a texlan fabric laid flat on a clean glass plate at room temperature, and it was casted on a glass plate using a casting knife, the casting knife gap was set at 152 μm (6 mils). Immediately

after casting, the glass plate with the casted film was dipped into distilled water at room temperature. Membrane casting speed was controlled by a D.C. motor and was set at 0.10 m/s (20 ft/min). Phase inversion process starts and after a few minutes a thin polymeric film supported on the texlan separated out from the glass. The membrane was washed with distilled water and kept in the water bath until it is ready for evaluation. All flat sheet membranes were visually inspected for defects and good areas were chosen for membrane evaluation.

Ultrafiltration experiments

Ultrafiltration experiments were performed using a cross flow test cell at 275.6 kPa (40 psig) at 25°C. Membrane sample with area of $2.212 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ was placed in the test cell with the active skin layer facing the incoming feed. The membrane was tested for pure water permeability and A-Value ($\text{Kg}/(\text{Pam}^2\text{s})$) experiments using distilled water.

The water used for the molecular weight cut off (MWCO) determination, was purified using ion-exchange resin followed by distillation. Dextrans of average molecular weights of 70, 162, 298, and 500 kDa were employed. The dextran solution was prepared by dissolving each individual dextran in 0.10 M NaCl solution buffered with phosphate at pH 7.

The volume of permeate was collected at 6, 12 and 16 min after the test run was started. The Refractive Index of permeate was determined 30 min after the permeate sample was collected. The content of the Dextran in the feed and in permeate was determined by an "Abbe-refractometer" (0 to 10%) at 25°C by measuring the Refractive Index of permeate and the feed against a blank and standard solution containing 0% and 1.0% dextran, respectively. The average MWCO of the test membrane is defined as the membrane sample having a 90% or better rejection of the dextran in the feed.⁹⁻¹¹

Membrane performance evaluation

Membrane characterization of pure water permeation (PWP) for the PS ultrafiltration membrane was calculated from the equation:

$$PWP = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} \quad [1]$$

where Q is volume of the permeate (L), A is membrane surface area (m^2) and Δt is permeation time (hour). The solute separation of the membrane was given by:

$$R(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right] \cdot 100 \quad [2]$$

where C_p is solute concentration in permeate stream and C_f is solute concentration in feed stream. The flux (J) in the presence of solute for the ultrafiltration membranes is obtained by:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad [3]$$

where V is volume of permeate (L), A is membrane surface area (m^2) and Δt is permeation time (hour).

Scanning Electron Microscopy (SEM) of PS/PVP ultrafiltration membranes

The cross-sectional morphologies of the membranes were sputter-coated with gold using a Technic's Hummer 5 sputter-coated with a current of 15 mA for 3.5 min. The coated membranes were viewed with a JSM 5300 Scanning Electron Microscope, which was operated at an accelerating voltage of 10 keV.

In order to preserve the original dimensions of the pore and the porous structure of the membrane, the remaining water in the membrane was removed by a "Solvent Exchange" process which was carried out in the following manner. The wet membrane coupon was first soaked in pure isopropyl alcohol for 30 min; after that, the membrane coupon was subsequently soaked for 30 min in each isopropyl alcohol/hexane solution (75:25, 50:50 and 25:75). Finally the membrane was soaked in 100 % Hexane for 30 min. The hexane within the membrane was dried under vacuum. Sample membranes to be examined by SEM were cut out and fractured in liquid nitrogen. The dried fractured membrane samples were sputtered with gold, and then the cross-sectional scanning electron micrograph of each membrane was recorded.

Atomic Force Microscopy (AFM) of PS ultrafiltration membranes

The surface morphology (3D topographic images) and roughness analysis of mean roughness (R_a), the root mean square of data (R_z) and the mean difference in the high between the five highest peak and the five lowest valleys (R_y) for PS ultrafiltration with different additives were characterized by contact mode with a Burleigh II AFM, equipped with a non-contact/contact head and a 100 μm scanner, which was operated at a constant force mode (reference force 5nN). The wet membrane coupons were attached to a platinum sample holder that was mounted on the piezo scanner of the AFM. AFM images were acquired at a scan rate of 1.0-2.0 kHz and at an information density of 256x256 pixels (area 2nm x 2 nm).

