

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA TERMODINÁMICA**



“ Desarrollo y Modelación de un Sistema de Membrana de Ultrafiltración con Rechazo Electrostático para la Remoción de Iones Metálicos Divalentes”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA TERMODINÁMICA**

**PRESENTA
ANA ISABEL AMES LÓPEZ**

**DIRECTOR
DR. JOSÉ HERIBERTO ESPINOZA GÓMEZ**

Mexicali, B. C.

Junio del 2007

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis hijas María Isabel y Julieta, y a mi compañero Emilio, gracias por su amor que fortalece mi espíritu para el logro de mis metas.

A mis padres y hermanas, por que sé que comparten conmigo la alegría de la culminación de este proyecto.

A mi padrino académico Juan Ramón Castro por su apoyo incondicional y orientación, tus consejos y comentarios siempre influyeron en mi para el avance y terminación del proyecto.

A mis maestros, por su dedicación y conocimientos, muchas gracias a todos.

A mis compañeros de estudios de la maestría en Ingeniería Termodinámica, Claudia, y Miguel Ángel por compartir el interés por estos estudios y por ser excelentes compañeros.

A Pilar y Gaby por su apoyo, son para mi un ejemplo de dedicación y trabajo, gracias por su amistad.

En forma muy especial a mis alumnos, espero que este proyecto pueda aportar un conocimiento de interés para su formación como Ingenieros Químicos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial a mi director de tesis Dr. José Heriberto Espinoza Gómez por la oportunidad que me dio de investigar y participar en un proyecto de aplicación de gran interés, como lo son las tecnologías de membranas.

A maestros y compañeros académicos por darme su punto de vista acerca del proyecto en áreas de su especialidad y aportar su experiencia, gracias por su orientación e interés en el proyecto Dr. Juan Manuel Bernal I., M.C Pilar Haro V., M.I César García R., Dr. César Díaz T. y de manera particular la asesoría de MCC Juan Ramón Castro Rodríguez.

A la Universidad Autónoma de Baja California y en particular al Instituto de Ingeniería y la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, que a través de su personal académico y administrativo crearon las condiciones para que fuera posible cursar un programa de maestría en Ingeniería Termodinámica y concluir un proyecto de tesis. Así mismo, al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo recibido del Centro de Graduados e Investigación.

CONTENIDO

	Página
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xiii
Resumen	xvi
Capítulo I. Introducción.	1
Capítulo II Generalidades.	8
2.1 Desarrollo histórico y estado actual de la técnica de separación por membranas	9
2.2 Definición de membrana y mecanismo de separación	12
2.3 Aplicación de los procesos de membrana	14
2.4 Clasificación de las membranas	17
2.4.1 Clasificación según el mecanismo de separación	17
2.4.2 Clasificación de acuerdo a la morfología	19
2.4.3 Clasificación de acuerdo a su naturaleza química	20
2.5 Configuración de membrana y módulo	22
2.6 Preparación y caracterización de membranas	27
2.6.1 Caracterización eléctrica	32
2.7 Transferencia de masa en procesos de membrana impulsados por presión	34
2.8 Modelos para la predicción del transporte y rechazo de soluto	38
2.8.1 Modelo adsorción preferencial-difusión	39

2.9	Equilibrio Donnan y efectos de electroneutralidad en la separación de iones	42
Capítulo III. Desarrollo del sistema de UF con rechazo Electrostático		
	Electrostático	43
3.1	Equipos, materiales y reactivos	44
	3.1.1 Equipos	44
	3.1.2 Material	44
	3.1.3 Reactivos	44
3.2	Construcción y operación del sistema de membrana de electroflujo	45
3.3	Caracterización de la membrana	46
	3.3.1 Composición química	46
	3.3.2 Caracterización de las membranas	48
3.4	Mecanismo de separación en el sistema de membrana (UF) con carga superficial negativa	49
3.5	Operación y adquisición de datos en el módulo de membrana	50
3.6	Análisis de varianza	63
3.7	Análisis de resultados	65
	3.6.1 Capacidad de los sistemas de UF sin aplicar voltaje	66
	3.6.2 Capacidad de los sistemas UF aplicando voltaje	70
Capítulo IV. Modelación del sistema de UF con rechazo Electrostático		
4.1	Deducción del modelo mediante redes neuronales	74
4.2	Obtención del modelo BNP	79
4.3	Análisis de resultados	82

Capítulo V.	Conclusiones.	88
Referencias.		92
Apéndice		96

LISTA DE FIGURAS

		<i>Página</i>
Figura 1	Esquema básico de un programa de separación con membranas, impulsado por presión	12
Figura 2	Aplicación de los procesos de membrana en relación al tamaño de partícula	16
Figura 3	Estructuras básicas de membranas	20
Figura 4	Esquema ilustrativo de los patrones de flujo	22
Figura 5	Módulo de placas	24
Figura 6	Módulo tubular	25
Figura 7	Módulo de membrana en espiral	26
Figura 8	Características y configuración de un módulo de fibras huecas	27
Figura 9	Intervalos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro	32
Figura 10	Esquema ilustrativo del concepto de peso molecular límite (MWCO)	37
Figura 11	Representación esquemática del módulo de membrana experimental	45
Figura 12	Estructura química de polisulfona (PS) y polivinilpirrolidona (PVP)	47
Figura 13	Estructura química del copolímero: Acrilonitrilo- acetato de vinilo- p-fenilsulfonato de sodio metil éter vinílico(CP24)	48

Figura 14	Mecanismo de separación de iones a través de la membrana UF acoplada a electrodos	50
Figura 15	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1A4)	54
Figura 16	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1B4)	54
Figura 17	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1C4)	55
Figura 18	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1A7)	55
Figura 19	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1B7)	56
Figura 20	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1C7)	56
Figura 21	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1A11)	57
Figura 22	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1B11)	57
Figura 23	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1C11)	58
Figura 24	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4, en el sistema de membrana con carga superficial negativa(AC1A4)	58
Figura 25	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} , a pH 4 en el	

	sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1B4)	59
Figura 26	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} , a pH 4 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1C4)	59
Figura 27	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} , a pH 7 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1A7)	60
Figura 28	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} , a pH 7 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1B7)	60
Figura 29	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} , a pH 7 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1C7)	61
Figura 30	Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} , a pH 11 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1A11)	61
Figura 31	Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} , a pH 11 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1B11)	62
Figura 32	Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} , a pH 11 en el sistema de membrana con carga superficial negativa (AC1C11)	62
Figura 33	Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 4	67
Figura 34	Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 7	67
Figura 35	Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 11	68
Figura 36	Modelo de red Backpropagation (BPN)	76
Figura 37	Fase de entrenamiento RN;2-1-1	78

Figura 38	Fase de entrenamiento RN;2-2-1	78
Figura 39	Arquitectura de una red neuronal con tres capas: capa de entrada, capa oculta de 2 neuronas y capa de salida de una neurona	79
Figura 40	Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0 volts	83
Figura 41	Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0.5 volts	84
Figura 42	Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0.75 volts	84
Figura 43	Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 1.0 volts	85
Figura 44	Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 1.5 volts	85

- Figura 45 Comparación entre datos experimentales y la predicción del modelo ($r^2=0.964$) para el sistema con membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4 en los voltajes de 0 a 1.5 V 86
- Figura 46 Comparación entre datos experimentales y la predicción del modelo ($r^2=0.99$) para el sistema con membrana con carga en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4 en los voltajes de 0 a 1.5 V 87

LISTA DE TABLAS

	<i>Página</i>
Tabla 1 Tipos de procesos de membrana	15
Tabla 2 Características y aplicación de los tipos de módulos de membranas	28
Tabla 3 Técnicas de caracterización de membranas	30
Tabla 4 Caracterización de las membranas sin carga superficial SP1 y con carga superficial negativa AC1	49
Tabla 5 Ensayos experimentales con la membrana de carga superficial neutra (SP1)	51
Tabla 6 Ensayos experimentales con la membrana de carga superficial negativa (AC1)	52
Tabla 7 Identificación de los 90 ensayos experimentales con el sistema de membrana (UF)	53
Tabla 8 Resultados del Análisis de Varianza, valor de la prueba F deFisher	64
Tabla 9 Resultados del Análisis de Varianza, valor de la prueba F de Fisher	65
Tabla 10 Porcentajes de remoción alcanzados en los sistemas UF sin aplicar voltaje	69
Tabla 11 Porcentajes de remoción para las membranas sin carga (SP1)	

	y con carga superficial (AC1), a pH 4 en voltajes de 1.0 y 1.5	71
Tabla 12	Porcentajes de remoción para las membranas sin carga (SP1) y con carga superficial (AC1), a pH 7 en voltajes de 1.0 y 1.5 V	71
Tabla 13	Porcentajes de remoción para las membranas sin carga (SP1) y con carga superficial (AC1), a pH 11 en voltajes de 1.0 y 1.5 V	72
Tabla 14	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 4	80
Tabla 15	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 7	81
Tabla 16	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 11	81
Tabla 17	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro con pH de 4	81
Tabla 18	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 7	81
Tabla 19	Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 11	82

Tabla 20. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 4 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar.	97
Tabla 21. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 7 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar	98
Tabla 22. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 11 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar	99
Tabla 23. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 4 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar	100
Tabla 24. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 7 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar	101
Tabla 25. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 11 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25 °C y 2.8 bar	102

RESUMEN DE LA TESIS

Desarrollo y Modelación de un Sistema de Membrana de Ultrafiltración con Rechazo Electrostático para la Remoción de Iones Metálicos Divalentes

por

Ana Isabel Ames López

Universidad Autónoma de Baja California, 2007

Dr. José Heriberto Espinoza Gómez

Director de tesis

La investigación en éste proyecto de tesis se fundamenta en el estudio de tecnologías de membranas que han sido utilizadas en la remoción de contaminantes en agua residual industrial, particularmente aquellas que operan como procesos impulsados *por diferencia* de presión (MF, UF, NF, OI). Estos procesos se basan en el uso de membranas permeables selectivas, y su productividad depende del tamaño y distribución de sus poros, y en algunos también interviene el potencial eléctrico.

El objetivo central del proyecto fue el desarrollo de un sistema de membrana de UF acoplado a electrodos, efectivo para la remoción de iones metálicos en concentraciones en las que típicamente se encuentran en aguas residuales. La intención básicamente fue evaluar si el campo electrostático es una fuerza, que además de la selectividad de la membrana, promueve la remoción de sustancias en forma iónica, y si además puede aumentar significativamente su remoción. Para incorporar las fuerzas electrostáticas en el sistema se desarrollo un módulo de electroflujo cruzado,

seleccionando membranas caracterizadas como de UF. Se establecieron las condiciones del sistema considerando que el sistema fuera efectivo para filtración de agua residual con contenidos de metales pesados que estuvieran presentes en forma iónica en el agua.

Las tecnologías de membrana son evaluadas en base a la capacidad que ofrecen ante la separación o selectividad de solutos, el caudal o producción de permeado y la vida útil de la membrana. El sistema de electrodos le otorgará al proceso un mecanismo que permitirá mantener un caudal adecuado, sin necesidad de trabajar el sistema a presiones más altas, al evitar la obturación de los poros, dado que menos iones trataran de atravesar la membrana al ser atraídos por el electrodo, así mismo se evitará la formación de la capa de polarización de la concentración en la superficie al mantener a los iones alejados de ésta. Aunque el mecanismo sugiere que lo anterior se observará en el funcionamiento de la membrana, no se evaluó el sistema en función de la disminución del caudal o caídas de presión. La efectividad del sistema fue demostrada sólo en términos de su selectividad o capacidad ante la remoción de iones divalentes. Las características funcionales y de diseño de el sistema fueron elegidas para incorporar en el sistema condiciones favorables de operación, y observar los valores en las variables de tiempo y voltaje donde se obtuviera un porcentaje máximo de rechazo (>99%) para los iones medidos en el permeado. Los resultados obtenidos muestran que se logra una remoción de los iones en más del 99% en un voltaje menor de 1.5 V; y que el voltaje mejora la remoción en aproximadamente un 60% con respecto al sistema de UF sin aplicar voltaje.

Se deduce un modelo de caja negra utilizando una red neuronal artificial de retropropagación (BPN) que muestra una predicción adecuada de los datos experimentales obtenidos.

Capítulo

I

Introducció

El desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas en 1960 despertó el interés en los procesos de membrana para el tratamiento del agua y de las aguas residuales, el cual ha crecido rápidamente; estas tecnologías son ahora objeto de importantes investigaciones y desarrollos a nivel internacional, así como de gran actividad comercial y aplicación a gran escala.¹

En la actualidad, uno de los principales problemas del medio ambiente en materia de agua, es la remoción de metales pesados por su alta toxicidad, acumulación y retención en el cuerpo humano. La necesidad de reducir el contenido de iones de metales pesados en los desechos de la industria metalúrgica y su posible reutilización, ha generado un creciente interés por desarrollar procesos de tratamiento. Los procesos de separación con membranas, son una tecnología prometedora para la separación selectiva de iones de metales pesados.²

Las tecnologías de procesamiento por membrana de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) se utilizan ampliamente para separar materiales suspendidos y disueltos de soluciones acuosas. La filtración mediante membranas sigue el principio de separación de partículas basada en el tamaño de los poros y su distribución. Generalmente, la MF involucra la eliminación de partículas que varían en tamaño de 0.1 a 1 micras, la UF es utilizada para separar materiales en el intervalo de 0.001 a 0.1 micras, y la NF y OI son utilizadas para materiales menores de 0.001 micras en tamaño. La MF es principalmente utilizada para la

remoción de materiales suspendidos o coloidales. La UF, NF y OI son utilizadas para la separación de materiales disueltos.

Las aplicaciones de la UF, se incrementan en diferentes áreas, desde la producción de agua potable, hasta la industria del papel. Sin embargo, aún no se ha comprendido totalmente el mecanismo de transporte a través de éstas membranas.³ Se ha encontrado en investigaciones recientes^{4,5} que los parámetros principales que determinan los solutos que serán rechazados por una membrana de UF son el tamaño de poro y la densidad de carga. Si estas características de la membrana se conocen, y el efecto en el transporte del soluto puede describirse, entonces se puede cuantificar la efectividad de la membrana.

Se tienen reportes de remoción de iones de metales pesados empleando NF, efectivos y económicos si estos iones están acomplejados formando grandes moléculas. Los ligantes más comunes son EDTA (ácido etilendiamino tetra acético), poliamidas, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona. Los ligandos y sus complejos metálicos, pueden ser retenidos por NF, mientras que los iones libres pueden atravesar la membrana, dependiendo del tamaño del poro de la membrana⁶; sin embargo, no existen trabajos relacionados con UF acoplado con sistemas electroquímicos.

La UF generalmente permite pasar a la mayoría de especies iónicas inorgánicas y retiene partículas discretas de materia y especies orgánicas iónicas y no iónicas, dependiendo del peso molecular límite (MWCO, por sus siglas en inglés) de la membrana. La separación mediante membranas de NF ocurre tanto por tamaño de exclusión como por interacciones electrostáticas.⁷

En los sistemas de membrana la separación se da por la habilidad que tiene de transportar un componente de la mezcla, más rápidamente que ningún otro componente. La selectividad de una membrana, se expresa generalmente por uno de los dos parámetros siguientes: la retención (R) y el factor de separación (α).⁸⁻⁹ Para mezclas acuosas diluidas, que consisten de un solvente y un soluto, es conveniente expresar la selectividad en términos de la retención (R) del soluto. La separación alcanzada se puede favorecer por dos factores: el aumento de tamaño del ión metálico, por efecto del quelato, y la repulsión electrostática con respecto a la carga negativa de la membrana (Efecto Donnan).⁴

Es importante considerar que las tecnologías de membranas ofrecen efectividad para el propósito que son diseñadas y que han mostrado ser competitivas comercialmente, pero también se han reconocido sus limitaciones o desventajas, y es en base a éstas que se plantean nuevas investigaciones con el propósito de atenuarlas o eliminarlas, por supuesto tendientes a ofrecer tecnologías que eviten incorporar costos mayores.

La inversión y los costos de operación de los sistemas de membrana crecen directamente en función del caudal permeado de la membrana. Cuanto mayor sea el volumen de agua que atraviesa la superficie de la membrana por unidad de tiempo, menor será el área de membrana necesaria para suministrar el caudal de diseño. Esto da como resultado un costo inferior para los módulos de membrana, bombas y tuberías periféricas, equipo de instrumentación, espacios, cimentaciones y edificios. El costo de reemplazo de la membrana como reflejo de la vida de la membrana es, a menudo, el mayor componente singular del costo de operación. Reduciendo la cantidad de superficie de membranas a reemplazar se obtiene un caudal de permeado mayor, y por tanto, un menor costo de

operación. De este modo, el caudal de permeado y los factores que lo influyen son las consideraciones principales que determinan el rendimiento y costo de las membranas.¹

El rendimiento es un factor que se analizará en el proyecto en relación a la selectividad del sistema de membrana UF desarrollado y la magnitud de caudal de este comparado con sistemas de filtración que han mostrado ser efectivos en la remoción de iones de metales pesados , tales como NF y OI.

La vida de la membrana y la disminución de caudal con respecto al tiempo se deben a una desventaja común a todas las tecnologías de membrana: *el ensuciamiento*. Este proceso puede ser irreversible, y disminuye la velocidad de permeado hasta el punto en que la membrana pierde la capacidad de filtrar por lo que es necesario reemplazarla. La reducción en la capacidad de procesamiento se debe sobre todo a la formación de una capa (polarización de la concentración) que se acumula sobre la superficie de la membrana por procesos naturales durante el proceso de filtración. Además de reducir la capacidad de procesamiento de la membrana, esta capa funciona como una membrana secundaria que reduce la selectividad nativa del diseño de la membrana en uso.¹¹ La inhabilidad de evitar acumulación de sólidos también ha limitado el uso de membranas con niveles de sólidos bajos.

El proyecto consistirá en el desarrollo y puesta en marcha de un proceso de separación de membrana de UF a escala planta piloto; además se realizarán pruebas experimentales para caracterizarlo y demostrar su efectividad. Se acoplará el sistema de membrana de ultrafiltración a un sistema de carga con electrodos. Se pretende demostrar que la carga suministrada al sistema a través del acoplamiento de los electrodos mejora la

remoción de iones metálicos y que las repulsiones electrostáticas logran disminuir la doble capa o polarización de la membrana.

En este proyecto, se empleará una membrana de ultrafiltración acoplada a un electrofiltro de flujo cruzado, sin que ocurra reacción química en la superficie de los electrodos. El sistema de electro-flujo cruzado de membranas de ultrafiltración repelerá y rechazará a los iones y/o complejos dependiendo del tamaño y densidad de carga aplicado en los electrodos. A diferencia de la electrodiálisis, donde los iones atraviesan las membranas ion-selectivas, en este proceso los iones son rechazados y concentrados en el agua de entrada del sistema por el efecto de la densidad de carga sobre los electrodos.

El alcance de la investigación realizada en esta tesis se señala en los siguientes objetivos y metas:

Objetivo General.

Desarrollar y modelar un sistema de ultrafiltración, en combinación con un sistema de electroflujo cruzado, y determinar el efecto del voltaje en la remoción de iones metálicos divalentes.

Objetivos Particulares.

1. Desarrollar un módulo de membrana de ultrafiltración acoplado al sistema de electrodos, utilizando como medio filtrante una membrana polimérica compuesta.
2. Evaluar el grado de rechazo del sistema fijando en cada ensayo parámetros relativos a la caracterización de la membrana y variables funcionales (voltaje, temperatura, presión, pH y concentración de la solución).
3. Analizar el porcentaje de rechazo de la membrana (R), calculado en términos de la concentración de soluto en el permeado y la alimentación.

4. Analizar el efecto del voltaje, pH, característica de la membrana UF y tipo de ión sobre el proceso de remoción.
5. Realizar un análisis estadístico de los datos experimentales obtenidos que permita evaluar si el voltaje es una variable que influye significativamente en el porcentaje de remoción de cada tipo de ión.
6. Deducir un modelo matemático adecuado para predecir el porcentaje de rechazo en función de las variables de influencia en los sistemas estudiados experimentalmente.
7. Basados en los resultados obtenidos recomendar las condiciones de operación bajo las cuales el sistema es efectivo para la remoción de cada tipo de ión divalente.

Metas.

1. Construir un sistema de separación por membrana de ultrafiltración acoplado a un sistema de electrodos.
2. Encontrar el modelo matemático que muestre el mejor ajuste con respecto a los datos experimentales y maneje una predicción adecuada para el sistema estudiado.

Capítulo II

Generalida

2.1 DESARROLLO HISTÓRICO Y ESTADO ACTUAL DE LA TÉCNICA DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS.

El término “ósmosis” fue introducido por Mollet en 1748. En 1803 Reuss llevó a cabo experimentos de electro-ósmosis. En 1854 Graham logró separar diversos componentes químicos con ayuda de membranas en un dializador. Él reconoció que la materia con una masa molecular más elevada permeaba más lentamente que la materia con una masa molecular más baja, de manera que, con ayuda de la diálisis, era posible una separación de los componentes según su masa molecular. Al mismo tiempo, Fick llevó a cabo sus experimentos clásicos de difusión en membranas (“Leyes de Fick”). Veinte años más tarde, Pfeffer definió la presión osmótica de una solución azucarada con ayuda de una membrana de ferrocianuro de cobre. Los resultados sirvieron a Van’t Hoff en 1885 para plantear la ley límite que calcula la presión osmótica en soluciones diluidas. Nernst y Planck plantearon más teorías que hoy son fundamentales¹².

En 1903 aparecieron las primeras publicaciones sobre electrodiálisis. En la primera fase de la técnica de membranas generalmente se usaban vejigas de cerdo, a partir de finales de siglo aparecieron las membranas de nitrocelulosa. El descubrimiento del principio de la electrodiálisis fue realizada por el bioquímico Leonor Michaelis en 1923, cuando mostró que las membranas de nitrocelulosa son permeables a iones positivos. En 1929, Karl Sollner realizó una investigación sistemática para estudiar la estructura de esas membranas y explicar el mecanismo de selectividad de tal efecto. Poco después, Sollner, en compañía de Charles Carr y Harry P. Gregor, fabricaron la primera membrana que combinaba óptimamente dos parámetros: alta selectividad y alta

permeabilidad. Estos conocimientos básicos hicieron posible una tecnología de aplicación de las electromembranas en plantas de mediana y gran escala, en el tratamiento de aguas de todo tipo y otras aplicaciones en la fisicoquímica y biomedicina¹².

Después de la primera guerra mundial aumentaron las publicaciones sobre la investigación y elaboración de membranas. Hacia los años treinta ya se habían desarrollado las membranas de UF de polímero con poros de varios tamaños; William Elford hizo un importante trabajo, mezclando membranas de acetato de celulosa (AC) y de nitrato de celulosa y definiendo la mayoría de los principios de la UF. A finales de los cincuenta el primer movimiento hacia la realización a gran escala de la separación por membranas fue llevado a cabo por Reid; y la primera osmósis inversa (OI) por membranas con fines prácticos fue desarrollada en los años sesenta para la desalación de agua de mar. Estas membranas resultaron del descubrimiento de Loeb y Sourirajan en la UCLA de un método para fabricar una membrana asimétrica de AC.¹² Las membranas resultantes tenían una densa capa límite, soportada totalmente por una subestructura que se hacía progresivamente más porosa a partir de la superficie. Para aumentar el caudal de estas membranas asimétricas se redujo el espesor de una densa sección pelicular de la membrana de OI. Esto dio pie a la aparición de una nueva generación de membranas: la membrana de película fina de composito, que consiste en una capa muy fina, densa y permselectiva que cubre una base soporte de membrana ultraporosa. Esta innovación fue de gran importancia para la UF; la base soporte demostró ser más apropiada para la tarea propuesta, ya que actuaba como un ultrafiltro; a partir de ese momento se hizo el mayor esfuerzo para llevar adelante su desarrollo.

Mientras que las membranas fueron aplicadas inicialmente en situaciones especializadas, tales como la desalación de agua de mar, la tecnología de membrana ha crecido originando un mercado internacional de millones de dólares que crece a un ritmo de casi 15% anual.¹ La purificación del agua es uno de los segmentos principales del mercado de membranas, pero existen otras áreas en las que se emplean las membranas: tratamiento de efluentes, biorreactores, recuperación de metales, recuperación de solventes y recuperación de pinturas. El crecimiento dinámico de las aplicaciones de la tecnología de membrana ha sido dirigida por fuerzas comerciales y ambientales. Los procesos de membrana no requieren generalmente la adición de productos químicos agresivos, pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son especialmente eficientes, características que los convierten en económicos y ambientalmente atractivos.

La aplicación de la membranas ha mostrado gran versatilidad, ya que se han utilizado para el tratamiento de un sinnúmero de mezclas, sea para concentrarlas o diluirlas. Las áreas de la ingeniería que más se han visto favorecidas con estas aplicaciones son principalmente las industrias de los alimentos, del papel, la biomedicina, la petroquímica, la nuclear y, entre otras, la de separación o purificación de gases, donde se obtiene hidrógeno de la disociación del amonio, el sulfuro de hidrógeno del gas natural de las refinerías, helio del gas natural, así como el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire. Se debe hacer especial mención en las aplicaciones de las membranas, la recuperación de sustancias valiosas en aguas o gases de desechos industriales y que como desperdicio simplemente son causa de una severa contaminación ambiental.¹³ En todo lo referente a las aplicaciones, la literatura aumenta considerablemente bajo la sospecha de

convertir estas, en un futuro próximo, en una tecnología de uso común en todos los países.

2.2 DEFINICIÓN DE MEMBRANA Y MECANISMO DE SEPARACIÓN.

Una membrana es una lámina que permite el paso selectivo de sustancias a través de ésta. El flujo de estas sustancias puede venir determinada por diferentes “fuerzas impulsoras”, principalmente: la presión, concentración y potencial eléctrico.¹⁴ La selectividad permitirá enriquecer o empobrecer una corriente o carga en una o varias sustancias.

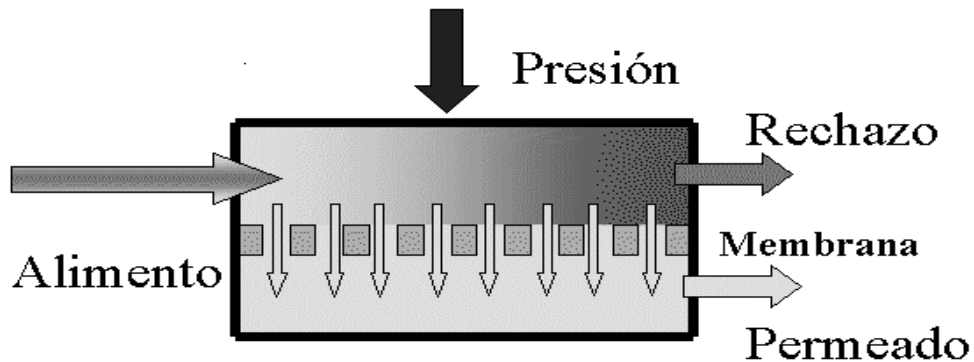


Figura 1. Esquema básico de un proceso de separación con membranas, impulsado por presión.¹

El alimento o alimentación se introduce en un módulo donde existe una membrana. De este módulo emergen dos corrientes: el rechazo, que contendrá las sustancias que no han logrado pasar a través de la membrana y el permeado que contendrá las sustancias que sí pueden pasar a través de la membrana.

La selectividad de una membrana frente a una sustancia puede venir dada por factores distintos dependiendo de cómo se describa la membrana:

- Tamaño: La membrana consta de poros, las sustancias más grandes que el tamaño de estos poros no podrán pasar a través de ésta.
- Afinidad química: Si una sustancia se solubiliza fácilmente en la membrana podrá atravesarla en caso contrario no.

El flujo de una sustancia a través de una membrana se lleva a cabo porque existe una “fuerza impulsora”, es decir, algo que mantiene el sistema apartado del equilibrio (por ejemplo un gradiente de presiones).

Como para todos los fenómenos de transporte, el flujo a través de la membrana, para cada elemento, puede describirse mediante la siguiente expresión:

$$\text{Flujo} = (\text{Fuerza}) (\text{concentración}) (\text{movilidad}) \quad (2.1)$$

En la mayoría de los casos la concentración variará con la distancia a través de la membrana y a través de las capas límites en las dos caras o interfaces de la membrana, es apropiado entonces tratar la Ec. 2.1 como una ecuación local donde las fuerzas locales son los gradientes de potencial químico ($d\mu/dx$) de cada componente que pueda ser transportado.

La variación del potencial químico del componente i puede expresarse como una suma de términos:

$$d\mu_i = RT \, d\ln a_i + V_i \, dP + z_i F \, d\Psi \quad (2.2)$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i , V_i es el volumen molar, a_i la actividad, F la constante de Faraday, z_i la carga de la especie considerada (coulomb/mol) y Ψ el potencial.

Mientras la actividad a_i es una variable que no puede manipularse, la presión P y el potencial eléctrico Ψ puede variarse para aumentar la separación entre los componentes móviles. La presión aplicada actúa sobre cada componente en la proporción a su volumen molar V_i , mientras un campo eléctrico actúa sobre cada especie iónica de acuerdo con su valencia z_i y no afecta las especies no iónicas. La Ec. 2.2 puede ayudar a escoger cualitativamente la funcionalidad de la membrana.¹

2.3 APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA.

La tecnología de membranas ha tenido gran auge para el tratamiento de agua con requerimientos elevados de calidad. El principal interés por la utilización de las membranas fue la desalación con el desarrollo de la ósmosis inversa.¹⁵ Por procesos de membrana se entiende aquellos que son unitarios y separan especies moleculares o iónicas que se encuentran dentro de un líquido mediante una película fina. Esta película ofrece una resistencia diferente a la transferencia de los constituyentes contenidos dentro de un líquido (membrana semipermeable).¹⁶

La transferencia se realiza debido a la variación de los niveles de energía entre los medios que separan la membrana. Los gradientes que intervienen son los de concentración, potencial eléctrico, temperatura y presión.¹ Las membranas deben tener alta permeabilidad al agua, pero baja para otros compuestos. Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas impulsoras podemos dividir los procesos de membrana según la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de procesos de membrana.

Fuerza Impulsora	Factor de Separación	Operación
Presión	Tamaño	Filtración
Presión y concentración	Difusividad y tamaño	Ósmosis inversa
Campo eléctrico	Carga	Electrodiálisis
Concentración	Carga o tamaño	Diálisis
Otras...	Difusividad y solubilidad	Pervaporación y transporte activo

La filtración a nivel de membranas es una operación que se lleva a cabo en membranas porosas. Su principio es totalmente equivalente al de una filtración “normal” con mallas. Las sustancias con un tamaño superior al de los poros no pasan al permeado y las más pequeñas sí. Dependiendo del tamaño las operaciones de filtración se dividen en microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), así como nanofiltración (NF). La delimitación de tamaños en la clasificación no es muy clara y los problemas de diseño y ecuaciones descriptivas son equivalentes en todos los casos. Por lo general la ultrafiltración se extiende desde 1 hasta 1000 nm. Para tamaños superiores hasta nivel macroscópico se habla de microfiltración. El término de NF refleja el tamaño de exclusión de la membrana, del orden del nanómetro (10^{-9} m).¹⁷

En la Fig. 2 se presenta la aplicación de los procesos de membrana en función del tamaño de las partículas.

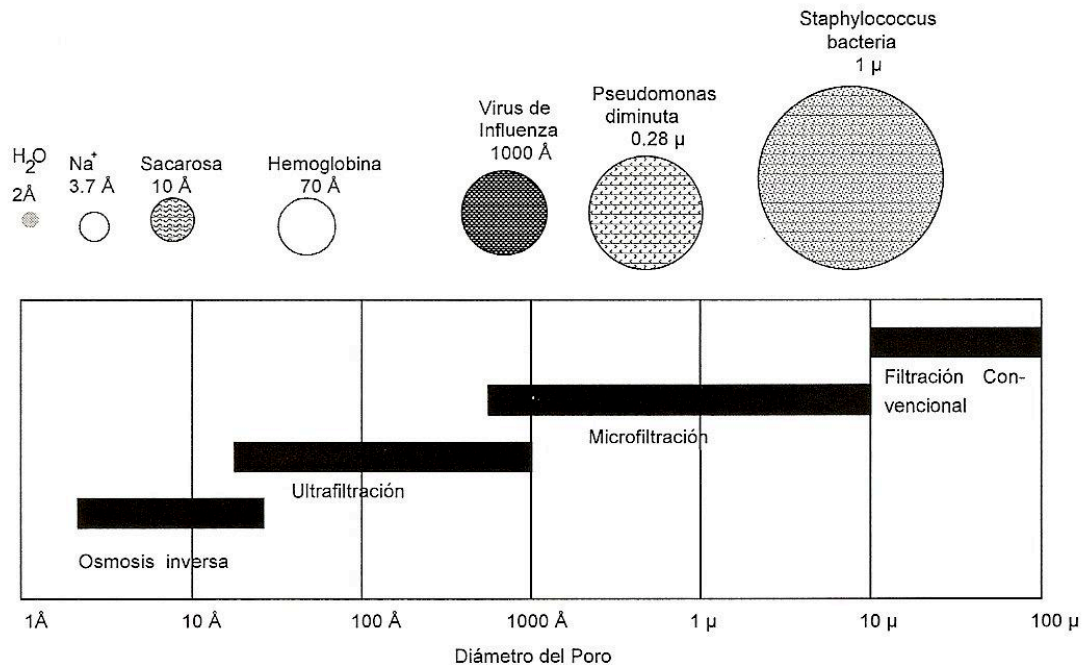


Figura 2. Aplicación de los procesos de membrana en relación al tamaño de partícula.¹⁷

La ósmosis inversa (OI) es quizá el proceso más utilizado y se aplica sobre todo a la obtención de agua dulce a partir de agua salada. Normalmente se lleva a cabo en membranas no porosas y el principio consiste en ejercer presión por el lado de rechazo de modo que el agua pase a través de la membrana desde el rechazo al permeado, venciendo el proceso contrario (ósmosis “normal”). El requerimiento es que la membrana sea compatible con el agua y no deje permear la sal.¹⁵

En la electrodiálisis (DIA) se eliminan los solutos del rechazo poniendo en contacto éste con un permeado menos concentrado. Hay una posibilidad de separación de mezclas por intercambio de iones a través de membranas que poseen una carga neta. En este caso, el principio de separación obedece a un rechazo por interacción coulombiana entre la membrana y los iones de la misma carga. Esta posibilidad ha simplificado en muchos casos los procesos de separación, ya que la energía se suministra por medio de

campos eléctricos y no por efecto mecánico de presurización. Existe la ventaja de no involucrar al flujo osmótico ni al electroosmótico, ya que la separación o purificación de un fluido se efectúa por transporte de iones (solutos) a través de las membranas.^{1,16}

La pervaporación (PV) aprovecha la compatibilidad química de un líquido con la membrana de modo que este se disuelva en ella. Manteniendo una presión baja en el permeado, el soluto se vaporizará en la membrana y pasará al permeado.

El transporte activo es un mecanismo complejo, de hecho es como funcionan las membranas celulares. Utiliza enzimas capaces de captar un soluto en el lado más concentrado de la membrana y estas enzimas liberan la sustancia en el lado menos concentrado. A nivel ingenieril esto se consigue en vez de con enzimas, usando sustancias complejantes.¹⁷

2.4 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

Las membranas selectivas semipermeables se clasifican de acuerdo a diferentes criterios tales como mecanismo de separación, morfología física y naturaleza química.^{1,11}

2.4.1 CLASIFICACIÓN SEGÚN EL MECANISMO DE SEPARACIÓN.¹⁸

Fundamentalmente hay tres mecanismos de separación que dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán removidos o retenidos selectivamente por la membrana:

- Separación fundamentada en grandes diferencias de tamaño.
- Separación basada en las diferencias de solubilidad y difusividad de los materiales en la membrana (mecanismo solución-difusión).

- Separación basada en las diferencias en las cargas a separar (efecto electroquímico).

La clasificación de las membranas basada en mecanismos de separación reduce a tres las clases principales: membranas porosas (efecto criba), membranas no porosas o densas (mecanismo solución-difusión) y membranas cargadas eléctricamente, también llamadas de intercambio iónico (efecto electroquímico).

Membranas Porosas. El tipo de separación mas comúnmente empleado, es en base al tamaño de poro. Utilizando la definición de tamaño de poros adoptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en 1985, tendremos:

- Macroporos, mayores de 50 nm.
- Mesoporos, en el intervalo de 2 a 50 nm.
- Microporos, menores de 2 nm.

MF, UF, NF Y DIA son procesos con uso de membranas de clase porosas. Aunque las membranas de NF contienen microporos, de hecho podrían clasificarse como una clase intermedia entre membranas porosas y no porosas, ya que los efectos de solución-difusión e incluso los electroquímicos se han considerado para predecir la velocidad de transferencia de masa.

Membranas no porosas. Estas membranas pueden considerarse como medios densos. La difusión de especies tiene lugar en el volumen libre que está presente entre las cadenas macromoleculares del material de la membrana. Las membranas de permeado gaseoso

(PG), pervaporación (PV) y de ósmosis inversa (OI) son de este tipo. Las membranas de intercambio iónico son de un tipo especial de membranas no porosas, consisten en geles muy hinchados portadores de cargas positivas o negativas. Una membrana con cargas positivas fijadas se denomina membrana de intercambio aniónico, mientras que una membrana de intercambio catiónico es aquella que posee cargas negativas.

2.4.2 CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A LA MORFOLOGÍA.

Para las operaciones de membrana conducidas por presión, el flujo del permeado es inversamente proporcional al espesor de la membrana. De hecho, fue el desarrollo de las membranas anisotrópicas el que permitió su introducción en aplicaciones industriales. Estas membranas constan de una capa muy fina, llamada película, soportada por otra capa subyacente más espesa y más porosa. La capa pelicular es responsable de las funciones principales de la membrana, ya que el flujo y la selectividad sólo dependen de la estructura de esta capa. Su espesor está en el intervalo de 0.1 a 0.5 μm , aproximadamente, lo cual corresponde al 1% del espesor de la capa porosa subyacente. La capa soportante presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y está presente sólo como soporte mecánico. Las membranas de este tipo se producen normalmente sobre un substrato poroso. El material portante forma parte integral de la membrana, ya que imparte tensión mecánica a ésta. Se pueden distinguir dos tipos de membranas anisotrópica: asimétricas y mixtas (composito).

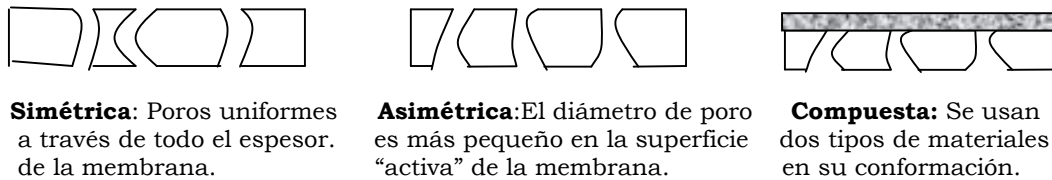


Figura 3. Estructuras básicas de membranas.⁹

Las membranas orgánicas son más fáciles de procesar y por lo tanto más baratas, mientras que las inorgánicas suelen ser más caras pero presentan ventajas tales como la resistencia a agentes químicos agresivos.

Membranas orgánicas. Los materiales más comunes son las poliamidas (variantes del nylon), el acetato de celulosa y las polisulfonas. Básicamente todos los polímeros pueden ser utilizados, pero por necesidades del proceso y vida de la membrana, sólo se utiliza en la práctica un número limitado. Los usados más ampliamente son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos tienen bajo costo y poca tendencia a la adsorción.

Otra clase importante de membranas poliméricas hidrófilas son las realizadas con poliamidas. Las poliamidas aromáticas fueron el segundo tipo de polímero, después del diacetato de celulosa, usado en desalación a causa de su propiedad de selectividad al permeado y por una mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica. El grupo amida (-CO-NH-), sin embargo, tiene gran sensibilidad a la degradación oxidativa y no puede tolerar exposición de cloro ni siquiera en trazas. Otra clase ampliamente utilizada de polímeros, son las polisulfonas (PSF) y las polietersulfonas (PES). Estos polímeros no son hidrófilos y tienen una tendencia relativamente alta a la adsorción, pero tienen muy buena estabilidad química, mecánica y térmica. La mayor parte de las membranas PES y

PSF se modifican mezclándolas con polímeros hidrófilos para dotarlas de mejores propiedades antiensuciamiento. A causa de su excelente estabilidad química y térmica, los siguientes polímeros hidrófobos se utilizan a menudo como membranas macroporosas: polietrafluoretileno (PTFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF), polietileno (PE), policarbonato (PC) o isopolipropileno (PP). El modo más común de preparación de membranas orgánicas es mediante el método de inversión de fases. Este método básicamente consiste en precipitar de forma controlada un polímero disuelto añadiendo un "no disolvente" a la disolución, de modo que el disolvente migra en el "no disolvente" y el polímero se va concentrando progresivamente.

Membranas inorgánicas.

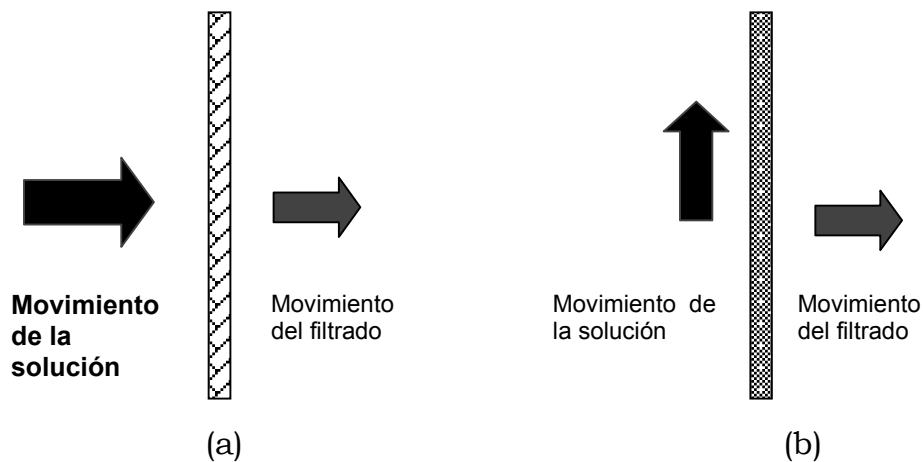
Vidrios: Para su fabricación se emplea un vidrio que contenga un determinado porcentaje de sólidos ácidos (sílica) y básicos. El vidrio se lleva a una temperatura lo suficientemente alta como para que funda pero sin que cambie su forma. En estas condiciones se separan dos fases una ácida y otra básica. Esta separación sucede a escala microscópica de modo que se forma un retículo de fase ácida en un "mar" básico. Si se añade un ácido capaz de disolver los álcalis de la fase básica queda al final el retículo de vidrio ácido (básicamente sílice). El tamaño de los poros puede ser fijado controlando el tiempo en que se permite la separación de fases.

Membranas metálicas: Se obtienen a partir de pequeñas partículas metálicas que son sinterizadas, es decir unidas entre sí por efecto de la presión o la temperatura.

Membranas de óxidos metálicos: Pueden obtenerse mediante el procedimiento sol-gel, consistente en polimerizar compuestos organometálicos en condiciones muy controladas.

2.5 CONFIGURACIÓN DE MEMBRANA Y MÓDULO.

La dirección del flujo de la solución concentrada, puede ser perpendicular o tangencial (Fig. 4).



Esquema ilustrativo de los patrones de flujo. (a) Flujo perpendicular
b) Flujo cruzado o tangencial.⁹

convencionales de filtración.¹⁹ También en procesos de microfiltración, debido a las condiciones operacionales, suele emplearse esta forma de recirculación.

Cuando la filtración se produce en el intervalo de la Ultra y Ósmosis Inversa, al tratar con solutos disueltos, su acumulación sobre la superficie de la membrana tiende a producir efectos que producen una sensible declinación del flujo de filtrado en el tiempo de operación. El flujo cruzado favorece la aparición de notables esfuerzos tangenciales sobre la superficie de la membrana y por tanto logra el “barrido” de la capa precipitada de soluto que se ha acumulado sobre ella.

La unidad de operación en la que se disponen las membranas para su utilización se denomina o conoce como módulo. Esta unidad de trabajo consta de las membranas, las estructuras de soporte de la presión, las puertas de entrada de alimentación y salida de concentrado y de puntos de extracción de permeado. Los módulos se diseñan para alcanzar tres objetivos esenciales: 1) Asegurar a nivel de membrana una circulación suficiente del fluido que va a ser tratado para limitar los fenómenos de concentración, polarización y depósito de partículas. 2) Producir un módulo compacto, que provea máxima superficie de intercambio por unidad de volumen. 3) Evitar cualquier fuga entre los compartimentos de alimentación y permeado. Los dos primeros objetivos tienden a reducir el costo del módulo para producir un volumen determinado de fluido tratado, pero también tienden a aumentar el costo energético de la separación: alta velocidad de circulación y pequeñas secciones de paso producirán una gran pérdida de carga.

Los cuatro tipos principales de módulos que se encuentran en el mercado son: placa plana, espiral, tubular y de fibra hueca.^{1,9,19} Enseguida se da una descripción general de cada tipo:

a) Planos: Consisten en una serie de membranas dispuestas horizontal o verticalmente sobre separadores permeables, que actúan como canales y conducen el flujo. Los separadores pueden ser de disco o de placa plana. La relación superficie/volumen (S/V) normalmente es baja, comparada con la configuración tubular, y depende de la forma y la eficacia del material utilizado como separador, pero oscila generalmente entre 100-300 m²/m³. No se aconseja para la desalinización del agua, a causa de la baja relación S/V y las altas presiones que tendría que soportar (10-100 bar); sin embargo, es adecuada para

la recuperación y concentración de productos de alto valor añadido, como proteínas o vitaminas, en que estas limitaciones no son importantes (Fig. 5).

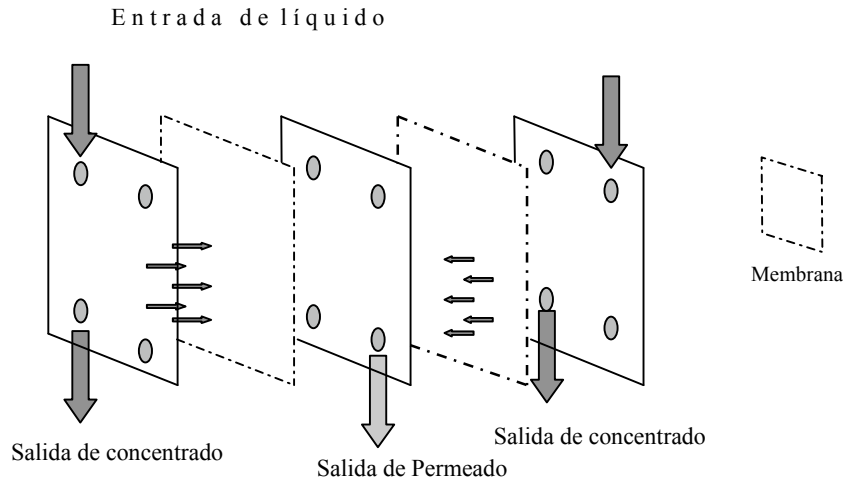


Figura 5. Módulo de placas.¹⁹

b) Tubulares. Las membranas se encuentran en el interior de un soporte en forma de tubo de acero inoxidable o poliéster reforzado, de 10-40 mm de diámetro interior y de 0,5-3,5 m de longitud. Las membranas se colocan en paralelo o en serie dentro del módulo. La disolución que se quiere tratar entra a presión por un extremo del tubo y llega al final como corriente del retenido, mientras que el permeado pasa a través de la membrana y es recogido en el exterior del módulo (Fig. 6).

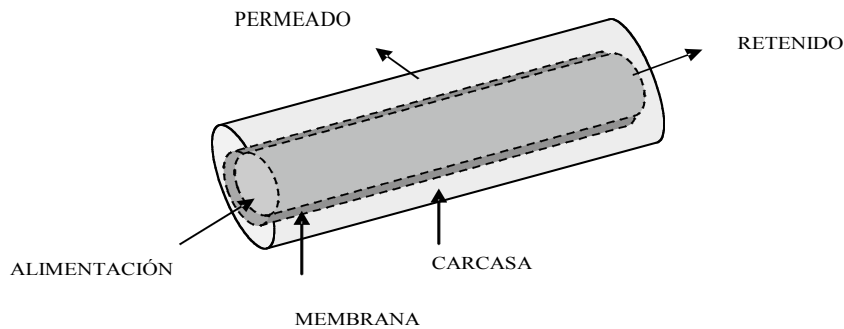


Figura 6. Módulo tubular.¹⁹

La velocidad de circulación de la solución es del orden de 6 m/s (régimen turbulento). La relación S/V es baja, entre 25-100 m²/m³, y exige más superficie de instalación y mayor costo de inversión y mantenimiento. Su configuración es sencilla y se puede utilizar en MF, UF, diálisis y OI.

c) Cartucho en espiral. Las membranas en forma de lámina se colocan una sobre otra (de 4 a 10 láminas) y se enrollan sobre un eje central, y queda un cilindro que se coloca en el interior de un tubo o cartucho. La capa activa de la lámina se orienta hacia el exterior, de forma que el flujo de permeado va en dirección desde el exterior hacia el interior, y los solutos quedan retenidos en esta superficie activa. Una vez el permeado pasa a la capa activa, una malla porosa entre las láminas es la encargada de conducirlo hacia el interior del tubo o eje central. Entre las dos capas activas se coloca una malla sintética, que conduce el alimento por toda la superficie de la membrana. Este conjunto o “sandwich” es sellado con el fin de no mezclar la corriente de permeado con otras corrientes. La corriente de alimentación y la de concentrado son axiales en la dirección del eje central y paralelas a la superficie de la membrana para poder disminuir el fenómeno de polarización de concentración.

No representan un costo de inversión ni de mantenimiento elevado, ya que sus elementos de membrana se pueden recuperar y ser utilizados nuevamente para configurar nuevas membranas.

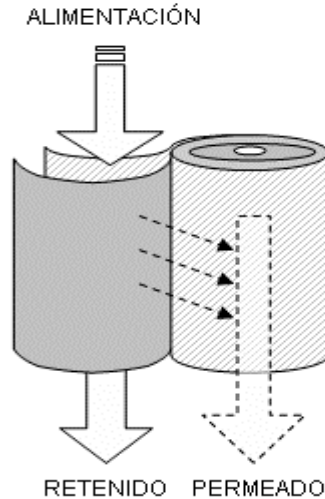


Figura 7. Módulo de membrana en espiral.¹⁹

d) De fibra hueca. Formados por un haz de fibras huecas asimétricas, de diámetro interior de 40 μm y diámetro exterior de 85 μm , aproximadamente.

Las fibras actúan como autotransporte y resisten presiones elevadas. El haz consta de entre decenas y millones de fibras y se encuentra dentro de un distribuidor poroso que es sellado por los extremos donde se enlazan las fibras con una resina epoxi. La corriente de alimento se impulsa radialmente hacia el haz y el transporte se efectúa por el interior de las fibras hacia el exterior, donde se recoge el permeado. Generalmente, se configuran en módulos de poliéster reforzado, de hasta 1,2 m de longitud y de 10 a 25 cm de diámetro, y suelen ser muy compactos. Para reducir la polarización de concentración se trabaja con flujo laminar. No se pueden utilizar en la separación de soluciones muy concentradas porque su superficie activa se podría bloquear en poco tiempo, lo cual reduciría drásticamente la eficacia del proceso. Generalmente, requieren un pretratamiento riguroso. Su uso está decreciendo (Fig. 8).