RESULTS

Polymer solution properties

The experimental results indicate that the basic membrane characteristics depend on the composition of PS:PVP:PEG membrane casting solution. The trends of these changes are summarized in Table 2. It is observed that different molecular weight PEG has significant influence on viscosity of casting solution. Membrane casting solution with 20 wt% of PEG600, 10 wt% of PVP and 20 wt% of PS has the higher viscosity (higher solid content), while membrane casting solution with 10 wt% of PEG200, 10 wt% of PVP and 20 wt% of PS has the lower viscosity (lower solid content). Membrane without DOP as additive was fragile and this condition did not change with PS:PVP:PEG wt% variations, the results of this group of membrane are not discussed on this paper.

Table 2. Membrane characterization parameters.

Increasing the average Mw of PEG in the casting solution			
Increasing the content of solids in the casting solution	a (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG200 = 10% Thickness = 117 μm PWP = 6.2 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 298 kDa < MWCO < 500 kDa Water content = 25%	b (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG400 = 10% Thickness = 120 μm PWP = 6.4 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 27	c (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG600 = 10% Thickness = 127 μm PWP = 7.7 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 35%
	d (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG200 = 15% Thickness = 130 μm PWP = 38.2 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 298 kDa < MWCO < 500 kDa Water content = 28%	e (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG400 = 15% Thickness = 139 μm PWP = 43 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 30%	f (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG600 = 15% Thickness = 147 μm PWP = 86.2 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 37%
	g (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG200 = 20% Thickness = 135 μm PWP = 79 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 298 kDa < MWCO < 500 kDa Water content = 25%	h (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG400 = 20% Thickness = 137 μm PWP = 92 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 35%	i (wt%) PS = 20% PVP = 10% DOP = 2% PEG600 = 20% Thickness = 142 μm PWP = 120 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 500 kDa < MWCO > 750 kDa Water content = 35%

The viscosities are observed to increase with the presence of additives. Increase in the molecular weights of additives increased the viscosity of the casting formulations. Polymer solution with PEG 600 (20 wt%) as additive has an almost one and half fold increase in viscosity compared to polymer solution with PEG 600 (15 wt%) additive. The DOP is used as a plasticizers for ionophore membranes, while the PEG 600 was used as additive to enhance polymer dope viscosity in cellulose acetate blend ultrafiltration membranes¹².

Pure water permeation

The PWP is significantly affected by molecular weight of PEG added to casting solution. Water permeability of PS membrane without additives was not measured because the fragility of the membrane obtained. The membrane added with PEG200 (10%), exhibits a pure water permeability of 6.2 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$, while ultrafiltration membrane containing PEG400(10%) and PEG600(10%) 6.8 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$, and 7.7 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectively. Increasing the PEG molecular weight, in the membrane casting solution, produce membranes with higher water permeability. By another hand the membrane with PEG600(20%) and DOP(2%) exhibits the higher PWP of 120 $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Figure 1). Apparently the

presence of additives on the casting solution, have an influence in the formation of pore size of the membranes. Ultrafiltration membrane permeability is conceptually related to its pores.¹³

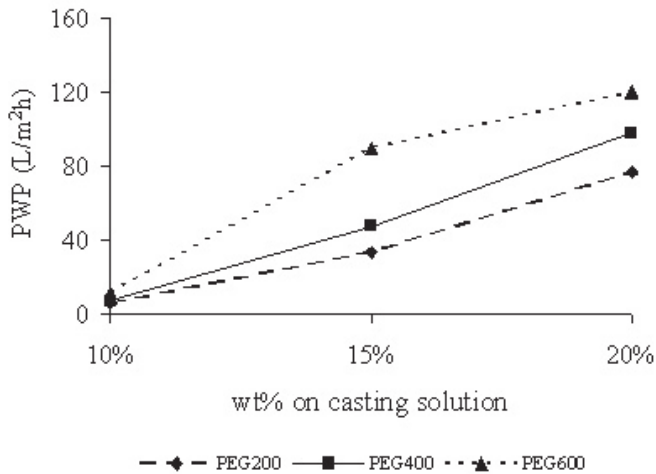


Figure 1. Pure water permeation for PS/PVP membranes with different PEG molecular weight and concentration (2wt% DOP:10 wt% PVP:20 wt% PS)