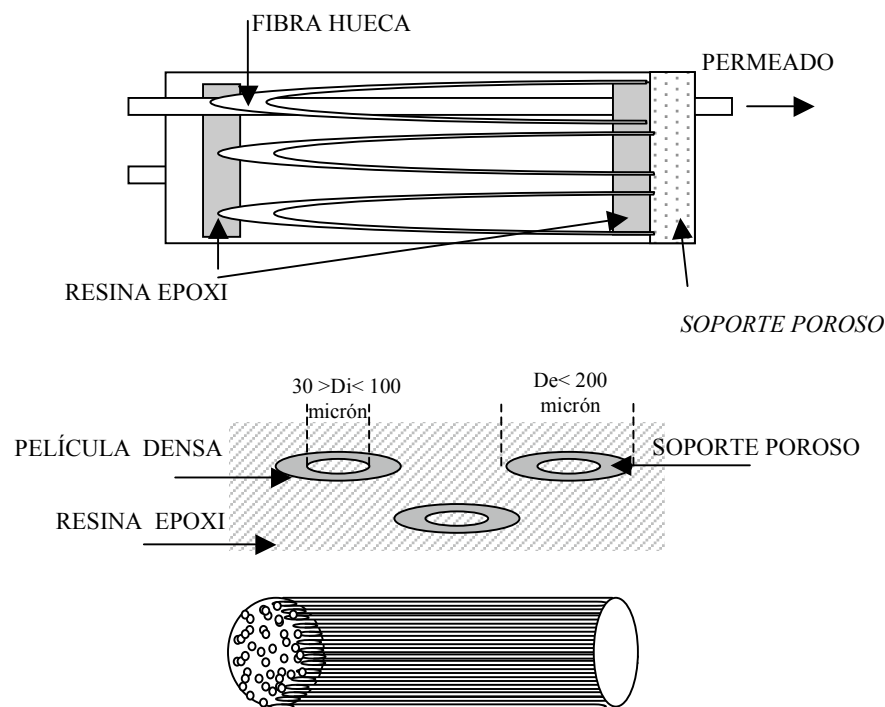


Figura 8. Características y configuración de un módulo de fibras huecas.¹⁹

Dentro de este tipo de módulos existe una variante de membranas capilares, que presentan una configuración similar a las de fibra vacía, pero sus dimensiones son mayores (relación de diámetros de 0,5 a 5 mm). Su aplicación es menos específica que para fibra hueca y se utilizan en UF, NF y OI.

2.6 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS.²⁰

La diversidad de procesos de separación con membranas se debe a la gran cantidad de “membranas diferentes” que hay, es decir, las membranas pueden diferenciarse significativamente en su estructura y constitución, de forma que su comportamiento funcional es diferente. Por ello es necesario caracterizar las membranas de forma que se puedan ajustar a cada uno de los procesos buscando la mejor optimización.

Tabla 2. Características y aplicación de los tipos de módulos de membranas.¹⁹

Características	Tubular	Plano	En Espiral	Fibras Huecas
Superficie de membrana (m ² /m ³)	25-100	200-500	500-2000	1500-6000
Flujo (m ³ /m ² día)	0.3-1	0.3-1	0.3-1	0.004-0.1
Pérdida de presión (atm)	2-3 Turbulento	1-2 Laminar	1-2 Laminar	0.3 Laminar
Velocidad necesaria (cm/s)	100-500	100-300	25-50	0.5
Petratamiento	Filtro	Filtro	Coagulación y filtro 50 µm	Coagulación y filtro 50 µm
Facilidad de limpieza	Buena	Poca	Poca	Nula, riesgo elevado de obstrucción
Cambio de membranas	Fácil	Fácil	difícil	Imposible
Costo	Elevado	Elevado	Bajo	Bajo
Aplicación	UF, diálisis, MF , OI	UF,OI, PV	UF, OI, NF	UF, OI, diálisis

El término *caracterización* de una membrana se define como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas.

Para lograr una caracterización morfológico-estructural adecuada es necesario conocer el mayor número de parámetros posible de la membrana, sobre todo aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales, similares a las que se prevean en la aplicación de la misma. De acuerdo con esto, los parámetros de caracterización normalmente se dividen en dos grandes grupos: parámetros estructurales y parámetros funcionales. La caracterización estructural supone fundamentalmente, la determinación experimental de los siguientes parámetros:

- 1) Distribución estadística de tamaños de poro, ya que raramente se observan en una membrana poros de tamaño único.
- 2) Morfología y tamaño medio de los poros, expresados generalmente mediante un factor de forma y un valor de radio o de diámetro de poro equivalente.
- 3) Densidad superficial de poros: número de los mismos por unidad de área de la superficie de la membrana.
- 4) Porosidad en volumen, o fracción del volumen total de la membrana que está ocupada por los poros o huecos. En ciertos casos puede ser conveniente caracterizar también una porosidad en superficie, definida en forma paralela a la anterior.
- 5) Rugosidad, que pone de manifiesto las diferencias de altura que puede haber en la superficie de una membrana.
- 6) Tortuosidad, ya que en general los poros no son cilíndricos, de forma que el área ocupada en la superficie no corresponde con el volumen ocupado en el interior de la membrana.

En cuanto a la caracterización funcional de las membranas lo que se estudia es la permeabilidad, los coeficientes de retención y factores de separación, los coeficientes de difusión efectiva, las características de adsorción, así como diversas pruebas de compatibilidad química, mecánica y física.

Para determinar los parámetros señalados, se dispone de una serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas, que nos permiten evaluar las diversas propiedades de las membranas. En la siguiente Tabla 3 se presentan los métodos más útiles y más usados para la caracterización de membranas.

Tabla 3. Técnicas de caracterización de membranas.²⁰

Métodos Generales	Técnicas Relacionadas
Técnicas microscópicas	<ul style="list-style-type: none"> -Microscopía electrónica: *SEM, TEM, FESEM, etc. -Microscopía de barrido: *STM, AFM.
Penetración de fluidos	<ul style="list-style-type: none"> -Desplazamiento de líquido: <ul style="list-style-type: none"> *Interfase gas-líquido *Interfase líquido-líquido -Porometría de mercurio
Adsorción-desorción de gases	<ul style="list-style-type: none"> -Porometría de adsorción-desorción de gases -Permporometría
Solidificación capilar	<ul style="list-style-type: none"> -Termoporometría
Medidas de permeación	<ul style="list-style-type: none"> -Test de retención de solutos *Modelo de película (film model)
Técnicas espectroscópicas	<ul style="list-style-type: none"> -Iones: <ul style="list-style-type: none"> *Espectroscopía de dispersión de iones *Espectroscopía de retrodispersión Rutherford *Espectrometría de masas de iones secundarios -Electrones: <ul style="list-style-type: none"> *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, S-ray photoelectron spectroscopy.) -Fotones (ultravioleta, visible, infrarrojo, etc.) <ul style="list-style-type: none"> *Reflectancia total atenuada (ATR) *Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS,FTIR, etc) *Espectroscopía fotoacústica (PAS) -Protones <ul style="list-style-type: none"> *Resonancia magnética nuclear (NMR)

Tabla 3. Técnicas de caracterización de membranas.²⁰ (continuación).

<p>Medida de interacción superficie-soluto</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Medida de ángulos de contacto *Métodos directos: <ul style="list-style-type: none"> Gota depositada (Sessile drop) Burbuja cautiva (captive bubble) Barra vertical (vertical rod) *Métodos indirectos: <ul style="list-style-type: none"> Métodos tensiométricos (plato de Wilhelmy, balanza de Guastalla, etc.) Métodos de capilaridad - Medida de tensión superficial <ul style="list-style-type: none"> *Gota depositada (Sessile drop) *Gota colgada (pendant drop) *Altura de capilar *Plato de Wilhelmy *Anillo de Du Nouy *Presión máxima de burbuja
--	--

Al seleccionar una determinada técnica, es interesante conocer cuales son sus principales características con el fin de elegir aquella que sea más adecuada de acuerdo con el fin que se persigue y con la membrana que se esté utilizando. Un primer factor importante a la hora de elegir es el intervalo de tamaño de poros que cada técnica cubre. Otro factor importante es la cantidad de muestra que se necesita para el análisis. También

se debe tomar en cuenta que hay ciertas técnicas por ejemplo SEM o porosimetría de mercurio, que pueden destruir la muestra o contaminarla.

El conocimiento de la estructura es importante no sólo para describir efectos de filtrado, sino también para estudiar las interacciones entre el material y el soluto; además, se debe considerar que la mayor parte del área de las interfases está dentro de los poros. Por ello, muchas veces es necesario conocer también las propiedades eléctricas (potencial zeta, carga superficial, etc.) de la membrana ya que éstas actúan dentro de los poros afectando al transporte. Por lo tanto, conviene saber, en detalle, la geometría de los poros para así correlacionarla de forma adecuada con sus efectos en el flujo.

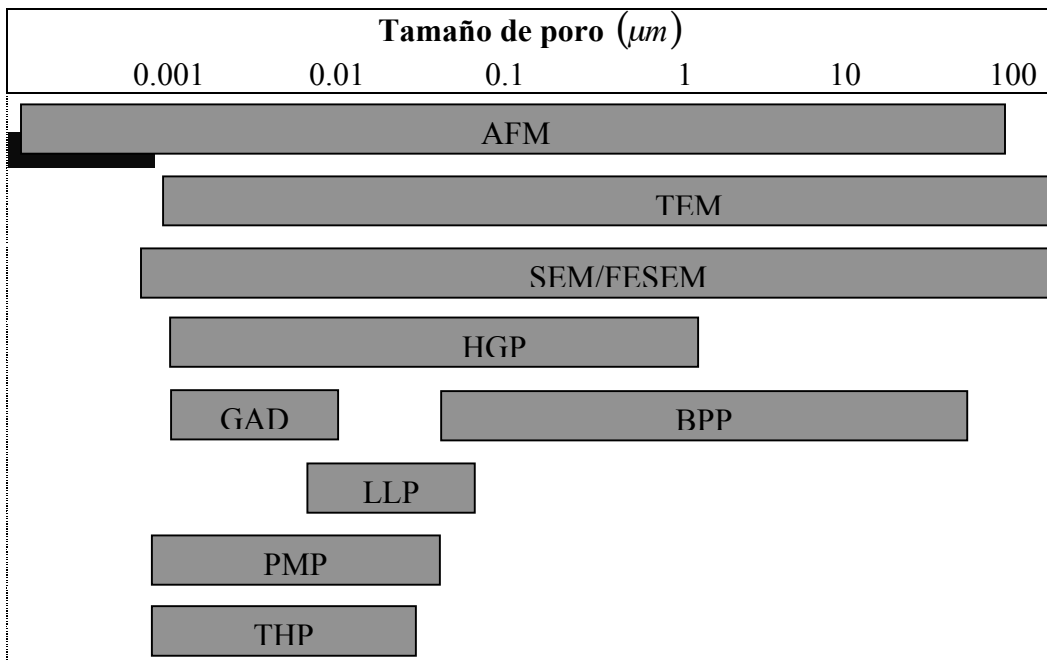


Figura 9. Intervalos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro.²⁰

2.6.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.^{20,21,22}

Las interacciones de carácter electrostático entre la membrana y la disolución que pasa a través de ella es otro aspecto que debe considerarse, ya que como consecuencia de

dichas interacciones se va a formar una doble capa eléctrica, lo que va a producir la aparición de un potencial de membrana.

Cuando una membrana está inmersa en una disolución con cargas, aparece una doble capa eléctrica. Entre los parámetros que caracterizan esta doble capa está el llamado potencial zeta cuya magnitud depende de la estructura y composición de la membrana. El estudio de estas interacciones se considera dentro de la termodinámica de Procesos Irreversibles llamada procesos electrocinéticos.

Cuando dos fases se ponen en contacto, aparece entre ellas una diferencia de potencial. Si una de ellas (A) es sólida tanto si posee una carga neta como si no, y la otra (B) la suponemos una disolución electrolítica, en ésta se presentará una distribución de cargas, y como consecuencia de potencial, no será la misma distribución que tiene la disolución en su seno (en general se considera la fase B neutra en conjunto). Esta distribución de carga irá disminuyendo a medida que nos alejemos de la superficie de contacto en ambas fases (la interfase) hasta llegar a la electroneutralidad que suponemos en el seno de la disolución.

Si una de estas fases es obligada a moverse respecto (o a través) de la otra, aparecerán un conjunto de fenómenos que se denominan fenómenos electrocinéticos, de los cuáles se pueden considerar cuatro importantes: electroósmosis, electroforesis, potencial de flujo y potencial de sedimentación. En un sistema sólido-líquido, los dos primeros fenómenos corresponden al movimiento de una fase debido al campo eléctrico aplicado en la otra; habrá electroforesis cuando las partículas sólidas suspendidas en el seno de un líquido se mueven en respuesta al campo aplicado y electroósmosis cuando sea la fase líquida la que se mueva, frente a la sólida que permanece quieta. Los otros dos

casos corresponden a la diferencia de potencial eléctrico que aparece debido al movimiento de partículas sólidas en el seno del fluido (potencial de sedimentación) o bien debido al flujo de disolución a través de la fase sólida (potencial de flujo).

2.7 TRANSFERENCIA DE MASA EN PROCESOS DE MEMBRANA IMPULSADOS POR PRESIÓN.¹⁸

Las cualidades operacionales de una membrana se caracterizan, entre otros, por los términos: *selectividad* y *permeabilidad*.

El término *selectividad* está relacionado con la capacidad de la membrana para retener solutos de un cierto peso molecular y se mide a través de los conceptos de rechazo o retención.

El rechazo de un material dado por una membrana se define generalmente como uno menos la razón de la concentración de permeado a la concentración de cualquier otra parte del lado de concentrado de la membrana. En su utilización más simple, el rechazo a través de una membrana se refiere a la razón de concentraciones en los caudales de permeado y alimentación. Este rechazo global R , se calcula como ^{1,23,24}:

$$R = \text{Retención o selectividad observada} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.3)$$

Donde: C_p : Concentración de soluto en el permeado.

C_f : Concentración del soluto en el seno de la solución de alimentación.

Aunque ésta es la definición de rechazo usada más comúnmente, se puede 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 masa¹:

$$R_{\text{masa}} = \text{Retención de masa específica} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f} \right) r \quad (2.4)$$

donde r es la 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 de masa, condición de la membrana u otros factores variables con el tiempo. Con la excepción de la criba física, donde los contaminantes son completamente retenidos por la membrana, la concentración de un contaminante en el permeado tiende a incrementarse al aumentar la recuperación del sistema.

La concentración total de un material aumenta a medida que el flujo atraviesa la membrana, debido a la permeabilidad del agua a través de ésta. Asimismo, los materiales rechazados tienden a acumularse con concentraciones elevadas cerca de la membrana, en comparación con el flujo bruto, debido a la capa de polarización de la concentración. De este modo, el rechazo efectivo de materiales por una membrana puede ser muy diferente del calculado basándose en la alimentación media y las concentraciones de permeado. También se puede considerar el rechazo local, éste es función directa de las concentraciones en cualquier lado de la membrana, en una localización específica de la membrana, y se define como:

$$R_{\text{local}} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_{\text{pared}}} \right) \quad (2.5)$$

donde c_{pared} es la concentración en la superficie de la membrana. El rechazo local (R_{local}) varía en función de la masa del contaminante transferida a la membrana, que termina en una concentración elevada con respecto a la concentración bruta ($c_{pared} \geq c_{bruta} \geq c_f$). La concentración próxima a la superficie de la membrana puede predecirse, como función del flujo permeado y el coeficiente de transferencia de materia, calculando un factor de polarización FP tal que $c_{pared} = (FP)c_{bruta}$. El rechazo local varía a lo largo de la membrana, ya que el coeficiente de transferencia de materia y el flujo permeado pueden también variar con la localización. Cuando el rechazo se expresa como función de la concentración bruta en vez de la concentración en la superficie de la membrana, se refiere al rechazo aparente $R_{aparente}$ que viene dado como:

$$R_{aparente} = 1 - \left(\frac{c_p}{c_{bruta}} \right) = 1 - (1 - R_{local})(FP) \quad (2.6)$$

Si se realiza un balance de masa sobre el módulo de membrana, se llega a la siguiente expresión que relaciona el rechazo global respecto del aparente:

$$R = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f} \right) = 1 - \frac{1 - (1 - r)^{1 - R_{APARENTE}}}{r} \quad (2.7)$$

Rechazo basado en el Peso molecular límite (MWCO).

Utilizado con mucha frecuencia en las membranas de ultrafiltración. Se define como el peso molecular de las moléculas que son rechazadas en un 90% por la membrana.^{17,25} De acuerdo a la calidad de la membrana el valor del peso molecular a partir del cual las moléculas son rechazadas es más o menos difuso.

El *MWCO*, un valor ficticio pero conveniente del peso molecular de un macrosoluto que será retenido por la membrana, está determinado por la distribución del tamaño del poro de la membrana de UF.²⁶

El flujo a través de las membranas de UF cargadas es susceptible a los efectos del pH e interacciones electrostáticas; por lo tanto, cuando se pretende medir el *MWCO* las membranas deben ser analizadas a un pH fijo, amortiguado con una solución de fuerza iónica alta y constante.²⁷

El Dextrano es comúnmente empleado en la determinación del *MWCO* de las membranas debido a su extrema afinidad por el agua, debido a que no posee grupos cargados y está disponible en un amplio intervalo de pesos moleculares.

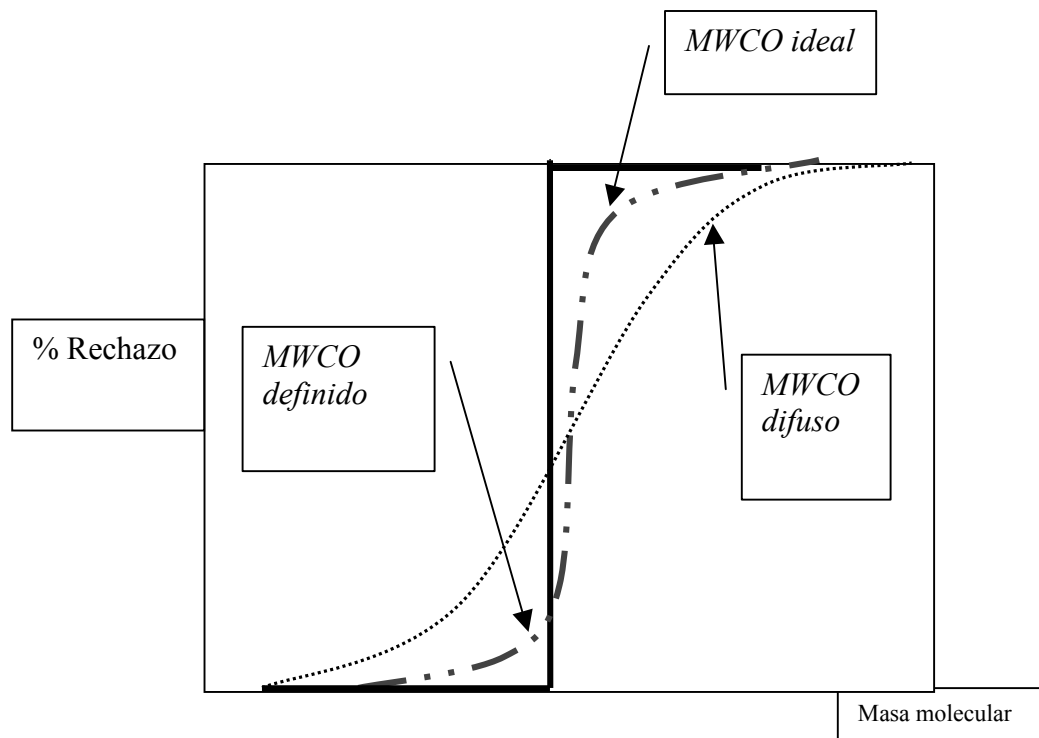


Figura 10. Esquema ilustrativo del concepto de peso molecular límite (*MWCO*).⁹ Rechazo de solutos inorgánicos, el rechazo de solutos iónicos por membranas de OI ha sido estudiado, en una primera aproximación, siguiendo una serie liotrópica (aumento del

rechazo con el incremento del radio hidratado). Esto también es consistente con la observación de que los iones de mayor valencia tienden a ser rechazados en mayor proporción que los iones de menor valencia. La serie liotrópica predice que el rechazo de cationes por membranas de OI obedecerá el siguiente orden: Mg > Ca > Sr > Ba > Ra > Li > Na > K y de modo similar, el rechazo de aniones ocurrirá en el siguiente orden: SO₄²⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > I⁻.

Sin embargo, las excepciones a la serie liotrópica son frecuentes en experimentos con solutos singulares. Además, este orden puede no ser observado, debido al emparejamiento de los iones, complejación y otras interacciones soluto-soluto.¹

Permeabilidad, es la cualidad de obtención de permeado en la membrana. Se mide a través del parámetro flux o densidad de flujo másico (o volumétrico) de permeado a través de la membrana.

Es frecuente encontrar caracterizada una membrana mediante el valor de permeabilidad al agua A*, que se define como:

$$A^* = \frac{V_{\text{permeado}}}{\text{Área} \cdot \text{tiempo} \cdot \Delta p} \quad (2.8)$$

La membrana es el factor que determina tanto selectividad como flujo, por lo que su naturaleza estructural determina su aplicación.

2.8 MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DEL TRANSPORTE Y RECHAZO DE SOLUTO.

En general se manejan dos grandes modelos: El *modelo de poros*, que considera que las membranas son porosas, es decir, que las sustancias pasan a través de la

membrana infiltrándose a través de los poros de la misma y el *modelo de adsorción-difusión* que describe la transferencia en función de la "afinidad" que tengan las moléculas por el material de la membrana y por la facilidad con que estas moléculas se difunden a través de la membrana. Este modelo no considera explícitamente la porosidad de la membrana, si no que la trata como si fuera un material homogéneo.

Parece que la tendencia actual es utilizar el modelo de adsorción-difusión incluso para describir las diversas variantes de la filtración. Hay que tener en cuenta no obstante que el modelo de poros siempre es aplicable en cuanto todos los cuerpos sólidos son en mayor o menor grado porosos.

2.8.1 Modelo Adsorción preferencial-Difusión.^{1,16}

El término adsorción preferencial se refiere a una capa de agua adsorbida a la superficie de la membrana. Esta capa puede existir debido a la repulsión de los iones por los materiales de la membrana de baja constante dieléctrica a la excesiva energía requerida para arrebatar a los iones de sus esferas de hidratación, a medida que se mueven desde el agua hacia la interfase agua-membrana, o la naturaleza hidrófila de la superficie de la membrana. La adsorción preferencial del agua a la superficie de la membrana corresponde a una porción negativa del soluto en la superficie de la membrana, llevando a un déficit de soluto en la fase de la membrana. Por otra parte, se impide el transporte de soluto a través de la membrana. Visto desde una perspectiva diferente, una capa de agua pura adsorbida a la superficie es drenada fuera, bajo la acción de una presión aplicada. En el modelo de flujo capilar de adsorción preferencial, se supone que el soluto se mueve a través de la membrana por difusión, advección o ambas.

Así la membrana se ve como un medio microporoso. Se considera que la separación es función de la química superficial de la membrana y del modo en que el agua se transporta a través de la membrana. A los iones con grandes radios de hidratación se les impide entrar en la capa de agua sorbida, debido a la energía requerida para arrastrar agua de sus envoltentes de hidratación cerca de la membrana. El modelo supone que los iones que pasan a través de la membrana deben también difundirse a través de la capa o película de agua adsorbida. Los iones con radios de hidratación menores pueden ser aptos para difundirse a través de la película de agua adsorbida o pueden ser convectados a través de los poros. Matemáticamente, el caudal o flujo de permeado en el modelo de flujo capilar-adsorción preferencial se expresa como²⁸:

$$J = B(\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.8)$$

donde B es la permeabilidad del agua pura de la membrana, Δp es la presión transmembrana y $\Delta \pi$ es el cambio de la presión osmótica a través de la membrana. El caudal o flujo de soluto J_s se expresa como:

$$J_i = \frac{c_m K_{d,i} D_{i,m}}{\delta_m} (x_{i,m} - x_{i,p}) \quad (2.9)$$

donde c_m es la densidad molar; $K_{d,i}$ es el coeficiente de distribución del soluto para la especie i ; $D_{i,m}$ es la difusividad del soluto en la membrana; x_i es la fracción molar del soluto próximo a la membrana (m) sobre el lado del concentrado de la membrana y en el permeado (p), y δ_m es el espesor de la membrana.

Las Ec. 2.8 y 2.9 predicen que el rendimiento de la membrana, medido como caudal permeado o como remoción de soluto, disminuye con el incremento de la concentración de la alimentación. A medida que la concentración de alimentación aumenta, la presión osmótica también se incrementa. El sistema operativo de la membrana a una recuperación r elevada también incrementa la concentración de soluto aplicada a la membrana. Para alcanzar el mismo caudal permeado se requiere una mayor presión de trabajo con el fin de sobrepasar la presión osmótica. La alta concentración de soluto en las proximidades de la membrana, debida a la concentración de polarización, impide este efecto ya que la presión resultante será mayor que la calculada a partir de la concentración de alimentación o desde la concentración de la disolución. Una mayor concentración de soluto en la alimentación incrementa el caudal de soluto a través de la membrana. En una primera aproximación, el caudal de soluto a través de la membrana es independiente de la presión de trabajo, mientras que el caudal de permeado aumenta con el aumento de presión. Se ha encontrado que la siguiente ecuación empírica produce una conexión satisfactoria de los datos de rechazo en función de la presión a través de la membrana.

$$R = \frac{z_1 \Delta p}{(z_2 \Delta p + 1)} \quad (2.10)$$

donde z_1 y z_2 son constantes determinadas de forma empírica. La forma de esta ecuación sigue, o se deduce directamente, de la definición de rechazo y de la relación de las Ec. 2.8 a la 2.9. Se ha sugerido que la similitud de la ecuación anterior a la isoterma de Langmuir es consistente con el mecanismo de flujo capilar-adsorción preferencial.

2.9 EQUILIBRIO DONNAN Y EFECTOS DE ELECTRONEUTRALIDAD EN LA SEPARACIÓN DE IONES.

Los grupos funcionales cargados sobre la membrana atraen iones de carga opuesta (contra-iones). Esto está acompañado de un déficit de iones similares cargados (co-iones) en la membrana y el resultado se conoce como potencial Donnan^{1,4}. Aunque los co-iones no son capaces de entrar en la membrana, es posible el paso de agua a través de estas membranas bajo presión. La acumulación de co-iones en el concentrado de la membrana está acompañada por una acumulación idéntica de contra-iones, debido a la necesidad de preservar la electroneutralidad en la solución. Por este mecanismo se puede predecir que el rechazo de la membrana aumentará con el aumento de la carga de la membrana y con la valencia iónica. Este principio ha sido incorporado en los cálculos basados en la ecuación de Nernst-Planck desarrollada para describir la selectividad de tales membranas cargadas²⁹. Aparte del mecanismo real de rechazo, el requerimiento de electroneutralidad en los concentrados y permeados de membranas que rechazan iones, puede llevar a una modificación significativa de las características de rechazo de la membrana en presencia de solutos mixtos.

Capítulo

III

*Desarrollo del
sistema de UF con
rechazo*

3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.

Este apartado se refiere a la construcción del sistema de membrana UF de electroflujo y las determinaciones de concentración en las mezclas preparadas y flujo de permeado.

3.1.1 Equipos.

- Bomba Micro Pump 115 AC/DC, ½ hp.
- Manómetro 0-100 psi.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer.
- Fuente de poder Hewlett Packard de 10 amperes.

3.1.2 Material.

- Accesorios de acero inoxidable 316.
- Soporte o marco de la celda de acero inoxidable 316.
- Medio filtrante de zinc.
- recipiente o tanque de PVC.
- Membranas poliméricas.
- Eléctrodos de grafito poroso.

3.1.3 Reactivos

- Agua destilada.
- Estándar para absorción atómica de 1000 ppm de Ca, Pb y Fe.
- CaSO₄ grado reactivo (reactivos Monterrey).
- FeSO₄ grado reactivo (Sigma-Aldrich)

-PbSO₄ grado reactivo (Sigma Aldrich).

3.2 CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DEL SISTEMA DE MEMBRANA DE ELECTROFLUJO.

El módulo de membrana se construyó de acero inoxidable y se acopló a electrodos de grafito poroso y un medio filtrante de zinc (M1). La presión de entrada al módulo de membrana se fijó mediante la válvula (V1) colocada entre la bomba (B1) y el manómetro (P1). La presión transmembrana se reguló con la válvula (V4) colocada en la corriente de rechazo de la celda, y se midió con el manómetro (P2) colocado entre la celda y la válvula. Mediante las válvulas (V2, V3) se controla la recirculación de permeado al tanque de alimentación y colección de permeado. Los electrodos (C1) se conectaron a una fuente de poder de 10 amperes.

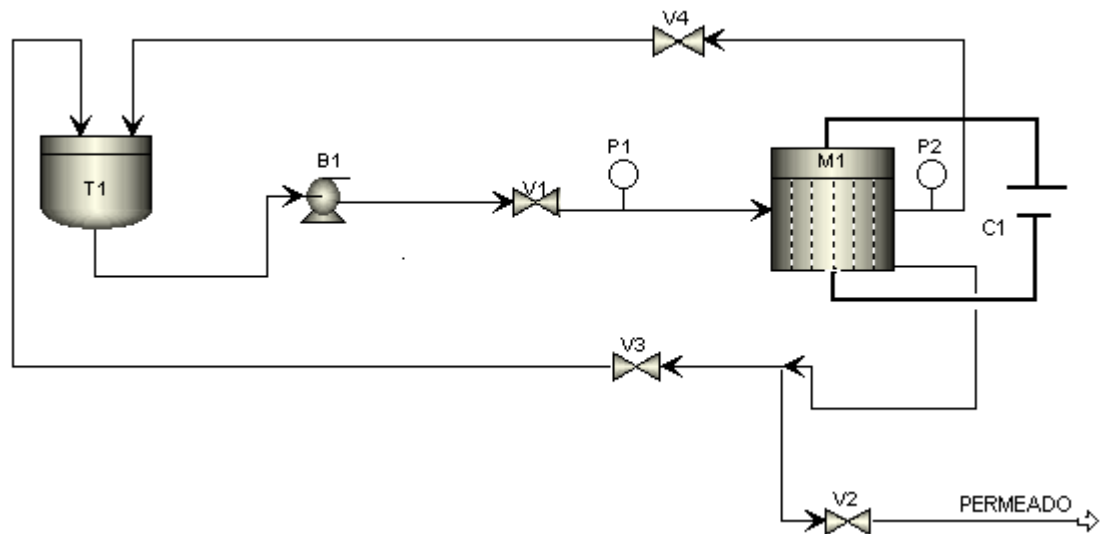


Figura 11. Representación esquemática del módulo de membrana experimental: (T1) Tanque de alimentación, (B1) bomba, (V1, V2, V3, V4) válvulas, (P1, P2) manómetros, (M1) membrana de UF, (C1) electrodos.

La solución preparada se bombea a través de la membrana con una presión transmembrana de 4.8 bar, recirculándose el permeado y la solución de rechazo hasta alcanzar una concentración estacionaria en el permeado. Enseguida se colecta el permeado hasta lograr una recuperación de agua del 95%. La solución colocada en el tanque se mantiene a temperatura constante de 25 °C. Simultáneamente se alimenta el voltaje deseado con la fuente de poder y se regula la cantidad de voltaje que se mantiene constante desde el inicio hasta la terminación del experimento.

Al término de cada filtración o experimento, se desmonta la membrana, se enjuaga con agua destilada y se guarda en refrigeración para su uso posterior. En el sistema se monta una membrana noble y el sistema en conjunto se lava con solución de HCl 0.02 M por 15 minutos y posterior enjuague con agua destilada hasta pH 7. La membrana noble se desmonta y se drena el exceso de agua en las tuberías y se secan los electrodos con papel secante.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA.

Un componente esencial del equipo construido es la membrana. En este apartado se encuentra la información referente a la composición química y caracterización estructural de las dos membranas de ultrafiltración (UF) utilizadas^{4,5,30}; identificadas como membranas sin carga superficial o neutra (SP1) y con carga negativa en la superficie (AC1).

3.3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Membrana con carga superficial neutra (SP1).

La membrana de ultrafiltración neutra se preparó vía el proceso de inversión de fases a partir de polisulfona y polivinilpirrolidona (PS/PVP); el primero de estos polímeros es hidrofóbico, por tanto se adiciona la polivinilpirrolidona para aumentar su hidrofiliidad. La membrana fue preparada con la siguiente composición en peso: 18% polisulfona (PS), 4% de polivinilpirrolidona (PVP), 4% de bromuro de litio (LiBr) y 74% 1-metil-2-pirrolidona (NMP).

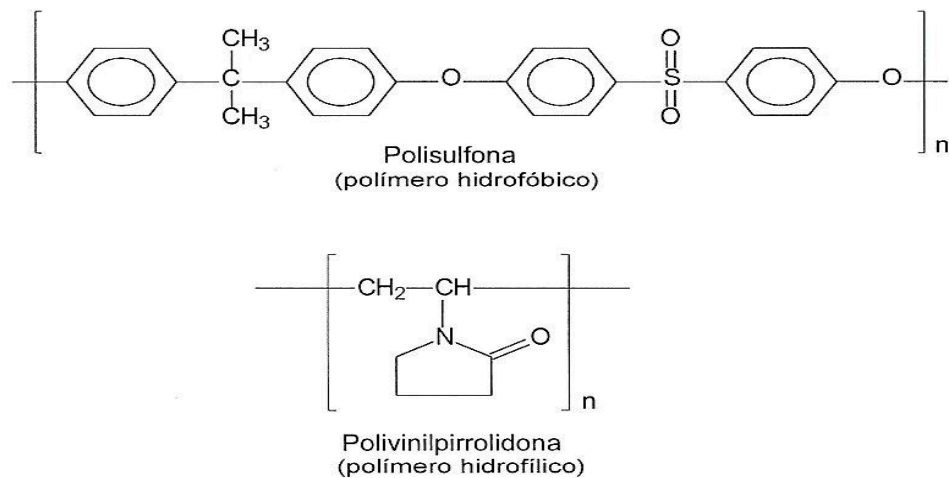


Figura 12. Estructura química de polisulfona (PS) y polivinilpirrolidona (PVP).⁴

Membrana con carga superficial negativa (AC1).

La mayor parte de las membranas UF hidrofílicas son preparadas con carga negativa en la superficie de la membrana; esta carga negativa en la superficie evita que partículas coloidales con carga negativa se fijen sobre la superficie de la membrana, y de esta manera es posible retardar su proceso de ensuciamiento.

La membrana con carga en la superficie fue preparada con el copolímero: acrilonitrilo-acetato de vinilo- sodio p-fenilsulfonato de sodio metil éter vinílico(CP24).

En la preparación de la membrana se utilizó 1-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. La membrana se fabricó también por el proceso de inversión de fases con la siguiente composición en peso: 14% CP24, 4% LiBr y 78% NMP.

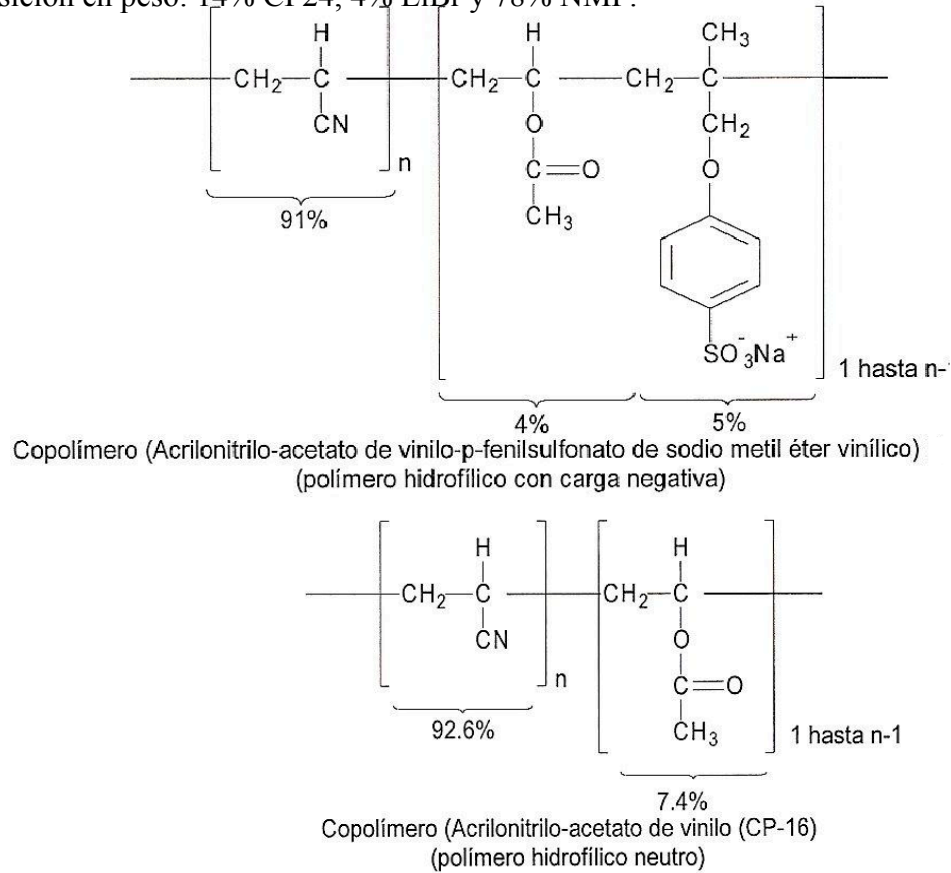


Figura 13. Estructura química del copolímero: Acrilonitrilo-acetato de vinilo- p-fenilsulfonato de sodio metil éter vinílico(CP24).⁴

3.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

Para la caracterización de cada membrana se determinó su permeabilidad, contenido de agua, peso molecular límite (MWCO), rugosidad superficial, así mismo se estudió la sección transversal de la membrana, así como la densidad de carga en la membrana AC1.⁴

La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros conocidos para la caracterización de las membranas SP1 y AC1.

Tabla 4. Caracterización de las membranas sin carga superficial SP1 y con carga superficial negativa AC1.^{4,30}

	Espesor (µm)	Flux (L/m²s)	Valor-A (kg/Pam²s)	Contenido de agua (% peso)	MWCO (kD)	Densidad de Carga (meq/L m²)
SP1	127	0.0293	483 x 10 ⁻⁹	80.2	70-162	-
AC1	165.1	0.0271	120.5x 10 ⁻⁹	45.3	70-162	75.5637

Las membranas descritas y utilizadas en el módulo de UF fueron desarrolladas en los laboratorios del Centro de Graduados e Investigación Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, producto de una investigación referente a la preparación de membranas de UF altamente hidrofílicas^{4,30}. Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se desarrollaron en el “Centro de Ciencias de la Materia Condensada” (CCMC-UNAM) en Ensenada, por el Ing. Israel Gradilla Martínez. Los análisis de Microscopía de Fuerza Atómica se desarrollaron en el “Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada” (CICESE) por el M.C Saúl Alonso Zavala. Los macroanálisis de caracterización de la membrana fueron realizados por el Dr José Heriberto Espinoza Gómez en el Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana.

3.4 MECANISMO DE SEPARACIÓN EN EL SISTEMA DE MEMBRANA (UF) CON CARGA SUPERFICIAL NEGATIVA.

La membrana UF se acopla a un sistema de electrodos. A los electrodos se les aplica una diferencia de potencial tal, que actúa como capacitor, y ninguna de las reacciones de oxidación o reducción podrán tener lugar en estos electrodos. La carga electrónica negativa en la superficie del electrodo negativo, repelerá los aniones que se acerquen a la superficie donde hay una carga negativa fija. Así bajo la presión de filtración aplicada y el flujo tangencial, los aniones grandes no podrán atravesar la membrana de ultrafiltración; de tal forma que el agua permeada por este sistema de ultrafiltración no contendrá una elevada cantidad de sólidos totales disueltos. Este sistema también debe contribuir a elevar el porcentaje de rechazo de iones (catión) al ser atraídos por la carga negativa en el electrodo. En la Fig.14 se muestra el mecanismo de separación de los iones desde la corriente de alimentación; los cationes (Pb^{2+} , Ca^{2+} ó Fe^{2+}) se moverán hacia el cátodo, y los aniones (SO_4^{-2}) se alejaran del cátodo y al ser atraídos por el ánodo trataran de atravesar la membrana; si la membrana posee una carga superficial negativa provocará también un rechazo de los aniones. El mecanismo anterior es el más favorable dado que el flujo continuo de agua arrastrará a los iones hacia el flujo de rechazo y se obtendrá como permeado agua esencialmente limpia.

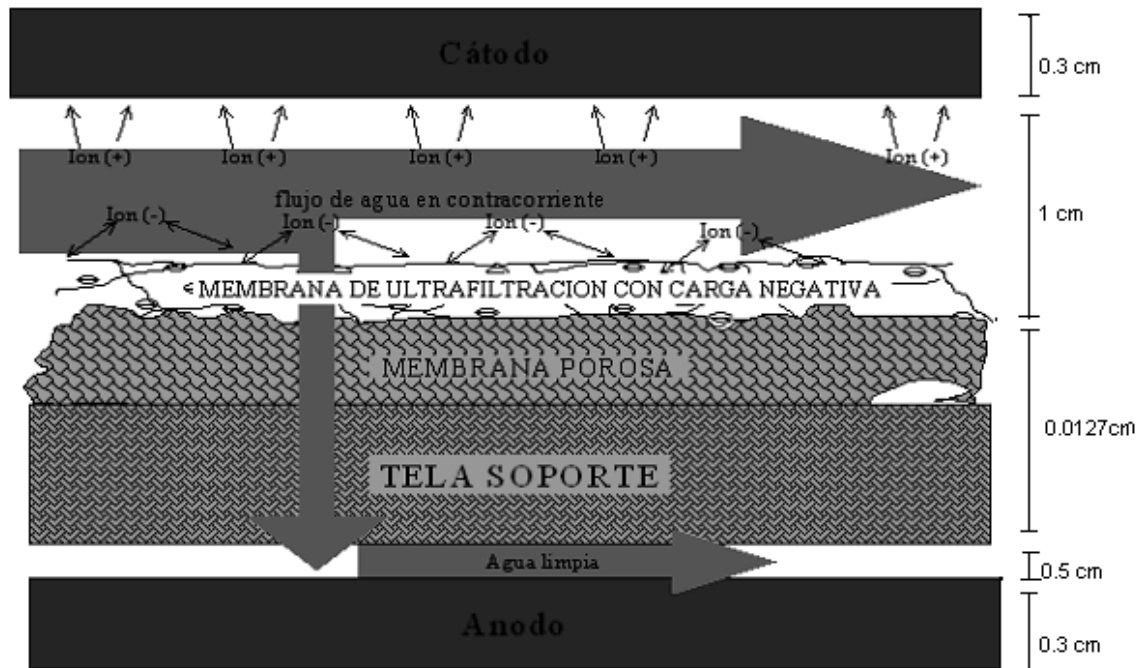


Figura 14. Mecanismo de separación de iones a través de la membrana UF acoplada a electrodos.

3.5 OPERACIÓN Y ADQUISICIÓN DE DATOS EN EL MÓDULO DE MEMBRANA.

La investigación realizada se centra en comparar la capacidad mostrada por un sistema de membrana de ultrafiltración (UF) contra el mismo sistema acoplado a electrodos, y evaluar el grado de mejora en la remoción de iones metálicos divalentes, con concentraciones en las que típicamente se encuentran en aguas residuales industriales. La concentración de los iones de metales, se fijó en 50 mg/L.

El estudio se basa en la síntesis de una serie de experimentos propuestos, diferenciados tanto por sus parámetros estructurales relativos a la membrana como funcionales o de operación del sistema de filtración; considerando como criterio central de selección aquel que muestre las condiciones más efectivas de rechazo, carga adecuada en los electrodos y aquel que pueda atenuar en mayor grado el factor de ensuciamiento de

la membrana. Los ensayos experimentales se realizaron con dos membranas de UF diferentes, que se identificaron como membrana de superficie neutra (SP1) y membrana de carga superficial negativa (AC1), estas membranas se acoplaron a electrodos en un módulo, con un capacitor que permita operarlo con voltajes fijos de 0.5, 0.75, 1 y 1.5 volts. Para cada experimento se utilizaron 10 litros de solución de tres soluciones diferentes que se prepararon con 50 ppm de PbSO_4 (A), CaSO_4 (B) y FeSO_4 (C) en solución acuosa, a pH's de 4, 7 y 11 cada una. Las condiciones de operación de cada módulo se fijaron a una presión de 4.8 bar y temperatura constante de 25 °C. En las Tablas 5 y 6 se muestran los 90 sistemas estudiados experimentalmente:

Tabla 5. Ensayos experimentales con la membrana de carga superficial neutra (SP1).

Comp. Iónico \ pH	4	7	11
CaSO_4	SP1A4	SP1A7	SP1A11
PbSO_4	SP1B4	SP1B7	SP1B11
FeSO_4	SP1C4	SP1C7	SP1C11

Tabla 6. Ensayos experimentales con la membrana de carga superficial negativa (AC1).

Comp. Iónico \ pH	4	7	11
CaSO_4	AC1A4	AC1A7	AC1A11
PbSO_4	AC1B4	AC1B7	AC1B11

FeSO ₄	AC1C4	AC1C7	AC1C11
-------------------	-------	-------	--------

Cada corrida experimental bajo las condiciones mostradas en las Tablas 5 y 6 se estudiarán sin aplicar carga sobre los electrodos (I) y aplicando cargas de 0.5(II), 0.75(III), 1.0(IV) y 1.5(V) volts (Tabla 7).

En cada experimento la remoción de metales se calculó mediante:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Donde R es el porcentaje de rechazo del ión en la solución alimentada y C_p y C_f las concentraciones en el permeado y la alimentación, respectivamente.

La concentración de los iones de metales pesados, se determinó por espectrometría de absorción atómica, a su respectiva longitud de onda. En el apéndice A se muestran las Tablas 20-25 con los porcentajes de rechazo (R) obtenidos para cada uno de los sistemas. En las gráficas 15-32, se muestran los porcentajes de remoción contra tiempo para cada uno de los ensayos indicados en las Tablas 5 y 6, a los diferentes voltajes aplicados que permitan observar el efecto de este sobre la remoción alcanzada de los iones.

Tabla 7. Identificación de los 90 ensayos experimentales con el sistema de membrana (UF).

Voltaje (V) Sistema	0	0.5	0.75	1.0	1.5
SP1A4	SP1A4I	SP1A4II	SP1A4III	SP1A4IV	SP14V
SP1B4	SP1B4I	SP1B4II	SP1B4III	SP1B4IV	SP1B4V
SP1C4	SP1C4I	SP1C4II	SP1C4III	SP1C4IV	SP1CAV
SP1A7	SP1A7I	SP1A7II	SP1A7III	SP1A7IV	SP1A7V

SP1B7	SP1B7I	SP1B7II	SP1B7III	SP1B7IV	SP1B7V
SP1C7	SP1C7I	SP1C7II	SP1C7III	SP1C7IV	SP1C7V
SP1A11	SP1A11I	SP1A11II	SP1A11III	SP1A11IV	SP1A11V
SP1B11	SP1B11I	SP1B11II	SP1B11III	SP1B11IV	SP1B11V
SP1C11	SP1C11I	SP1C11II	SP1C11III	SP1C11IV	SP1C11V
AC1A4	AC1A4I	AC1A4II	AC1A4III	AC1A4IV	AC1A4V
AC1B4	AC1B4I	AC1B4II	AC1B4III	AC1B4IV	AC1B4V
AC1C4	AC1C4I	AC1C4II	AC1C4III	AC1C4IV	AC1C4V
AC1A7	AC1A7I	AC1A7II	AC1A7III	AC1A7IV	AC1A7V
AC1B7	AC1B7I	AC1B7II	AC1B7III	AC1B7IV	AC1B7V
AC1C7	AC1C7I	AC1C7II	AC1C7III	AC1C7IV	AC1C7V
AC1A11	AC1A11I	AC1A11II	AC1A11III	AC1A11IV	AC1A11V
AC1B11	AC1B11I	AC1B11II	AC1B11III	AC1B11IV	AC1B11V
AC1C11	AC1C11I	AC1C11II	AC1C11III	AC1C11IV	AC1C11V

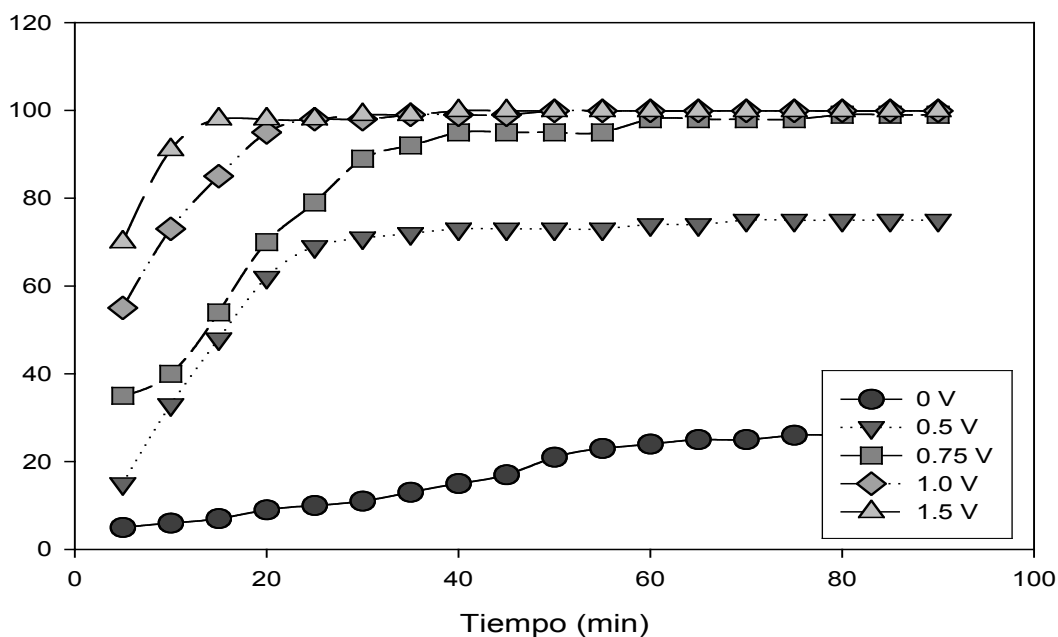


Figura 15. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1A4).

Figura 16. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1B4).

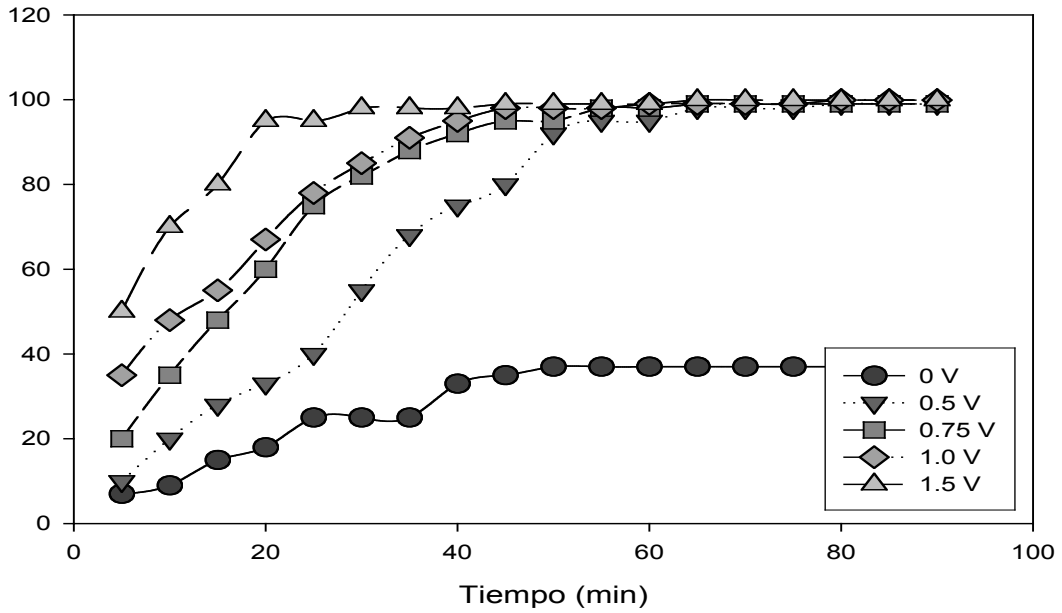


Figura 17. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe²⁺ a pH 4, en el sistema con membrana neutra (SP1C4).

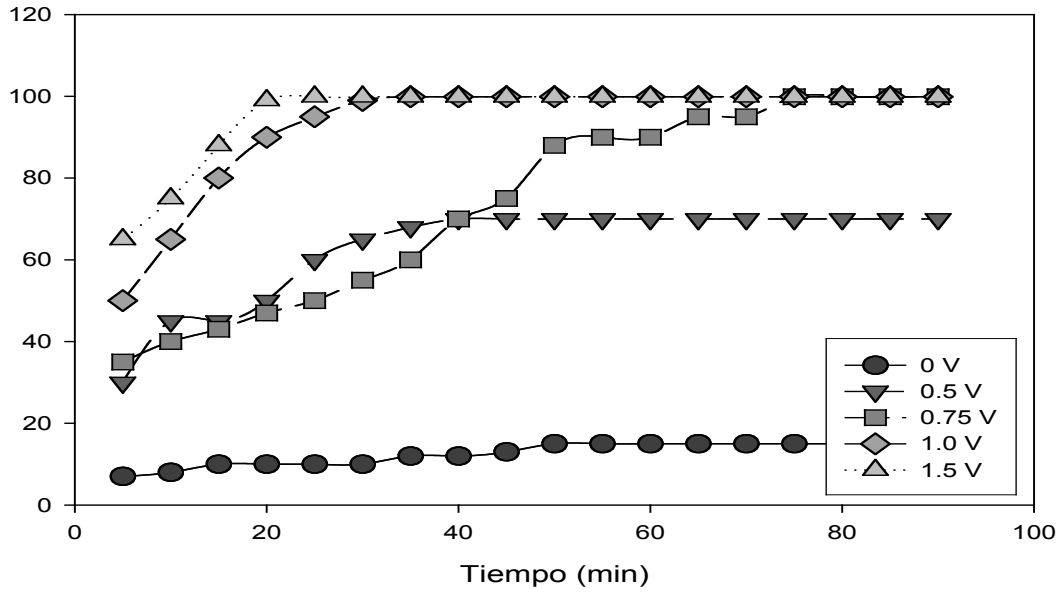


Figura 18. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb²⁺ a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1A7).