Molecular weight cut off results (MWCO)

By definition, molecular weight cut off is molecular weight that 90% rejected by the membrane.^{9,11,14,15} MWCO is a pore characteristic of the membrane and it is related to rejection for a given molecular weight of solutes. The molecular weight cut off has linear relationship with pore size of the membrane.¹⁶

It is observed (Figure 2) that PS/PVP ultrafiltration membranes with low PEG molecular weight exhibit a low MWCO. As it is to be expected, membranes with high pure water permeability, have a higher molecular weight cut off, due to that pores of smaller size they sit.

Microscopic morphology of PS/PVP ultrafiltration membrane

The scanning electron micrographs (SEM) of membrane cross-section are shown in Figure 3.

The SEM images of PS/PVP ultrafiltration membranes changed with concentration of additives. The SEM images indicated that the membranes have asymmetrical structure with a skin layer at the top, intermediate layer and a bottom layer.

The morphology of the PS/PVP ultrafiltration membrane cross-section changed as the formation of macrovoids is influenced by the addition of additive. We can observe the increase of the voids size with the increase of the solid (Figure 3 (a), (d), (g)). If we increase the molecular weight of PEG, the macrovoids increases in size, and the asymmetric layer thickness increases too (Figure 3(d-f)). The solution with DOP and PEG produce membranes with a bottom layer with sponge like structure, very regular macrovoids and low asymmetry structure. Pure water permeation is strongly dependent on the top layer and sub-layer of the membranes. The thin asymmetric layer probably explains for the excellent improvement in the rejection rate but the thick spongy structure creates resistance thus resulting in rather low flux rates. As can be seen in Figure 3 (a)-(c), the size and shape of macrovoids are different. The size of voids gradually changed in structure from elongated microvoids to 'tear drop' shape.