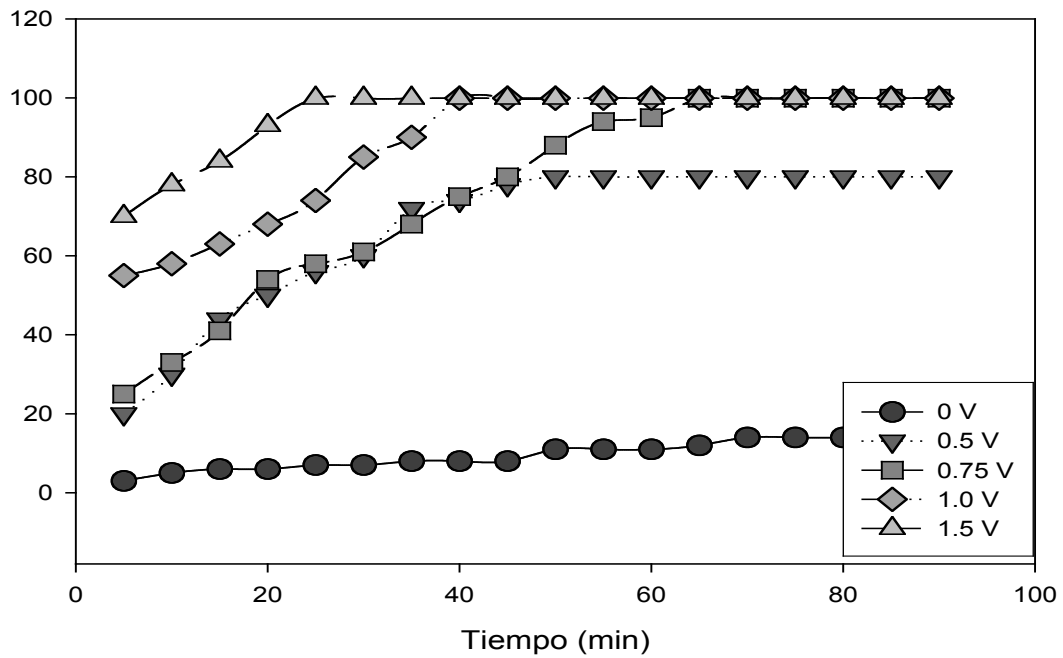


Figura 19. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1B7).

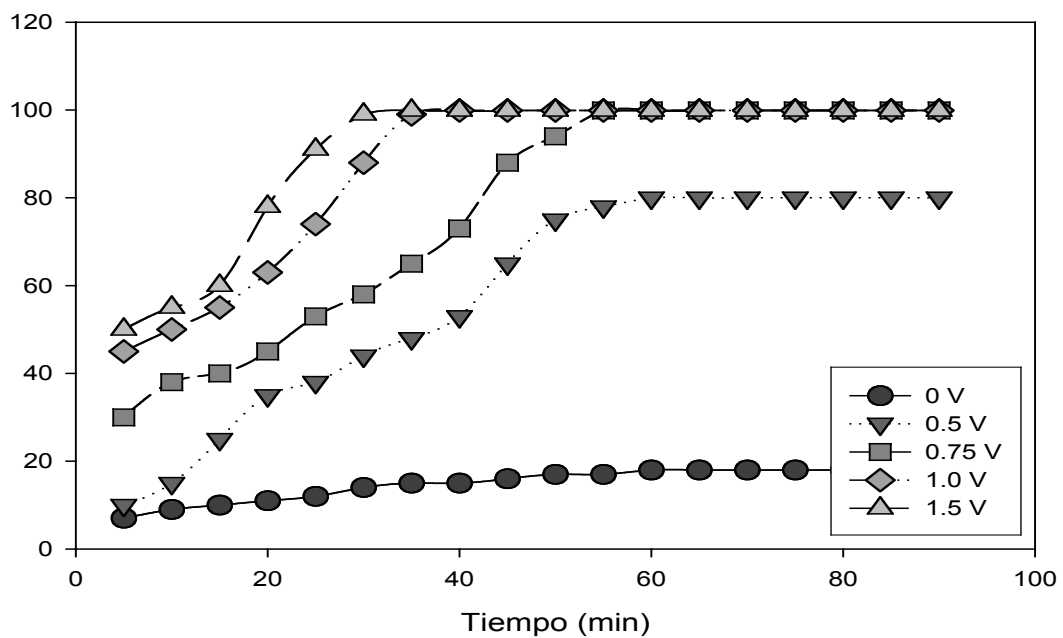


Figura 20. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana neutra (SP1C7).

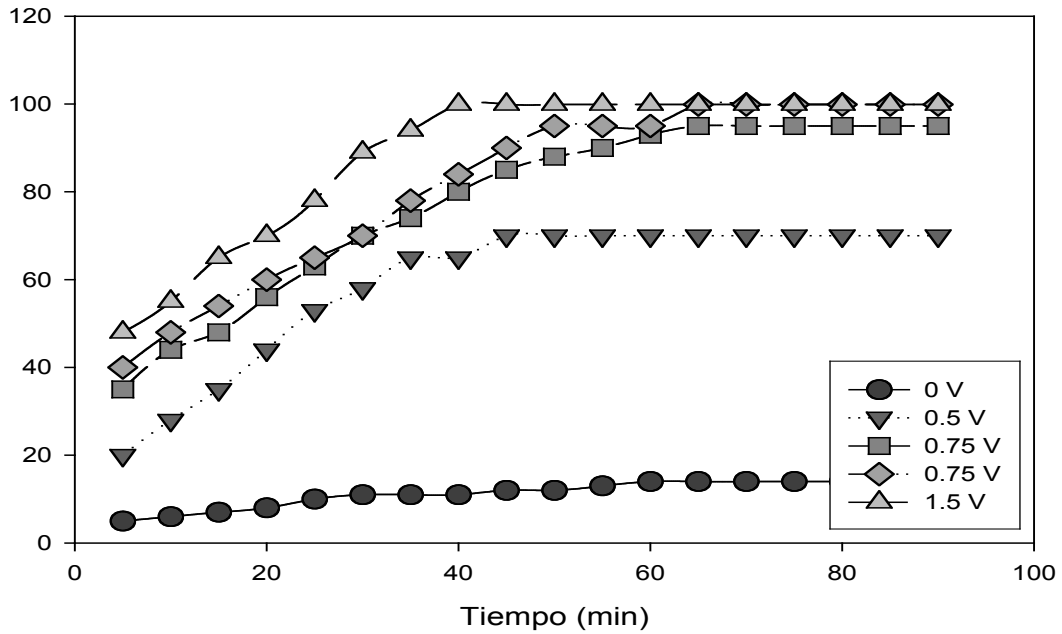


Figura 21. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb²⁺ a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1A11).

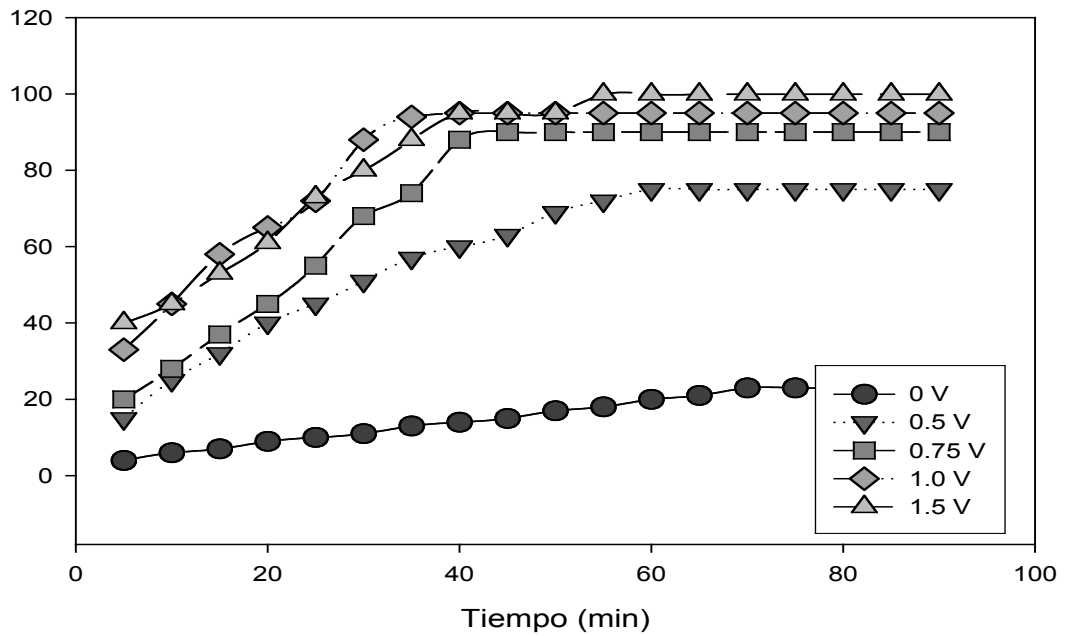


Figura 22. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca²⁺ a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1B11).

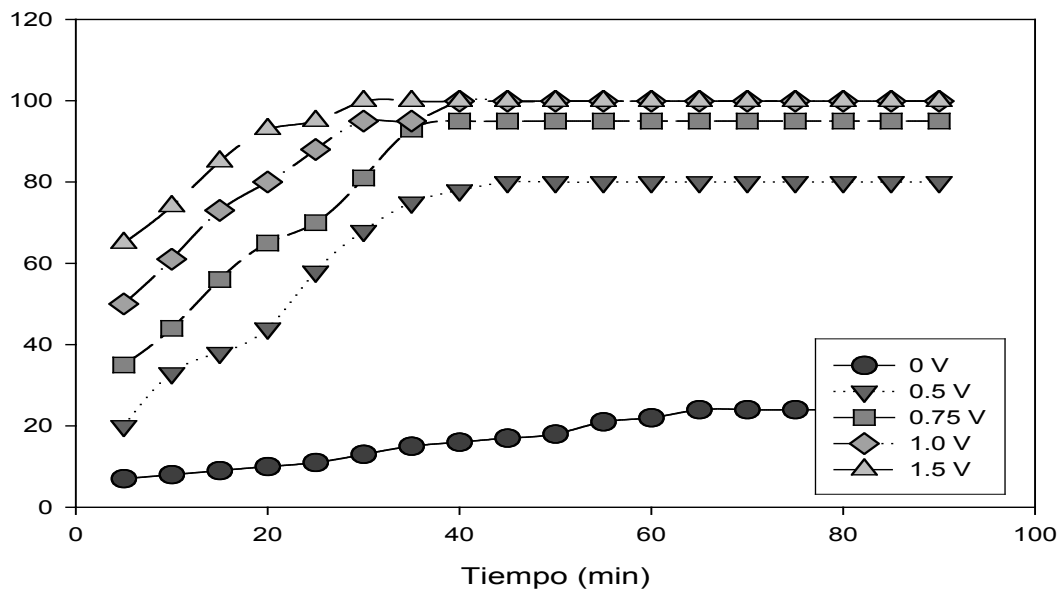


Figura 23. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe²⁺ a pH 11, en el sistema con membrana neutra (SP1C11).

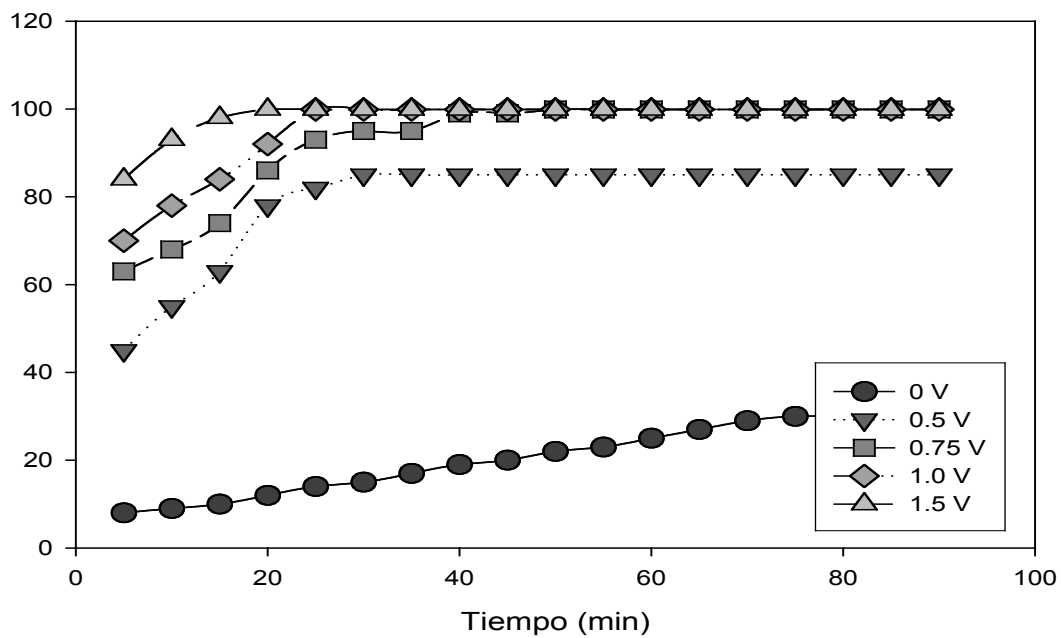


Figura 24. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb²⁺ a pH 4, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1A4).

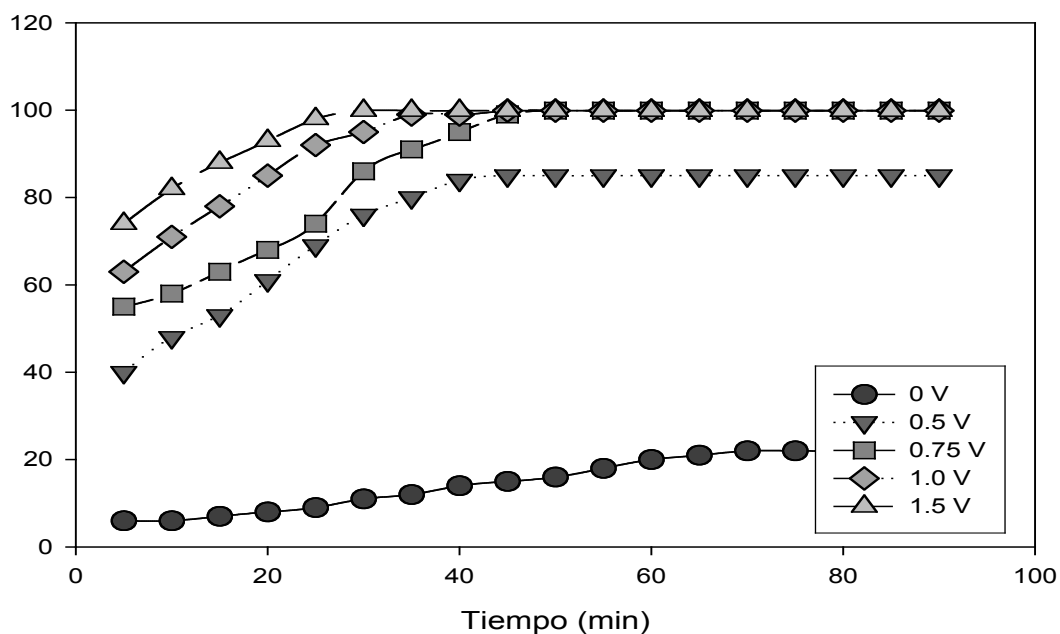


Figura 25. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1B4).

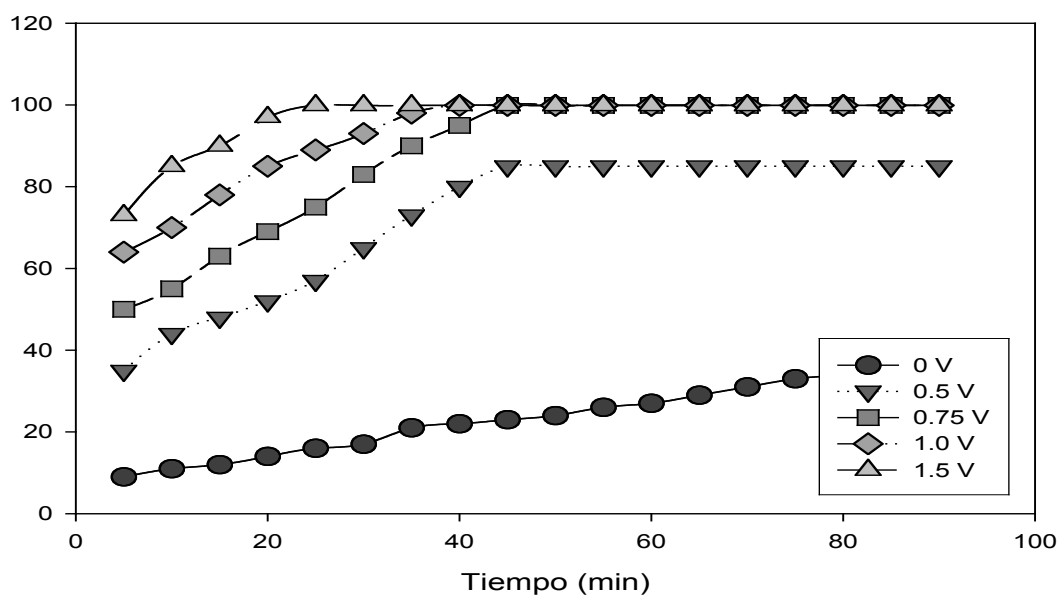


Figura 26. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 4, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1C4).

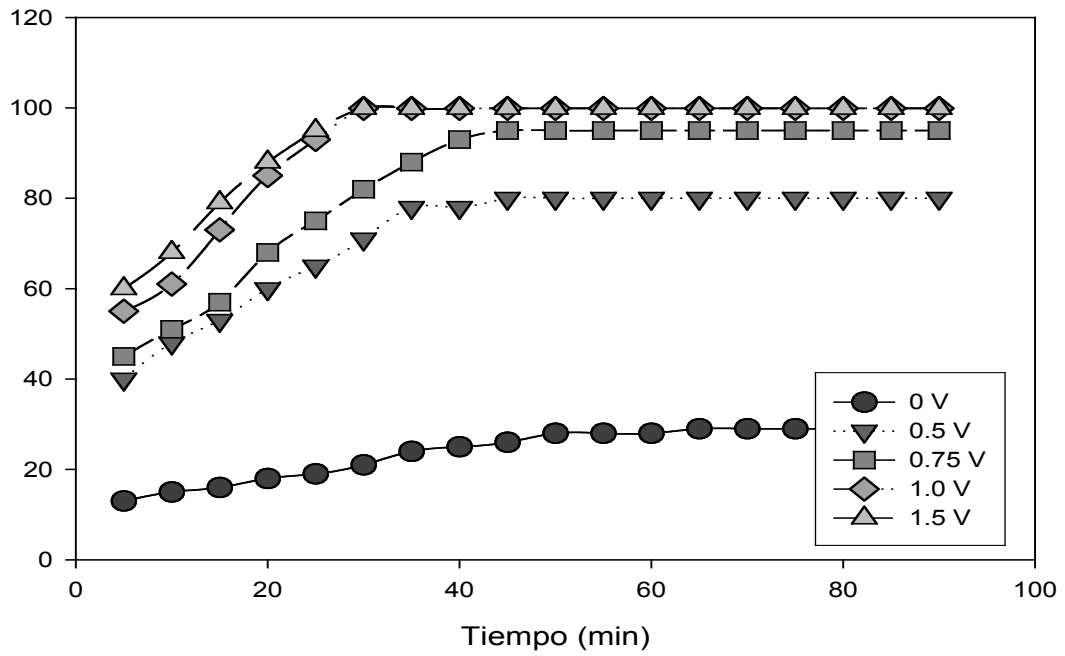


Figura 27. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1A7).

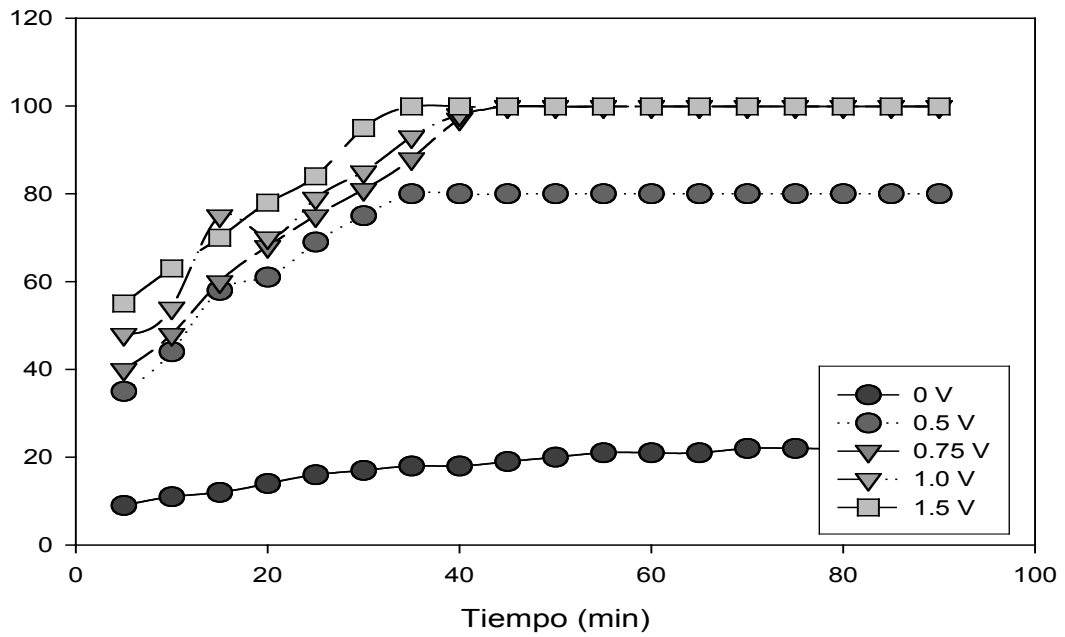


Figura 28. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 7, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1B7).

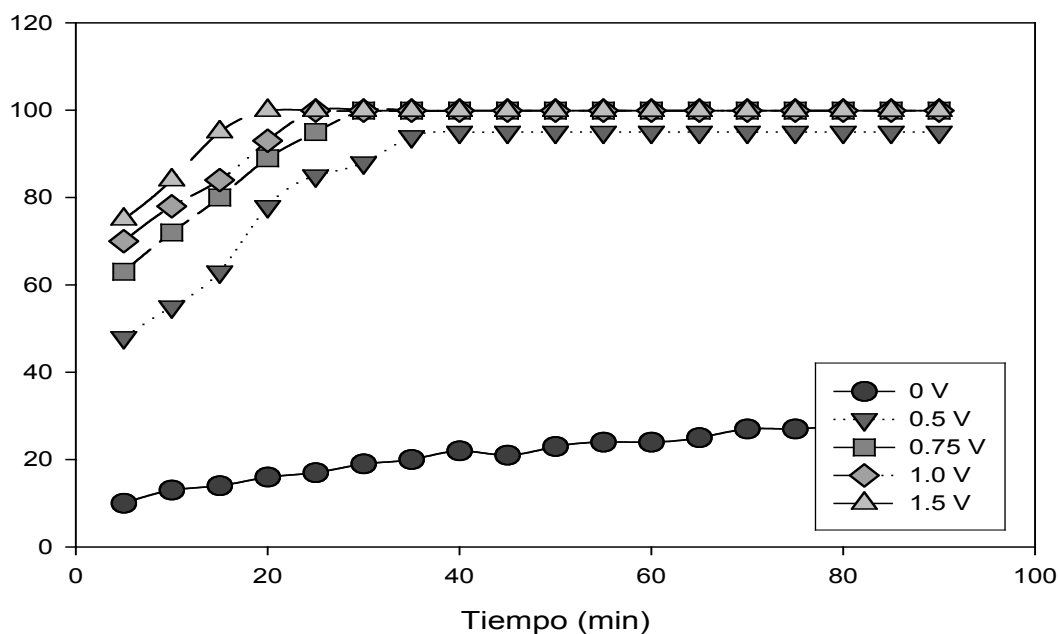


Figura 29. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe²⁺ a pH 7, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1C7).

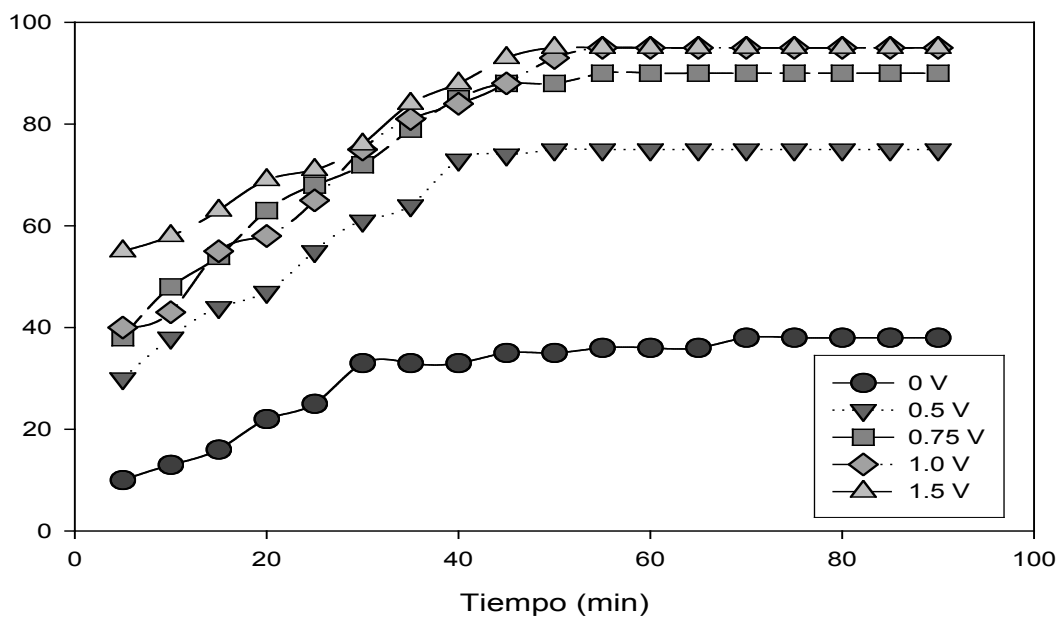


Figura 30. Efecto del voltaje en la remoción del ión Pb²⁺ a pH 11, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1A11).

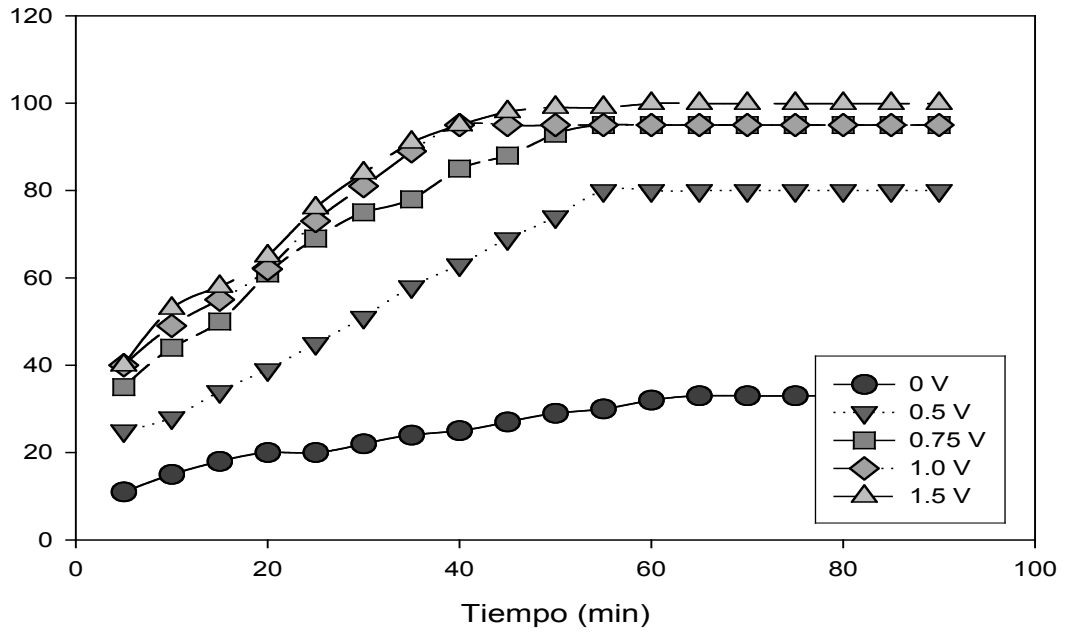


Figura 31. Efecto del voltaje en la remoción del ión Ca^{2+} a pH 11, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1B11).

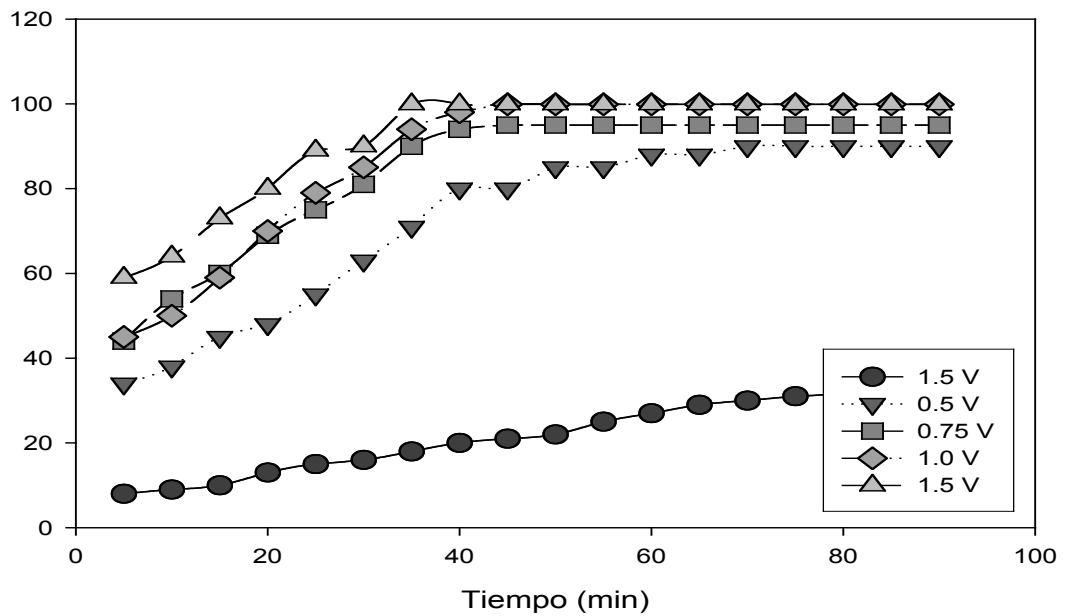


Figura 32. Efecto del voltaje en la remoción del ión Fe^{2+} a pH 11, en el sistema con membrana con carga superficial negativa (AC1C11).

3.6 ANÁLISIS DE VARIANZA.

Se llevaron a cabo 90 experimentos, en los que se determinaron concentraciones en el permeado para el cálculo del porcentaje de rechazo. Los experimentos se realizaron para un tipo de ión [Pb^{2+} , Ca^{2+} ó Fe^{2+}], a un pH de solución (4, 7 o 11) y con un tipo de membrana de UF (SP1 ó AC1) en voltajes de 0 a 1.5 V. Se realizó un análisis de varianza para determinar si el voltaje es un factor en sus diferentes niveles que modifica la capacidad de rechazo; se consideraron 18 observaciones para cada uno de los diferentes niveles considerados en el factor voltaje y para cada tipo de membrana (SP1 y AC1). En la Tabla 8 se muestra un resumen de los resultados obtenidos del *Análisis de Varianza (ANOVA)*, estableciendo como *hipótesis nula* el que las medias poblacionales del rechazo son iguales, es decir, que no existe diferencia significativa entre éstas con respecto a los diferentes voltajes aplicados de 0, 0.5, 0.75, 1 y 1.5 V; contra la *hipótesis alterna* de encontrar diferencias en al menos una de las poblaciones. El análisis fue realizado utilizando el programa *EViews V.5.1*. De acuerdo a los resultados de la Tabla 8 se encuentra que existe diferencia significativa en al menos uno de los voltajes para cada uno de los 18 sistemas evaluados. La prueba *F* de Fisher aplicada a los valores de remoción de iones para cada voltaje mostraron valores por arriba del valor de *F* con un nivel de significancia de 0.01, por lo tanto, el voltaje es un factor que influye en la remoción alcanzada de los iones, bajo las condiciones de pH y para el tipo de membrana UF utilizada, con un nivel de confianza de un 99.99%.

Tabla 8. Resultados del Análisis de Varianza, valor de la prueba F de Fisher.

VARIABLES FIJAS	GRUPOS COMPARADOS PARA CADA TIPO DE IÓN CON VARIACIÓN EN VOLTAJE DE 0, 0.5, 0.75, 1.0 Y 1.5 V					VALOR F	P
MEMBRANA (SP1) pH 4	SP1A4I	SP1A4II	SP1A4III	SP1A4IV	SP1A4V	217.38	0.0000
	SP1B4I	SP1B4II	SP1B4III	SP1B4IV	SP1B4V	131.82	0.0000
	SP1C4I	SP1C4II	SP1C4III	SP1C4IV	SP1C4V	95.96	0.0000
MEMBRANA (SP1) pH 7	SP1A7I	SP1A7II	SP1A7III	SP1A7IV	SP1A7V	88.15	0.0000
	SP1B7I	SP1B7II	SP1B7III	SP1B7IV	SP1B7V	77.68	0.0000
	SP1C7I	SP1C7II	SP1C7III	SP1C7IV	SP1C7V	100.76	0.0000
MEMBRANA (SP1) pH 11	SP1A11I	SP1A11II	SP1A11III	SP1A11IV	SP1A11V	36.08	0.0000
	SP1B11I	SP1B11II	SP1B11III	SP1B11IV	SP1B11V	35.13	0.0000
	SP1C11I	SP1C11II	SP1C11III	SP1C11IV	SP1C11V	57.05	0.0000
MEMBRANA (AC1) pH 4	AC1A4I	AC1A4II	AC1A4III	AC1A4IV	AC1A4V	213.83	0.0000
	AC1B4I	AC1B4II	AC1B4III	AC1B4IV	AC1B4V	141.58	0.0000
	AC1C4I	AC1C4II	AC1C4III	AC1C4IV	AC1C4V	94.88	0.0000
MEMBRANA (AC1) pH 7	AC1A4I	AC1A4II	AC1A4III	AC1A4IV	AC1A4V	87.63	0.0000
	AC1B4I	AC1B4II	AC1B4III	AC1B4IV	AC1B4V	76.29	0.0000
	AC1C4I	AC1C4II	AC1C4III	AC1C4IV	AC1C4V	182.69	0.0000
MEMBRANA (AC1) pH 11	AC1A11I	AC1A11II	AC1A11III	AC1A11IV	AC1A11V	36.08	0.0000
	AC1B11I	AC1B11II	AC1B11III	AC1B11IV	AC1B11V	35.09	0.0000
	AC1C11I	AC1C11II	AC1C11III	AC1C11IV	AC1C11V	56.75	0.0000

AC1: membrana con carga superficial negativa, SP1: membrana sin carga en la superficie.

A, B y C: tipo de ión, Pb²⁺, Ca²⁺ y Fe²⁺, respectivamente.

I, II, III, IV y V: voltaje aplicado, 0, 0.5, 0.75, 1 y 1.5, respectivamente.

Por otra parte, las gráficas presentadas en el apartado 3.5 muestran que a voltajes mayores a 0.75 V existe una similitud en la capacidad de rechazo de los sistemas. Esto se puede concluir de los resultados obtenidos en la Tabla 9 que muestra los resultados del Análisis de Varianza para los sistemas a voltajes de 0.75 V, 1.0 V y 1.5 V, que confirman la no existencia de diferencias significativas entre éstos niveles de tratamientos, tomando niveles de significancia mínimos del 10%.

Tabla 9. Resultados del Análisis de Varianza, valor de la prueba F de Fisher.

VARIABLES FIJAS	GRUPOS COMPARADOS PARA CADA TIPO DE IÓN CON VARIACIÓN EN VOLTAJE DE 0.75, 1.0 Y 1.5 V			VALOR F	P
MEMBRANA (SP1) pH 4	SP1A4III	SP1A4IV	SP1A4V	1.738242	0.1861
	SP1B4III	SP1B4IV	SP1B4V	2.012640	0.1448
	SP1C4III	SP1C4IV	SP1C4V	2.361814	0.1045
MEMBRANA (SP1) pH 7	SP1A7III	SP1A7IV	SP1A7V	2.182412	0.1232
	SP1B7III	SP1B7IV	SP1B7V	0.356325	0.7020
	SP1C7III	SP1C7IV	SP1C7V	1.526836	0.2270
MEMBRANA (SP1) pH 11	SP1A11III	SP1A11IV	SP1A11V	0.583222	0.5618
	SP1B11III	SP1B11IV	SP1B11V	0.474843	0.6247
	SP1C11III	SP1C11IV	SP1C11V	0.854535	0.4399
MEMBRANA (AC1) pH 4	AC1A4III	AC1A4IV	AC1A4V	1.818469	0.1726
	AC1B4III	AC1B4IV	AC1B4V	1.963286	0.1509
	AC1C4III	AC1C4IV	AC1C4V	2.339060	0.1067
MEMBRANA (AC1) pH 7	AC1A4III	AC1A4IV	AC1A4V	2.445430	0.0968
	AC1B4III	AC1B4IV	AC1B4V	0.356331	0.7020
	AC1C4III	AC1C4IV	AC1C4V	0.499433	0.6098
MEMBRANA (AC1) pH 11	AC1A11III	AC1A11IV	AC1A11V	0.58322	0.5618
	AC1B11III	AC1B11IV	AC1B11V	0.525358	0.5945
	AC1C11III	AC1C11IV	AC1C11V	0.951383	0.3930

AC1:membrana con carga superficial negativa, SP1: membrana sin carga en la superficie.

A, B y C: tipo de ión, Pb²⁺, Ca²⁺ y Fe²⁺, respectivamente.

I, II, III, IV y V:voltaje aplicado, 0, 0.5, 0.75, 1 y 1.5, respectivamente.

3.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Para demostrar que el acoplamiento de electrodos al sistema de membrana mejora la remoción de iones, se trabajó con una membrana con un tamaño de poro que la caracteriza como de UF; ya que estas membranas no se consideran las adecuadas para remover tamaño de partículas del orden del que corresponden al de los iones presentes en las soluciones utilizadas. Sin embargo, al esperar remociones bajas en términos sólo del tamaño de exclusión, sería factible medir el efecto del campo electrostático en los sistemas diseñados con aplicación de voltaje.

Enseguida se presenta un análisis de los resultados experimentales para los sistemas de membrana UF probados sin aplicar voltaje y suministrando carga.

3.6.1 CAPACIDAD DE LOS SISTEMAS DE UF SIN APLICAR VOLTAJE.

Se probó el módulo de UF con membranas hidrofílicas preparadas sin carga superficial (SP1) y con carga superficial (AC1) sin aplicar voltaje. Las soluciones acuosas con 50 ppm de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} se filtraron a condiciones fijas de presión, temperatura, voltaje y pH.

En cada sistema se tomaron muestras del permeado para determinar la concentración de los iones en intervalos de 5 minutos hasta que la composición fue constante. Todos los sistemas alcanzan el estado estable en tiempos no mayores a 90 minutos. En las Figs. 33-35 se muestra la capacidad de cada sistema ante la remoción de los tres tipos de iones a un pH de 4, 7 ó 11 para las dos membranas utilizadas (SP1 y AC1). Para justificar la diferencia encontrada entre los dos tipos de membranas se debe considerar que aunque se caracterizaron con un *MCWO* igual (70-162 kDa), para la membrana SP1 se determinó un flux mayor que el de la membrana AC1, lo que puede implicar tamaño de poros menor en AC1 y por lo tanto mayor selectividad del catión que con la membrana SP1.

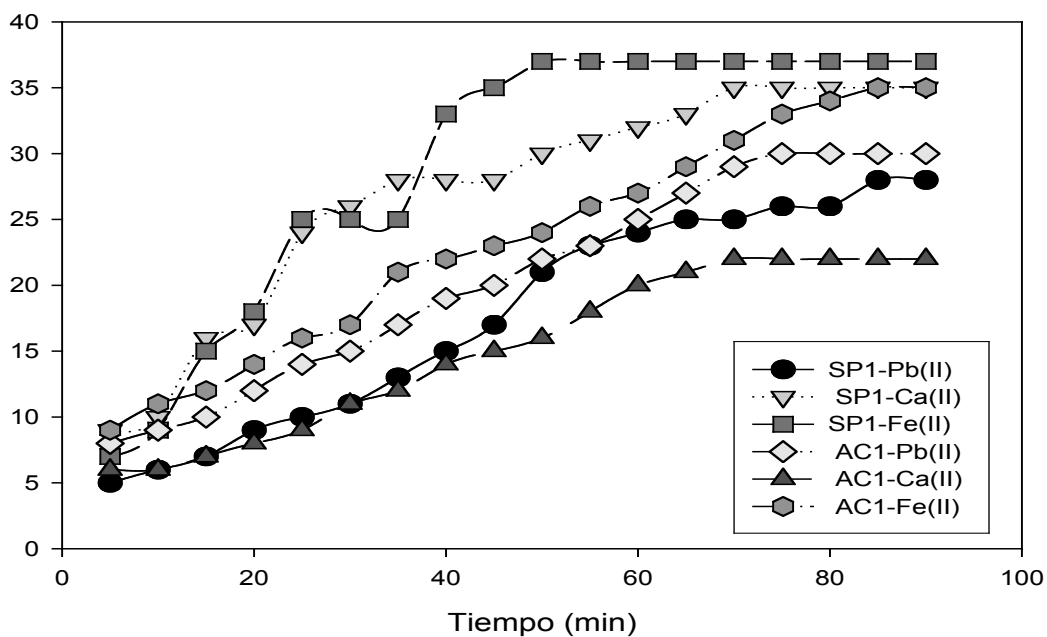


Figura 33. Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 4.

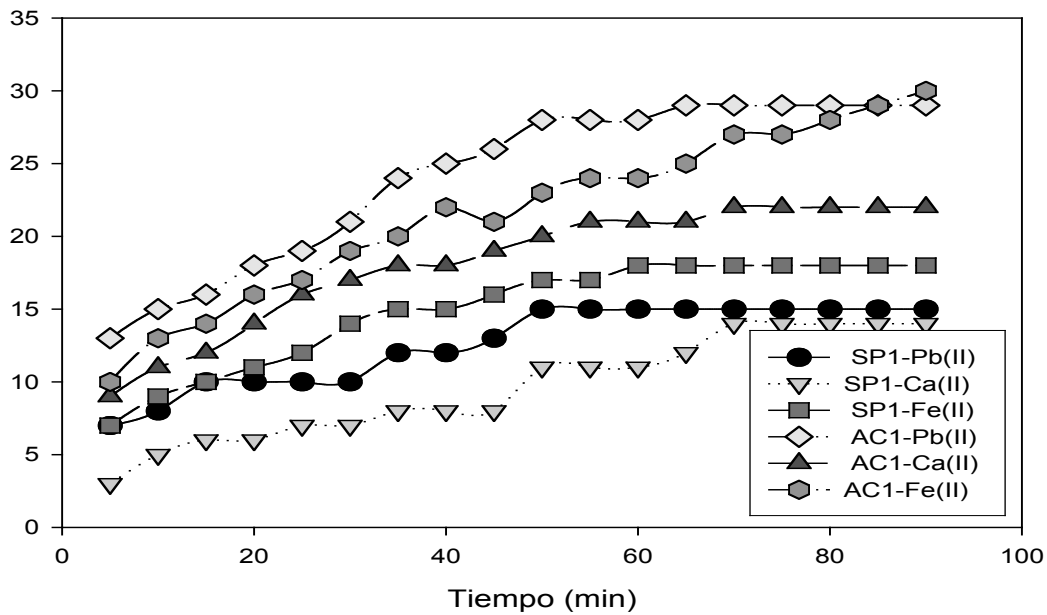


Figura 34. Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 7.

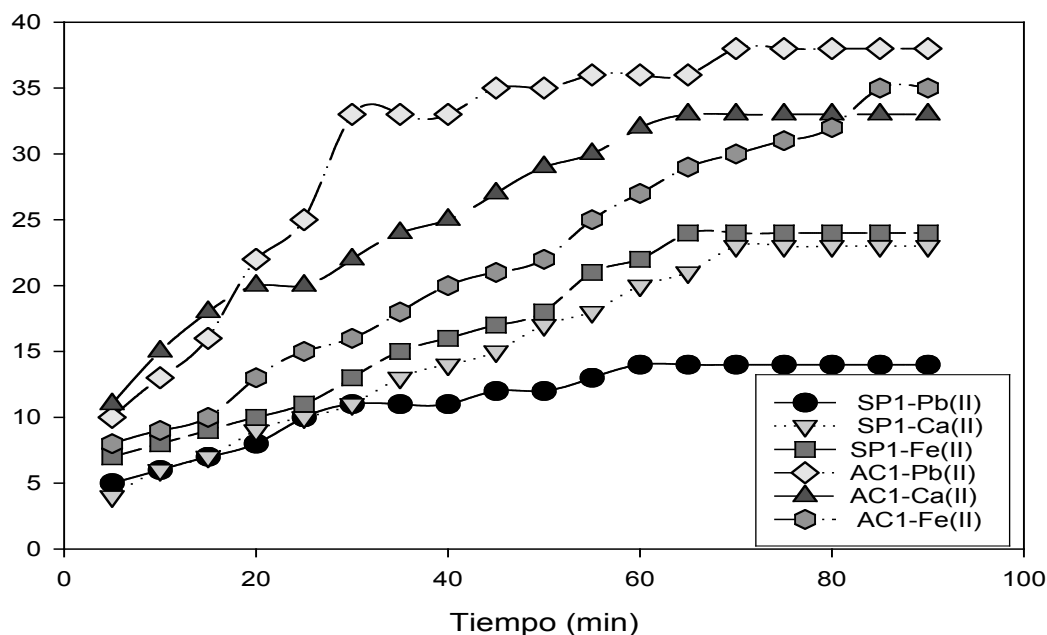


Figura 35. Efecto del tipo de membrana en la remoción de los iones de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} en soluciones con pH de 11.

La remoción de los cationes en los 18 sistemas a los 90 minutos sin aplicar voltaje se indica en la Tabla 10; los resultados se presentan en un primer nivel en relación al pH. Por la concentración en la que se prepararon las mezclas se debe considerar que el pH no influye en la capacidad de remoción mostrada por las membranas. Si se considera la poca posibilidad de formar precipitados a potenciales altos en relación a su K_{ps} ; se debe considerar que las sales se encuentran solamente en forma iónica en los tres potenciales. En un segundo nivel en la Tabla 10 se indican los tres tipos de iones presentes en las soluciones acuosas, para éstos se puede señalar que todos tienen la misma carga (iones divalentes) y que su radio iónico corresponde a 1.33, 1.14, 0.99 Å, para Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , respectivamente. En cuanto al radio de hidratación se sabe que es inversamente proporcional al radio iónico, por lo tanto el Fe^{2+} sería el ión de mayor esfera de hidratación y el de menor el Pb^{2+} . La remoción alcanzada de un tipo de ión con cargas

iguales se puede explicar en función del radio de hidratación, esperando remociones mayores en los de mayor radio. Los datos de remoción obtenidos para los iones utilizando la membrana SP1 coinciden mayormente con el comportamiento anterior.

Para la membrana con carga superficial negativa (AC1), se consideran fuerzas de enlace o electrostáticas provocadas por la diferencia de cargas entre la membrana y el catión, y considerando que los cationes con radios hidratados más pequeños se acercarán a los lugares con carga negativa más fuertemente y serán retenidos con más fuerza que un catión de mayor radio hidratado, se puede esperar que la remoción aumente en el orden $Pb^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{2+}$, debido únicamente a éste fenómeno. Comparando la remoción alcanzada de los iones en la membrana SP1 con la AC1, se atribuye el incremento observado en la AC1 para casi todos los casos a una mayor retención de los iones en la superficie de los poros por atracción electrostática, o a un tamaño de poro menor en la membrana AC1 que SP1, o afectan ambas condiciones.

Tabla 10. Porcentajes de remoción alcanzados en los sistemas de UF sin aplicar voltaje.

	pH 4			pH 7			pH 11		
	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺
SP1	28	35	37	15	14	18	14	23	24
AC1	30	22	35	29	22	30	38	33	35

Los valores de la Tabla 10 indican una remoción baja de los iones para ambos tipos de membrana, donde se observa que la capacidad del sistema de UF sin aplicar voltaje removería menos del 40% de cualquier ión. Por lo que se confirma que una membrana de UF no es efectiva ante la remoción de tamaño de partículas del orden iónico y que una densidad de carga sobre la superficie no mejora significativamente la remoción alcanzada con una membrana preparada sin carga en la superficie o neutra.

3.6.2 CAPACIDAD DE LOS SISTEMAS DE UF APLICANDO VOLTAJE.

El análisis estadístico de los datos, muestra que el voltaje aplicado en la celda es determinante para lograr un cambio en el porcentaje de remoción y que a voltajes de 0.75, 1.0 y 1.5 V, no existe diferencia significativa en los porcentajes de remoción obtenidos. En las Tablas 11-13 se muestran los porcentajes de remoción alcanzados en los sistemas estudiados en el apartado 3.5, indicando los valores en el intervalo de tiempo que se logra el estado estable para los iones al mayor voltaje aplicado (1.5 V) y tomado como referencia para comparar los sistemas en el voltaje de 1.0 V en los pH de 4, 7 y 11.

Como puede observarse en la Tabla 11, a pH 4 se obtiene un porcentaje de remoción elevado (>98%) con ambos tipos de membrana (SP1 y AC1) para los tres iones en el voltaje de 1.5 V, y se observa un incremento importante de 1.0 V a 1.5 V para el ión Ca(II) y Fe(II). El porcentaje de rechazo se incrementa en más de 60% con respecto a la remoción encontrada sin aplicar voltaje, en todos los casos.

Tabla 11. Porcentaje de remoción para las membranas sin carga (SP1) y con carga superficial (AC1), a pH 4 en voltajes de 1.0 y 1.5 V.

Tiempo (min)	%R (Membrana SP1, pH 4)						%R (Membrana AC1, pH 4)					
	Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)		Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)	
	1.0 V	1.5 V	1.0V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V
5	55	70	45	65	35	50	70	84	63	74	64	73
10	73	91	60	78	48	70	78	93	71	82	70	85
15	85	98	70	88	55	80	84	98	78	88	78	90
20	95	98	78	95	67	95	92	99.9	85	93	85	97
25	98	98	82	97	78	95	99.9	99.9	92	98	89	99.9
30	98	99	88	98	85	98	99.9	99.9	95	99.9	93	99.9

En los datos de la Tabla 12 a pH 7, se observa un comportamiento similar a los sistemas mostrados en la Tabla anterior a los 30 minutos, y un decremento en la rapidez de rechazo.

Tabla 12. Porcentaje de rechazo para las membranas sin carga (SP1) y con carga superficial (AC1), a pH 7 en voltajes de 1.0 y 1.5 V.

Tiempo (min)	%R (Membrana SP1, pH 7)						%R (Membrana AC1, pH 7)					
	Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)		Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)	
	1.0 V	1.5 V	1.0V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V
5	50	65	55	70	45	50	55	60	48	55	70	75
10	65	75	58	78	50	55	61	68	54	63	78	84
15	80	88	63	84	55	60	73	79	75	70	84	95
20	90	99	68	93	63	78	85	88	70	78	93	99.9
25	95	99.9	74	99.9	74	91	93	95	79	84	99.9	99.9
30	99	99.9	85	99.9	88	99	99.9	99.9	85	95	99.9	99.9

En la Tabla 13, se encuentra una disminución en el porcentaje de rechazo alcanzado a los 30 minutos, que muestra una rapidez de rechazo menor que en pH de 7.