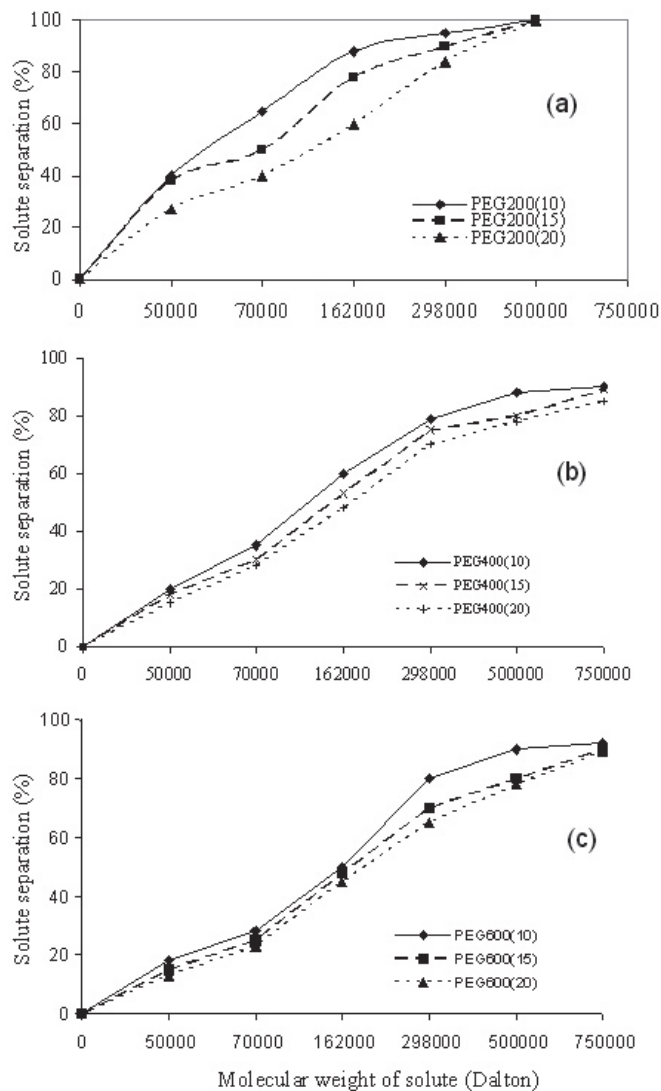


Figure 2. Molecular weight cut off profiles of PS/PVP ultrafiltration membranes with different molecular weight PEG and concentration. (a) PEG 200Da, (b) PEG 400Da, and (c) PEG 600Da

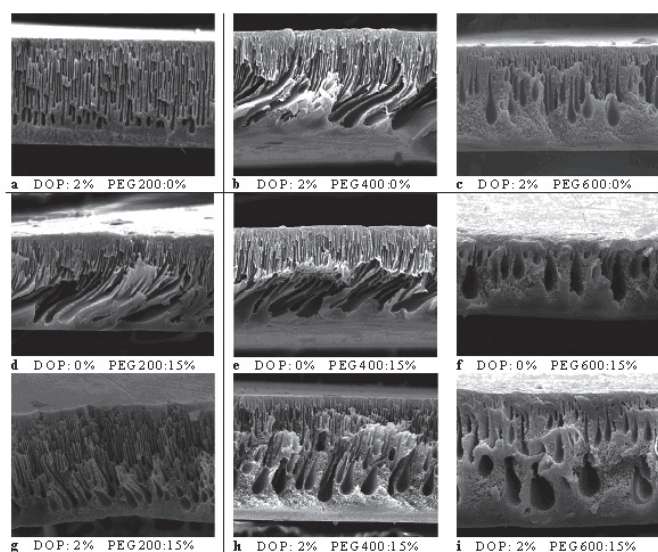


Figure 3. SEM photograph of the cross section of PS/PVP membranes.

Atomic force microscopy is a characterization technique, which presents very high possibilities of application in the field of microscopy observation and characterization of various surfaces.^{2,14,17}

Figure 4 shows the 3D AFM images of PS/PVP ultrafiltration membrane at a scan area of (2nm x 2nm). The nodules are seen as bright high peaks whereas the pores are seen as dark depressions.

Figure 4 (a)-(c) clearly shows that the morphology of the membrane surface change with different molecular weights of PEG added. While the column of Figure 4 shows the effect of PEG concentration added into the casting solution.

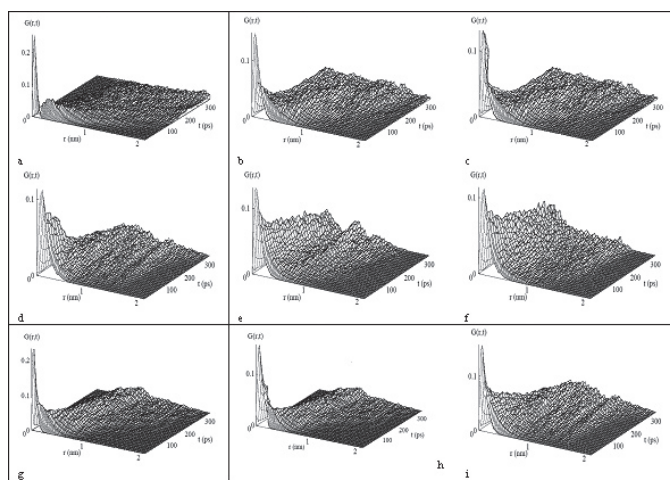


Figure 4. AFM of the PS/PVP membranes surface.

The roughness parameter of PS/PVP membrane decreased with addition of PEG200. This low molecular weight probably formed very tight nodules creating a very smooth surface indicated by low roughness parameter values. However, the roughness parameters increased with addition of PEG 400 and PEG 600 as additive. Apparently it can be observed that membrane with high surface roughness indicates high flux and membrane with smooth surface exhibits low flux.

CONCLUSIONS

The main of this work is to employ recycled polystyrene foam, without prior processing, for the elaboration of membranes. Nevertheless, the membranes manufactured with polystyrene recycled foam, without additives,

they are rigid and with bad mechanical properties. By this reason was employed PVP like co-polymer, nevertheless, themselves did not improve the mechanical properties of the membranes. The addition of PEG and DOP, improved notably the mechanical properties of the membranes, besides modifying its structure.

In conclusion, the presence of PEG of different molecular weight and DOP as additive, exhibits significant effect on PS/PVP membrane performance. The presence of DOP in the casting solution, provide higher flexibility to the membrane. While the addition of different concentration of PEG as additives in casting solution improve the viscosity and influence the performance of pure water permeation rate. In determination of pore size of the membranes, it was found that ultrafiltration membrane with PEG200 as additive exhibits the lowest value of MWCO and mean pore size compared to other membranes. On the other hand, as concentration of PEG400 and PEG600 in the casting solution is increased, the flux is increased while the solute separation decreased.

The scanning electron micrographs indicate surface and membrane morphology changes with the addition of different molecular weight additives in casting solution. The addition of PEG with higher molecular weight in the casting solution increased the number and size of macrovoids while PEG with low molecular weight decreases the size of macrovoids in the intermediate layer. The AFM analysis revealed that higher molecular weight PEG additives exhibits higher roughness parameter compared to PEG200. The membrane roughness becomes rougher with increased molecular weight of additives.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support provided by: Autonomous University of Baja California, through 10ª Convocatoria Interna (Grant 3820), and CONACYT for one authors scholarship (RRO)

REFERENCE

1. L.R. *Weatherley Engineering Processes for Bioseparation*, Butterworth-Heinemann, Northern Ireland. (1994)
2. A. Idris, N. Mat Zain, M.Y. Noordin, *Desalination*, **207**, 324, (2007)
3. Y. Liu, G.H. Koops, H. Strathmann, *J. Membrane Sci.*, **223**, 187, (2003)
4. B.K. Chaturvedi, A.K. Ghosh, V. Ramachandran, M.K. Trivedi, M.S. Hanra, B.M. Misra, *Desalination*, **133**, 31, (2001)
5. Z.L. Xu, F.A. Alsathy, *J. Membrane Sci.*, **233**, 101, (2004)
6. B.T. Sanchez, R.I. Ortiz-Basurto, E.B. Fuente, *J. Membrane Sci.*, **152**, 19, (1999)
7. I.C. Kim, K.H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **230**, 183, (2004)
8. J.H. Kim, K.H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **138**, 153, (1998)
9. A.Y. Tremblay, C.M. Tam, M.D. Guiver, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 834, (1992)
10. M.N. Sarboulouki, *Separ. Sci. Technol.*, **17**, 381, (1982)
11. S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klopars, *Scanning and Transmission Electron Microscopy. An Introduction*. USA (1993)
12. R. Mahendran, R. Malaysamy, D. Mohan, *Eur Polym J.*, **40**, 623, (2004)
13. D.B. Mosqueda-Jimenez, R.M. Narbaitz, T. Matsuura, G. Chowdhury, G. Pleizer, J.P. Santerre, *J. Membrane Sci.*, **231**, 209, (2004)
14. H. Espinoza-Gómez, S.W. Lin, *Polym. Bull.*, **47**, 297, (2001)
15. C. Causserand, P. Aimar, C. Vilani, T. Zambelli, *J. Membrane Sci.*, **149**, 485, (2002)
16. K.Y. Wang, T. Matsuura, T.S. Chung, W.F. Guo, *J. Membrane Sci.*, **240**, 67, (2004)
17. N.A. Ochoa, P. Pradanos, L. Palacio, C. Paglearo, J. Marchese, A. Hernandez, *J. Membrane Sci.*, **187**, 227, (2004)