Tabla 13. Porcentaje de rechazo para las membranas sin carga (SP1) y con carga superficial (AC1), a pH 11 en voltajes de 1.0 y 1.5 V.

Tiempo (min)	%R (Membrana SP1, pH 11)						%R (Membrana AC1, pH 11)					
	Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)		Pb(II)		Ca(II)		Fe(II)	
	1.0 V	1.5 V	1.0V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V	1.0 V	1.5 V
5	40	48	35	40	50	65	40	55	40	40	45	59
10	48	55	45	45	61	74	43	58	49	53	50	64
15	54	65	58	53	73	85	55	63	55	58	59	73
20	60	70	65	61	80	93	58	69	62	65	70	80
25	65	78	72	73	88	95	65	71	73	76	79	89
30	70	89	88	80	95	99.9	75	76	81	84	85	90

En todos los sistemas un voltaje mayor incrementa la capacidad de la electrocelda, encontrado el menor tiempo de estabilidad a pH 4 para los tres iones. Se observa también que el voltaje suministrado determina un comportamiento similar para cada tipo de ión a un pH específico y para cada tipo de membrana a favor de un incremento en el porcentaje de rechazo. En general en todos los sistemas ensayados se alcanzan remociones de cerca 99.9% cuando han transcurrido 90 minutos, aplicando voltajes mayores de 0.75V, como se puede observar en las Tablas 20-25 mostradas en el Apéndice A.

Capítulo

III

*Modelación del
sistema de UF con
rechazo*

4.1 DEDUCCIÓN DEL MODELO MEDIANTE REDES NEURONALES.

Las redes neuronales artificiales son modelos matemáticos diseñados para simular algunas capacidades del cerebro humano y están compuestos por muchos elementos computacionales simples llamados nodos o neuronas (que imitan el comportamiento de la neurona biológica) y que están altamente conectados entre sí. Las redes neuronales pueden aproximar arbitrariamente bien cualquier función no lineal, dentro de un conjunto compacto y acotado, y son por tanto aproximadores universales.³¹

Los modelos neuronales están especificados por una topología (diseño estructural de conexiones y nodos) de la red, características de los nodos, y reglas o algoritmos de entrenamiento o aprendizaje. El entrenamiento, utilizando datos de operación de un sistema dado, permite especificar el conjunto de pesos o conexiones sinápticas de la red, para dar a ésta la capacidad de representar al sistema en cuestión. La red constituye entonces un modelo empírico del sistema que permite la predicción de sus variables de salida, o en el caso de un sistema dinámico, la inferencia de su comportamiento a lo largo del tiempo.³²

En base a los datos experimentales obtenidos en los sistemas de electromembrana estudiados, se dedujo un modelo matemático empírico que permitiera calcular y predecir la capacidad mostrada por el sistema ante la remoción de iones divalentes en agua (R). Considerando para el modelo como variable independiente voltaje y tiempo, y tomando un grupo de datos con valores comunes de tipo de ión, potencial de la solución (pH) y tipo de membrana (características de composición, peso molecular límite, densidad de

carga superficial, etc). Se probó la predicción o réplica de los datos obtenidos experimentalmente con modelos lineales, con los que no se logró obtener un modelo que permitiera predecir tanto la parte trasciente como estable del sistema (asintota), por lo que se optó por el modelo neuronal para la identificación del sistema, por tener una mayor capacidad predictiva.

En una red de retropropagación existe una capa de entrada con n neuronas y una capa de salida con m neuronas y al menos una capa oculta de neuronas internas. Cada neurona de una capa (excepto las de entrada) recibe entradas de todas las neuronas de la capa anterior y envía su salida a todas las neuronas de la capa posterior (excepto las de salida). No hay conexiones hacia atrás (*feedback*) ni laterales entre las neuronas de la misma capa (Fig. 36).

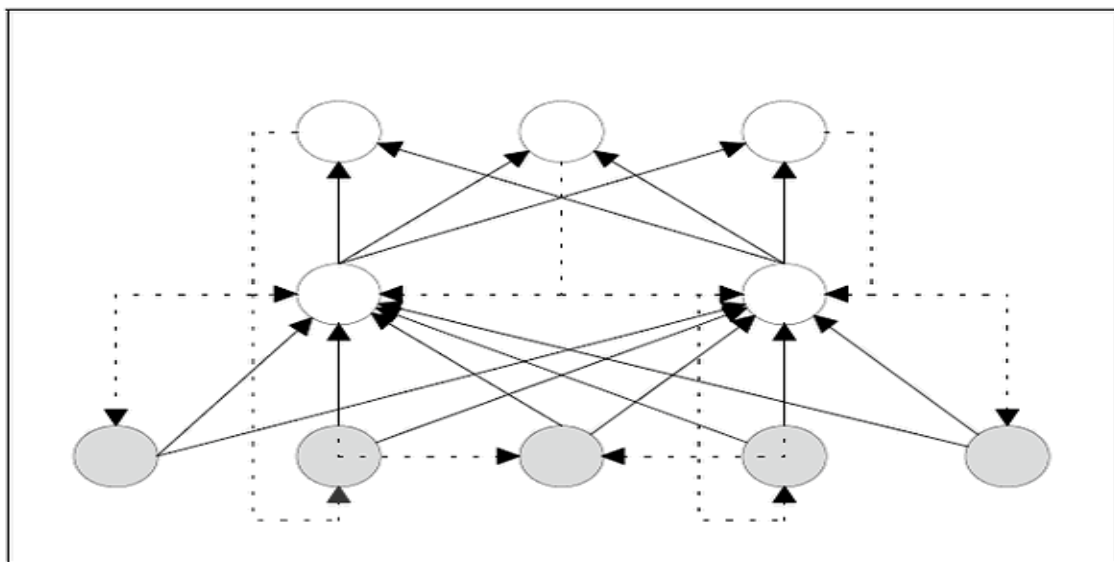


Figura 36. Modelo de red Backpropagation (BPN).³²

El funcionamiento de la red BPN consiste en el aprendizaje de un conjunto predefinido de pares de entradas-salidas dados como ejemplos o datos para su

entrenamiento o aprendizaje; en el caso de éste trabajo los datos de entrada utilizados son tiempo (t) y voltaje(V), y de salida el valor correspondiente de fracción molar de remoción (R) de un ión. El modelo del sistema de electromembrana se plantea como una función no lineal f , como la siguiente relación: $R(t, V) = f(t, V)$.

La aplicación del algoritmo tiene dos fases, una hacia delante y otra hacia atrás. Durante la primera fase el patrón de entrada es presentado a la red y propagado a través de las capas hasta llegar a la capa de salida. Con los valores de salida obtenidos por la red, se inicia la segunda fase, comparándose éstos valores con la salida esperada para obtener el error. Se ajustan los pesos de la última capa proporcionalmente al error. Se pasa a la capa anterior con una retropropagación del error, ajustando los pesos y continuando con este proceso hasta llegar a la primera capa. De esta manera se modifican los pesos de las conexiones de la red para cada patrón de aprendizaje del problema, del que se conocía su valor de entrada y la salida deseada que debería generar la red ante dicho patrón.

Los diferentes experimentos de identificación se realizaron variando el número de neuronas de las capas ocultas de la red utilizada, usando como función de activación de los nodos: la sigmoide:

$$f_k(\text{net}_{jk}) = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}_{jk}}} \quad (4.1)$$

El algoritmo general de identificación empleado fue el siguiente:

- 1.- Obtención de un vector de entrada (conteniendo datos de operación entrada-salida).

- 2.- Normalización de las entradas de la red y rearrreglo de datos en vectores columna.
- 3.- Inicialización de la red. Valores iniciales de las matrices de los pesos y las polarizaciones y número de capas ocultas, número de nodos y función de activación.
4. Entrenamiento de la red neuronal por el algoritmo de propagación hacia atrás (BPN).
- 5.- Validación de la red. Comparación con las salidas del sistema real o experimental.

Para el ajuste de los parámetros de la red multicapa se utilizó el algoritmo BPN, con el soporte informático del Toolbox de Redes Neuronales del paquete MATLAB (V. 7.0), en el apéndice B se presenta el código del algoritmo utilizado.

El siguiente código entrena la red Backpropagation de 2 entradas, 2 neuronas en la capa oculta y 1 salida con el algoritmo de entrenamiento *trainlm*.

```
net=newff(minmax(a0),[N1 N2],{'logsig' 'purelin'},'trainlm');
net.trainParam.epochs=500;
[net,tr]=train(et,a0,T);
```

} Algoritmo 1

Enseguida se muestra el error en la fase de entrenamiento, comparando éste cuando se ejecuta con una neurona y con dos en la capa oculta, ambas con una neurona en la capa de salida. El análisis se muestra para el sistema utilizando la membrana con carga superficial negativa, para la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4 (SP1A4) (Figs. 37, 38).

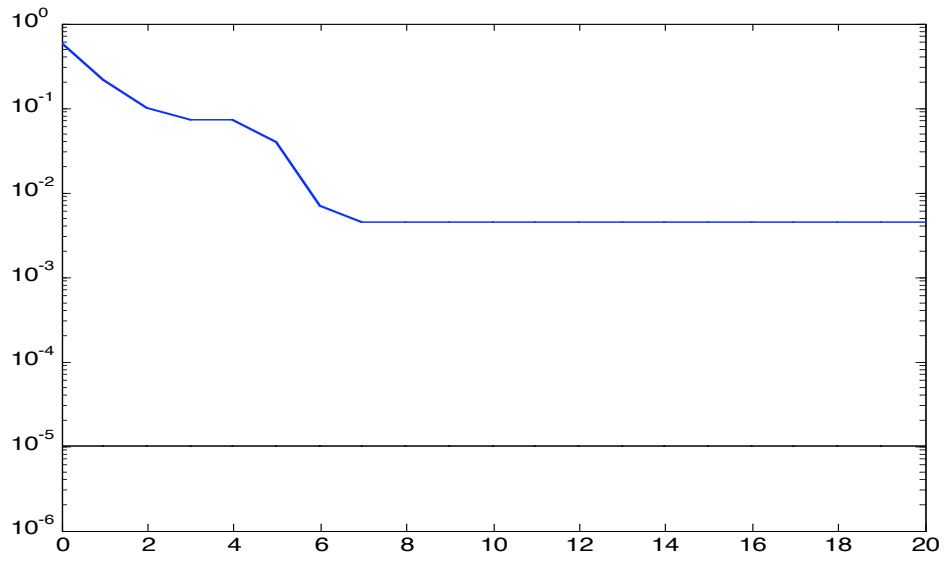


Figura 37. Fase de entrenamiento RN;2-1-1.

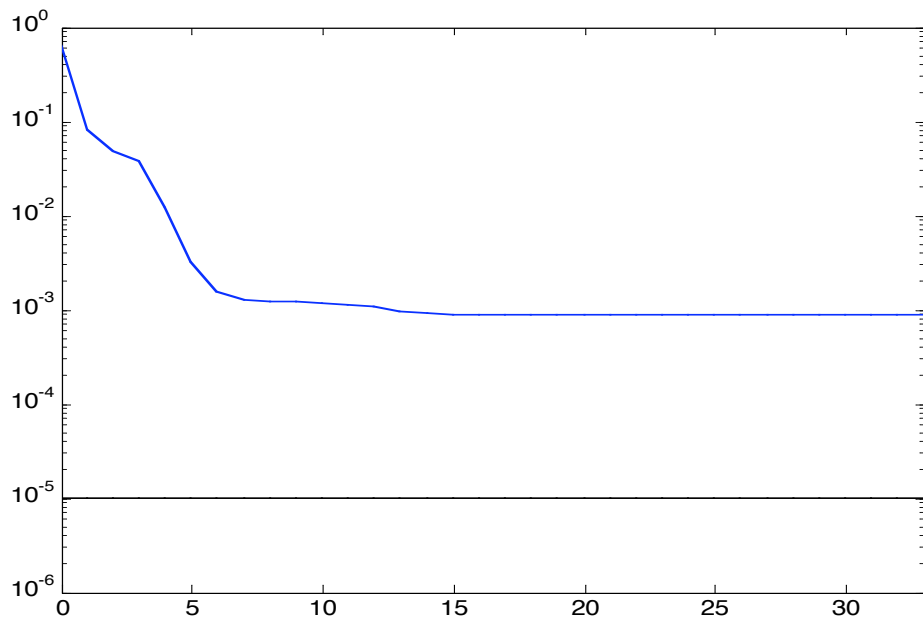


Figura 38. Fase de entrenamiento RN;2-2-1.

4.2 OBTENCIÓN DEL MODELO BNP.

Para la obtención del modelo se utilizó la Red Neuronal (BNP) con tres capas, enseguida se presenta su arquitectura y las ecuaciones o componentes del mismo (Fig. 39).

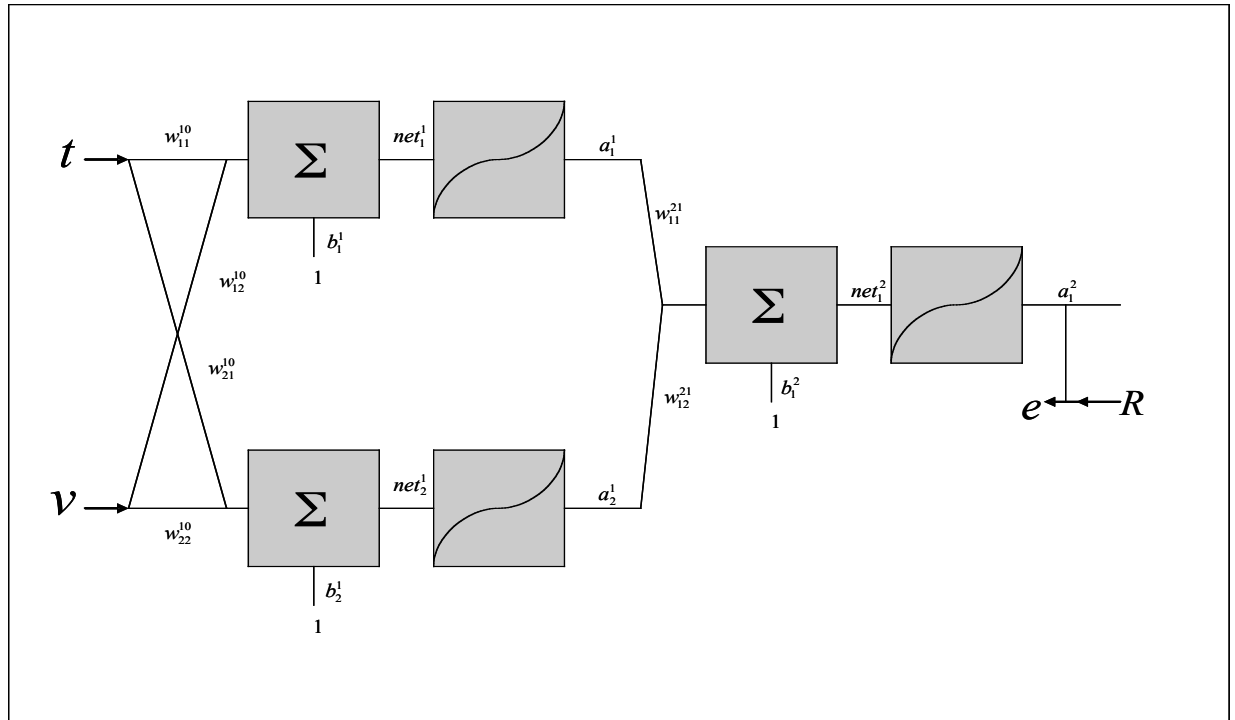


Figura 39. Arquitectura de una red Neuronal con tres capas: capa de entrada, capa oculta de 2 neuronas y capa de salida de una neurona.

$$\left. \begin{aligned} a_1^1 &= \frac{1}{1 + e^{-net_1^1}} \\ a_2^1 &= \frac{1}{1 + e^{-net_2^1}} \\ a_1^2 &= net_1^2 \end{aligned} \right\} \text{ Algoritmo 2}$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores se puede escribir el modelo como:

$$R = a_1^2 = w_{11}^{21} \left(\frac{1}{1 + e^{-net_1^1}} \right) + w_{12}^{21} \left(\frac{1}{1 + e^{-net_2^1}} \right) + b_1^2$$

donde:

R o a_1^2 : fracción molar de rechazo para un ión específico.

t : tiempo en minutos.

v : voltaje en volts.

w_i^j : pesos sináptico

b_i^j : bias o umbral

$$\left. \begin{aligned} net_1^1 &= w_{11}^{10} \cdot t + w_{12}^{10} \cdot v + b_1^1 \\ net_2^1 &= w_{21}^{10} \cdot t + w_{22}^{10} \cdot v + b_2^1 \\ net_1^2 &= w_{11}^{21} \cdot a_1^1 + w_{12}^{21} \cdot a_2^1 + b_1^2 \end{aligned} \right\} \text{ Algoritmo 3}$$

Las Tablas 14-19 muestran los valores de los parámetros del modelo obtenidos para los 18 sistemas de membrana estudiados, así como, la bondad de ajuste del modelo (r^2).

Tabla 14. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de plomo, calcio y hierro, con pH 4.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	0.1709	-0.2660	-0.1735	0.0207	5.3517	-3.1090	0.7607	0.9263	-0.6599	0.9640
Ca ²⁺	-0.1326	0.1601	1.2609	0.0494	8.5092	-5.5112	-0.5937	0.6871	0.2968	0.9543
Fe ²⁺	0.0491	5.8214	-6.4996	-0.0491	-5.7831	6.4579	-101.646	-102.4968	102.653	0.8993

Tabla 15. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 7.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	-0.0411	4.4112	2.1467	0.0551	2.2475	-2.7854	0.9892	0.8945	-0.8310	0.9539
Ca ²⁺	-0.1667	2.8102	0.4982	0.0210	4.4308	-2.7025	-0.3254	1.0926	-0.0452	0.9423
Fe ²⁺	-0.0956	0.3303	0.2622	-0.0689	-9.4152	7.2906	-0.8785	-0.6541	1.0021	0.9625

Tabla 16. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana neutra (SP1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 11.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	-0.1074	1.9931	0.0222	0.0078	3.9854	-1.8144	-0.5857	1.1125	-0.0614	0.9717
Ca ²⁺	0.0209	4.5763	-2.9254	0.1311	-2.5289	0.4235	0.9599	0.6234	-0.5716	0.9813
Fe ²⁺	0.1483	-1.1362	-0.7054	0.0218	5.4381	-3.1074	0.4851	0.9202	-0.3861	0.9726

Tabla 17. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio y hierro, con pH de 4.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	0.0842	2.6100	-2.7745	-0.0363	7.5682	0.4110	0.6340	0.7836	-0.4046	0.99
Ca ²⁺	-0.1804	-1.8897	5.5952	0.0077	8.7615	-3.4528	-0.2977	0.7827	0.2124	0.9792
Fe ²⁺	-0.1106	0.4807	0.6831	0.0248	5.8046	-3.2311	-0.4145	0.8537	0.1664	0.9793

Tabla 18. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio o hierro, con pH de 7.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	-0.1397	1.2455	0.5087	0.0085	4.5129	-1.8025	-0.5260	0.9410	0.0897	0.9792
Ca ²⁺	-0.0756	-0.8776	1.8827	-0.0432	7.1576	0.9097	-0.8258	0.8802	0.1496	0.9858
Fe ²⁺	0.2652	0.7615	-4.6952	0.0474	14.1305	-6.7149	0.2545	0.7469	-0.0093	0.9901

Tabla 19. Parámetros del modelo neuronal de los sistemas con membrana con carga (AC1), con soluciones de sulfato de plomo, calcio o hierro, con pH de 11.

	w_{11}^{10}	w_{12}^{10}	b_1^1	w_{21}^{10}	w_{22}^{10}	b_2^1	w_{11}^{21}	w_{12}^{21}	b_1^2	r^2
Pb ²⁺	0.0047	4.0398	-1.4930	-0.1110	1.3206	1.2208	0.7879	-0.4991	0.1987	0.9840
Ca ²⁺	0.0244	5.2733	-3.4215	-0.1008	1.7160	-0.4095	0.7931	-0.6748	0.2115	0.9838
Fe ²⁺	-0.1187	1.4483	0.4071	0.0241	5.7999	-3.0406	-0.5127	0.8752	0.1339	0.9769

4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se obtuvieron 18 modelos o ecuaciones en función de voltaje y tiempo para el cálculo del porcentaje de remoción, la selección del modelo adecuado dependerá del tipo de ión removido (Pb²⁺, Ca²⁺ y Fe²⁺), de la condición de pH (4, 7 y 11) y de la característica estructural de la membrana (SP1 y AC1). Estos modelos muestran validez sólo bajo las condiciones de P, T y composición bajo las cuales se tomaron los datos en los sistemas ensayados. Para todos los modelos se encuentra una bondad de ajuste mayor de 0.89, lo que implica una confianza de más de 89% en la predicción del porcentaje de remoción comparado con valores experimentales.

Enseguida se compara el valor experimental con el valor dado de R por el modelo neuronal, para un sistema de membrana estudiado a pH 4 y remoción del ión Pb²⁺, utilizando la membrana SP1. Las Figs. 40-44 muestran la dispersión de los valores teórico y experimental en cada voltaje probado, el valor de %R teórico o referido al modelo se predice con una bondad de ajuste de 0.96. En las Figs. 40-44 se aprecia que el modelo mantiene un margen de error mayor cuando el sistema aún se encuentra alejado

del porcentaje de remoción (%R) que se acerca al alcanzado en su estado estable, en relación a esta observación se puede considerar que el modelo no logra adaptar los datos en los primeros datos de tiempo o período de arranque del sistema, lo que puede sugerir una necesidad de datos experimentales en intervalos menores de 5 minutos para que el modelo puede predecir en forma adecuada la parte trasciente y poder explicar con éste la velocidad de rechazo de los iones bajo las condiciones establecidas.

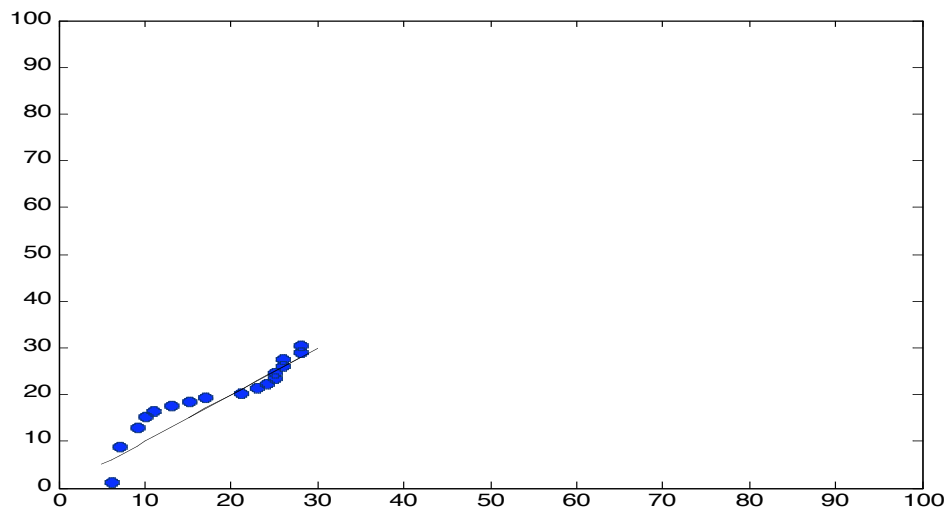


Figura 40. Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0 volts.

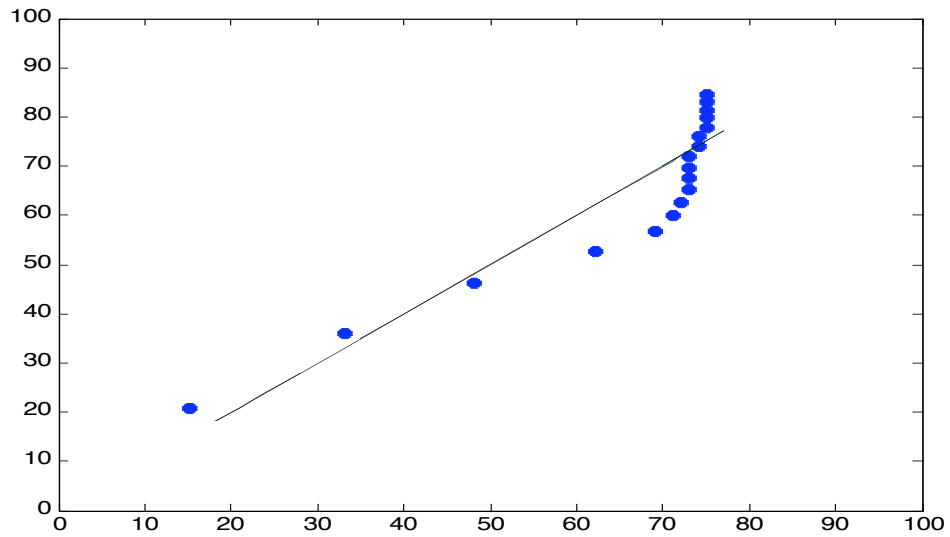


Figura 41. Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0.5 volts.

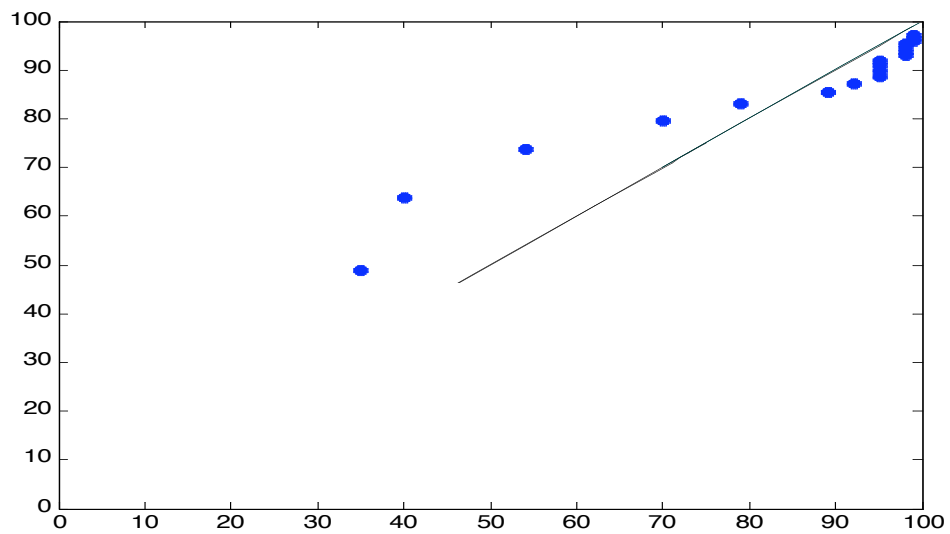


Figura 42. Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 0.75 volts.

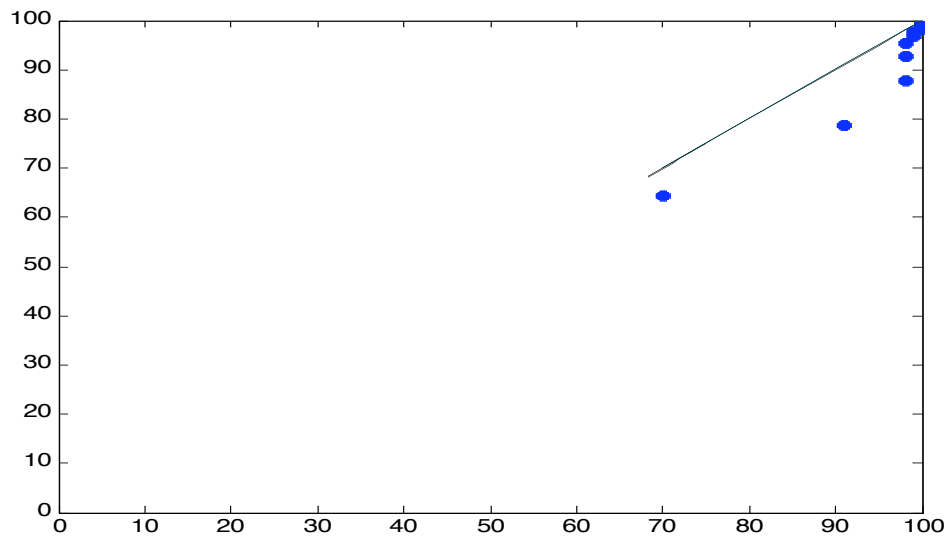


Figura 43. Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 1.0 volts.

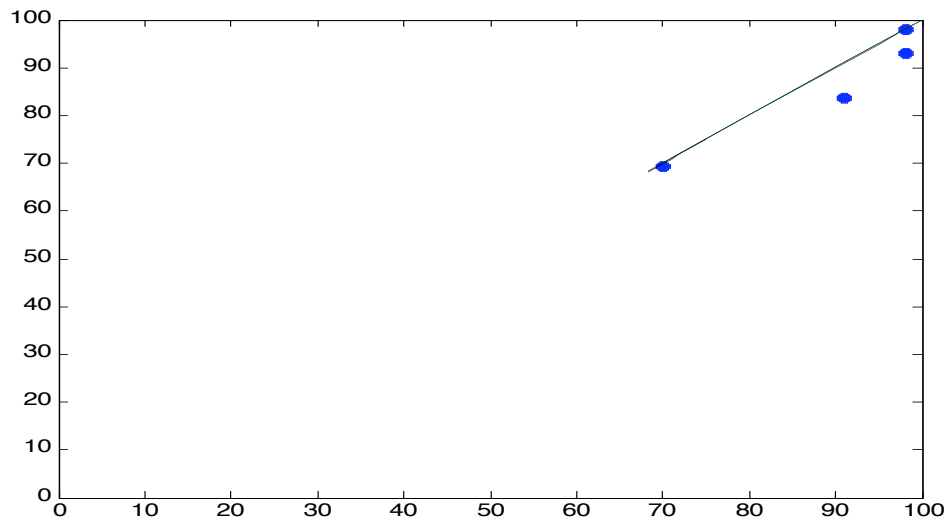


Figura 44. Gráfica comparativa entre el valor experimental del porcentaje de remoción y el valor obtenido mediante el modelo, datos del sistema de membrana neutra en la remoción del ión Pb^{2+} con pH 4 y 1.5 volts.

Al establecer condiciones límite en los modelos identificados se encuentra un valor máximo de rechazo que puede utilizarse para predecir la capacidad del sistema, si

se fijan tiempos de 0 a infinito, y voltajes de 0 a 1.5 V. El valor máximo de rechazo de aproximadamente 99% se alcanza para sistemas evaluados en tiempo mayor de aproximadamente 30 minutos en voltajes mayores de 0.75 V. En las Figs. 45 y 46 se observa el comportamiento de las variables tiempo (t), voltaje (V) y porcentaje de remoción (%R), para los dos tipos de membrana SP1 y AC1. En las Fig. 46 también se aprecia que la membrana AC1 muestra una rapidez de remoción mayor que SP1 al incrementarse el voltaje, aunque con ambas se alcancen porcentajes de rechazo >99%.

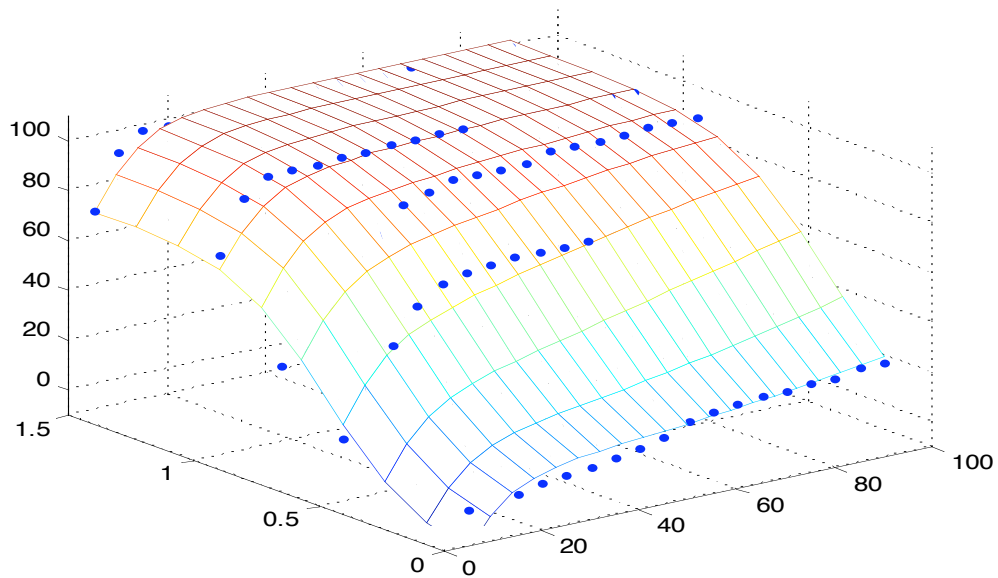


Figura 45. Comparación entre datos experimentales y la predicción del modelo ($r^2=0.964$) para el sistema con la membrana SP1 en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4 en los voltajes de 0 a 1.5 V.

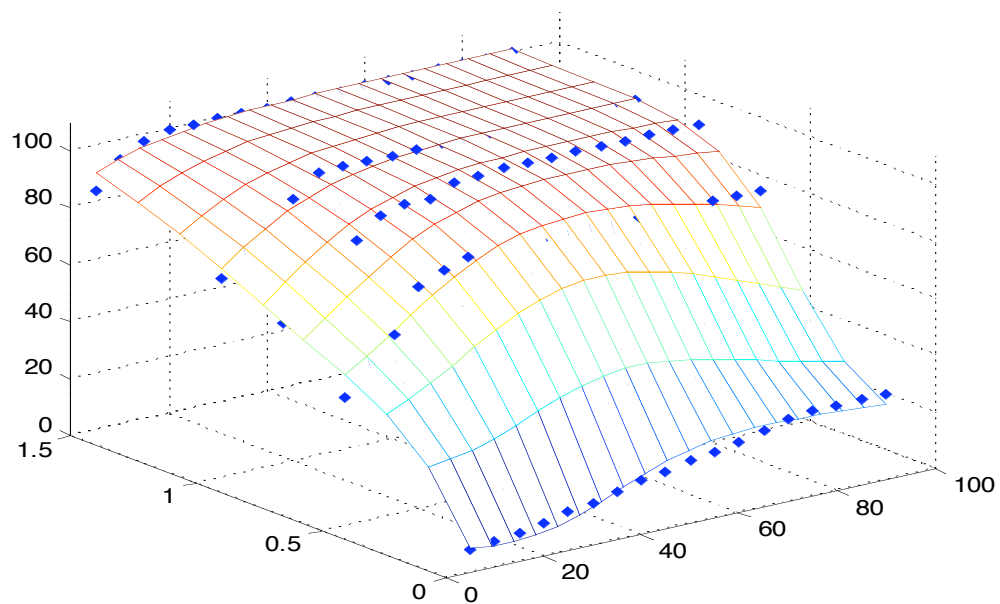


Figura 46. Comparación entre datos experimentales y la predicción del modelo ($r^2=0.99$) para el sistema con la membrana AC1 en la remoción del ión Pb^{2+} a pH 4 en los voltajes de 0 a 1.5 V.

Capítulo

V

Conclusiones

La tecnología de membranas ha sido de un gran interés en los últimos años, gracias a la industria química. Ésta dedica un consumo energético importante en sus procesos de separación y concentración de sustancias, lo cual ocasiona una gran demanda de técnicas avanzadas en separación, que sean limpias, respeten el medio ambiente y tengan gran ahorro energético.

La aplicación de la tecnología de membranas como proceso ha ido evolucionando a medida que se han desarrollado mejoras de las propiedades físicas y químicas de las membranas, así como mejoras en la ingeniería de procesos.

El proyecto de tesis se centró en la determinación y análisis de la capacidad de rechazo mostrada por un sistema de membrana impulsado por presión con la incorporación de un campo electrostático inducido por un sistema de electrodos.

Como medio filtrante se utilizaron dos tipos de membranas poliméricas de UF, diferenciadas principalmente por su naturaleza química, y seleccionadas por su característica de carga superficial (neutra y negativa).

El sistema de membrana desarrollado se utilizó sin aplicar voltaje, obteniendo datos de concentración en el flujo permeado hasta alcanzar el estado estacionario; seleccionando para cada corrida experimental una solución acuosa preparada con 50 ppm de PbSO_4 , CaSO_4 ó FeSO_4 , con un pH en la solución de 4, 7 ó 11 y un tipo de membrana, y condiciones fijas de presión (4.8 bar) y temperatura (25 °C).

Se analizó la influencia de las variables tipo de ión, pH y el tipo de membrana sobre el porcentaje de remoción alcanzado en 18 ensayos experimentales sin aplicar voltaje, encontrando que no existe una diferencia importante en la capacidad o remoción en cada sistema que se pueda deber al efecto predominante de alguna de las variables señaladas. El sistema de UF sin aplicar voltaje muestra una remoción baja de los tres tipos de iones metálicos, entre 14 y 38 %.

La efectividad del sistema propuesto se demostró al obtener un porcentaje de remoción mayor aplicando voltaje que con el mismo sistema de UF sin aplicar voltaje, este comportamiento se observa para todos los iones, a los diferentes potenciales en la solución y con los dos tipos de membranas; y este correspondió a un incremento de aproximadamente 60%.

Al encontrar que la aplicación de voltaje favorece la remoción de los iones, se realizó un estudio comparativo de los 90 ensayos experimentales, agrupándolos con un ión en común, pH y tipo de membrana en 18 sistemas que permitieran evaluar solo el efecto del voltaje y establecer las mejores condiciones de voltaje para cada tipo de ión a un pH específico y con un tipo de membrana, en vías de lograr remociones mayores del 99% ; analizando a la vez el intervalo de tiempo en que se alcanza dicha remoción.

En relación al efecto del voltaje se encontró que la remoción de un 99% se alcanza en los 18 sistemas en un voltaje menor de 1.5 V, determinando con un análisis de varianza que no existe diferencia significativa entre voltajes de 0.75 V a 1.5 V, por lo tanto, la mejor condición de voltaje se puede sugerir en éste intervalo como condición recomendada para operar el sistema de electrocelda.

El modelo propuesto para cada sistema utilizando una red neuronal tipo BPN es válido para la predicción de los datos experimentales, ya que se encontró una bondad de ajuste que indica una desviación no mayor de un 3% para la membrana con carga superficial negativa (AC1) y menos de 11% para la membrana sin carga en la superficie (SP1).

La capacidad del sistema de UF acoplado a electrodos sugiere que puede ser una alternativa a tecnologías de membrana como NF y OI, que si bien han mostrado ser efectivas para la remoción de partículas iónicas, requieren presiones de trabajo mayores para mantener el mismo caudal de agua permeada que un sistema de UF.

Como trabajo a futuro, se plantea el emplear las mezclas de soluciones de metales pesados, estudiar el flux durante el proceso de filtración y emplear membranas con diferentes MWCO, además de membranas con carga superficial positiva. Finalmente la evaluación económica del proceso para demostrar la factibilidad del mismo.

Referencia

1. Mallevalle, J.; Odendaal, P.E.; Wiesner, M.R. Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana, American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa; Mc Graw Hill. México. **1999**, pp.2, 17-25, 71, 107-125.
2. Garba, Y.; Taha, S.; Cabon J.; Dorange, G. J. Membr. Sci.. **2002**, 211, 51-58.
3. Juang, R.S.; Liang, J.F. J Memb Sci. **1993**, 82, 175-183.
4. Espinoza G.,H.; Desarrollo de una Membrana de Ultrafiltración Altamente Hidrofílica para la Separación de Microemulsiones Aceite/Agua por Medio de un Sistema de Membranas Rotatorio, Tesis Doctoral, Inst. Tecnológico de Tijuana, Tijuana, México; **2001**, pp. 7-23.
5. Espinoza Gómez, H.; Lin S.W. Polymer Bulletin.**2001**, 3-4,297-304.
6. Denizli, A.; Tanyolac, D.; Slih, B.; Aydinlar, E.; Ozdural, A.; Piskin. E. J Memb Sci. **1997**,137, 1-8.
7. Amy, E.; Menachem E.. Environmental Sci. and Technol. **2000**, 34, 17-20.
8. Baker, R.W.; Cussler, E.L.; Eykamp, W.; Koros, W.J.; Riley, R.L.; Strathmann. H. Membrane Separations Systems, Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation. New Jersey, USA. **1991**, pp30-50.
9. Mulder, M; Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. **1991**, pp60-120.
10. Pickering, K.D; Wiesner. M.R. J. of Environmental Engineering. **1993**,119, 5-12.

11. Cheryan, M.; Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing Co.; Lancaster, PA, USA. **1998**, pp100-110.
12. Loeb, S.; Sourirajan. S. Advan. Chem Ser. **1962**, 38,117-132.
13. Zemand, L.J.; Zidney, A.L; Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, New York, USA. **1996**, pp430-435.
14. Amy, G. L.;Collins, M.R; Kuo, C.J;King. P.H. Jour. AWWA. **1979**, pp 43-49. pp30-50.
15. O.K Buros.The ABCs of Desalting; Published by the International Desalination Association, Massachusetts, USA. Second Edition. pp3-19.
16. Paris, J.; Guichardon, P.; Charbit. F. Membr. Sci. **2002**, 207, 43-58.
17. Jacangelo, J.G.; Catania, N.L; Trussell, R.R. Civil Engineering. **1989**, 10, 68.
18. Mc Cabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P.; Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Mc Graw Hill. **2002**, pp.926-963.
19. Schird, G.P. Introducción a la Teoría y la Práctica de la Técnica de Membranas, Co. Prozesstechnik Gmbh. **2001**, pp.4-50.
20. Palacio L. Técnicas de Caracterización de Membranas. Tesis Doctoral, Univ. De Valladolid, Valladolid, España. **2000**, pp.7-50.
21. Amy ,E.C.; Menachem. E. Environ, Sci &Technol. **2000**, 34,17.
22. Kobayashi, T; Nagai, T.; Wang, H.Y.; Fujii. N., J. Membr. Sci. **1996**, 112, 219-228.
23. Levenstein, R.; Asno, D.; Smiat. R. J. Membr. Sci. **1996**, 116,77.
24. Peng, W.; Escobar, I. Environ, Sci and Technol. **2000**, 20, 20.

25. Tingul, L.; Chan, K.; Matsuura, T.; Sourirajan, S. *Ind Eng. Chem. Prod.* **1984**, 23, 116.
26. Sarbolouki. M.N. *Separation Sci. & Tech.* **1982**, 17, 381.
27. Espinoza Gómez, H.; Lin S.W; Rogel Hernández .E. *Heat Mass Transfer.* **2005**, 41,503-509.
28. Dream, R.F. *Chemical Engineering.* **2000**, 107, 84.
29. J. Robbins. *Iones en Solución: Introducción a la electroquímica.* **1978**, pp.76-94.
30. Espinoza Gómez, H.; Lin S.W. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2003**, 47, 53-57.
31. Cybenko, G. *Math Control Signal & Systems.* **1989**, 2, pp.303-314.
32. Hunt K.J.; Sbarbaro D.; Zbikowski, R.; Gawthrop, P.J. *Automatica.* **1992**, 28, pp.1083-1112.

Apéndice

APENDICE A.

Tabla 20. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 4 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 4.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5	15	35	55	70	9	10	25	45	65	7	10	20	35	50
10	6	33	40	73	91	10	25	38	60	78	9	20	35	48	70
15	7	48	54	85	98	16	39	50	70	88	15	28	48	55	80
20	9	62	70	95	98	17	50	61	78	95	18	33	60	67	95
25	10	69	79	98	98	24	65	78	82	97	25	40	75	78	95
30	11	71	89	98	99	26	72	83	88	98	25	55	82	85	98
35	13	72	92	99	99	28	80	90	90	98	25	68	88	91	98
40	15	73	95	99	99.9	28	85	95	92	98	33	75	92	95	98
45	17	73	95	99	99.9	28	88	95	94	98	35	80	95	98	99
50	21	73	95	99.9	99.9	30	91	95	95	99	37	92	95	98	99
55	23	73	95	99.9	99.9	31	93	95	95	99	37	95	98	98	99
60	24	74	98	99.9	99.9	32	95	95	95	99	37	95	98	99	99
65	25	74	98	99.9	99.9	33	95	98	98	99.9	37	98	99	99	99.9
70	25	75	98	99.9	99.9	35	95	98	98	99.9	37	98	99	99	99.9
75	26	75	98	99.9	99.9	35	95	98	98	99.9	37	98	99	99	99.9
80	26	75	99	99.9	99.9	35	95	98	99	99.9	37	99	99	99.9	99.9
85	28	75	99	99.9	99.9	35	95	98	99	99.9	37	99	99	99.9	99.9
90	28	75	99	99.9	99.9	35	95	98	99	99.9	37	99	99	99.9	99.9

Tabla 21. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 7 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 4.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	7	30	35	50	65	3	20	25	55	70	7	10	30	45	50
10	8	45	40	65	75	5	30	33	58	78	9	15	38	50	55
15	10	45	43	80	88	6	44	41	63	84	10	25	40	55	60
20	10	50	47	90	99	6	50	54	68	93	11	35	45	63	78
25	10	60	50	95	99.9	7	56	58	74	99.9	12	38	53	74	91
30	10	65	55	99	99.9	7	60	61	85	99.9	14	44	58	88	99
35	12	68	60	99.9	99.9	8	72	68	90	99.9	15	48	65	99	99.9
40	12	70	70	99.9	99.9	8	74	75	99.9	99.9	15	53	73	99.9	99.9
45	13	70	75	99.9	99.9	8	78	80	99.9	99.9	16	65	88	99.9	99.9
50	15	70	88	99.9	99.9	11	80	88	99.9	99.9	17	75	94	99.9	99.9
55	15	70	90	99.9	99.9	11	80	94	99.9	99.9	17	78	99.9	99.9	99.9
60	15	70	90	99.9	99.9	11	80	95	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
65	15	70	95	99.9	99.9	12	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
70	15	70	95	99.9	99.9	14	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
75	15	70	99.9	99.9	99.9	14	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
80	15	70	99.9	99.9	99.9	14	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
85	15	70	99.9	99.9	99.9	14	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9
90	15	70	99.9	99.9	99.9	14	80	99.9	99.9	99.9	18	80	99.9	99.9	99.9

Tabla 22. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial neutra (SP1) a pH 11 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 4.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5	20	35	40	48	4	15	20	33	40	7	20	35	50	65
10	6	28	44	48	55	6	25	28	45	45	8	33	44	61	74
15	7	35	48	54	65	7	32	37	58	53	9	38	56	73	85
20	8	44	56	60	70	9	40	45	65	61	10	44	65	80	93
25	10	53	63	65	78	10	45	55	72	73	11	58	70	88	95
30	11	58	70	70	89	11	51	68	88	80	13	68	81	95	99.9
35	11	65	74	78	94	13	57	74	94	88	15	75	93	95	99.9
40	11	65	80	84	99.9	14	60	88	95	95	16	78	95	99.9	99.9
45	12	70	85	90	99.9	15	63	90	95	95	17	80	95	99.9	99.9
50	12	70	88	95	99.9	17	69	90	95	95	18	80	95	99.9	99.9
55	13	70	90	95	99.9	18	72	90	95	99.9	21	80	95	99.9	99.9
60	14	70	93	95	99.9	20	75	90	95	99.9	22	80	95	99.9	99.9
65	14	70	95	99.9	99.9	21	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9
70	14	70	95	99.9	99.9	23	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9
75	14	70	95	99.9	99.9	23	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9
80	14	70	95	99.9	99.9	23	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9
85	14	70	95	99.9	99.9	23	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9
90	14	70	95	99.9	99.9	23	75	90	95	99.9	24	80	95	99.9	99.9

Tabla 23. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 4 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 4.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	8	45	63	70	84	6	40	55	63	74	9	35	50	64	73
10	9	55	68	78	93	6	48	58	71	82	11	44	55	70	85
15	10	63	74	84	98	7	53	63	78	88	12	48	63	78	90
20	12	78	86	92	99.9	8	61	68	85	93	14	52	69	85	97
25	14	82	93	99.9	99.9	9	69	74	92	98	16	57	75	89	99.9
30	15	85	95	99.9	99.9	11	76	86	95	99.9	17	65	83	93	99.9
35	17	85	95	99.9	99.9	12	80	91	99	99.9	21	73	90	98	99.9
40	19	85	99	99.9	99.9	14	84	95	99	99.9	22	80	95	99.9	99.9
45	20	85	99	99.9	99.9	15	85	99	99.9	99.9	23	85	99.9	99.9	99.9
50	22	85	99.9	99.9	99.9	16	85	99.9	99.9	99.9	24	85	99.9	99.9	99.9
55	23	85	99.9	99.9	99.9	18	85	99.9	99.9	99.9	26	85	99.9	99.9	99.9
60	25	85	99.9	99.9	99.9	20	85	99.9	99.9	99.9	27	85	99.9	99.9	99.9
65	27	85	99.9	99.9	99.9	21	85	99.9	99.9	99.9	29	85	99.9	99.9	99.9
70	29	85	99.9	99.9	99.9	22	85	99.9	99.9	99.9	31	85	99.9	99.9	99.9
75	30	85	99.9	99.9	99.9	22	85	99.9	99.9	99.9	33	85	99.9	99.9	99.9
80	30	85	99.9	99.9	99.9	22	85	99.9	99.9	99.9	34	85	99.9	99.9	99.9
85	30	85	99.9	99.9	99.9	22	85	99.9	99.9	99.9	35	85	99.9	99.9	99.9
90	30	85	99.9	99.9	99.9	22	85	99.9	99.9	99.9	35	85	99.9	99.9	99.9

Tabla 24. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 7 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 4.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V	0.0 V	0.5 V	0.75 V	1.0 V	1.5 V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	13	40	45	55	60	9	35	40	48	55	10	48	63	70	75
10	15	48	51	61	68	11	44	48	54	63	13	55	72	78	84
15	16	53	57	73	79	12	58	60	75	70	14	63	80	84	95
20	18	60	68	85	88	14	61	68	70	78	16	78	89	93	99.9
25	19	65	75	93	95	16	69	75	79	84	17	85	95	99.9	99.9
30	21	71	82	99.9	99.9	17	75	81	85	95	19	88	99.9	99.9	99.9
35	24	78	88	99.9	99.9	18	80	88	93	99.9	20	94	99.9	99.9	99.9
40	25	78	93	99.9	99.9	18	80	97	98	99.9	22	95	99.9	99.9	99.9
45	26	80	95	99.9	99.9	19	80	99.9	99.9	99.9	21	95	99.9	99.9	99.9
50	28	80	95	99.9	99.9	20	80	99.9	99.9	99.9	23	95	99.9	99.9	99.9
55	28	80	95	99.9	99.9	21	80	99.9	99.9	99.9	24	95	99.9	99.9	99.9
60	28	80	95	99.9	99.9	21	80	99.9	99.9	99.9	24	95	99.9	99.9	99.9
65	29	80	95	99.9	99.9	21	80	99.9	99.9	99.9	25	95	99.9	99.9	99.9
70	29	80	95	99.9	99.9	22	80	99.9	99.9	99.9	27	95	99.9	99.9	99.9
75	29	80	95	99.9	99.9	22	80	99.9	99.9	99.9	27	95	99.9	99.9	99.9
80	29	80	95	99.9	99.9	22	80	99.9	99.9	99.9	28	95	99.9	99.9	99.9
85	29	80	95	99.9	99.9	22	80	99.9	99.9	99.9	29	95	99.9	99.9	99.9
90	29	80	95	99.9	99.9	22	80	99.9	99.9	99.9	30	95	99.9	99.9	99.9

Tabla 25. Valores de remoción experimentales utilizando la membrana de carga superficial negativa (AC1) a pH 11 para los iones Pb^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+} , a 25°C y 2.8 bar.

Tiempo (min)	% de Rechazo														
	Pb^{+2}					Ca^{+2}					Fe^{+2}				
	0.0V	0.5V	0.75V	1.0V	1.5V	0.0V	0.5V	0.75V	1.0V	1.5V	0.0V	0.5V	0.75V	1.0V	1.5V
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	10	30	38	40	55	11	25	35	40	40	8	34	44	45	59
10	13	38	48	43	58	15	28	44	49	53	9	38	54	50	64
15	16	44	54	55	63	18	34	50	55	58	10	45	60	59	73
20	22	47	63	58	69	20	39	61	62	65	13	48	69	70	80
25	25	55	68	65	71	20	45	69	73	76	15	55	75	79	89
30	33	61	72	75	76	22	51	75	81	84	16	63	81	85	90
35	33	64	79	81	84	24	58	78	89	91	18	71	90	94	99.9
40	33	73	85	84	88	25	63	85	95	95	20	80	94	98	99.9
45	35	74	88	88	93	27	69	88	95	98	21	80	95	99.9	99.9
50	35	75	88	93	95	29	74	93	95	99	22	85	95	99.9	99.9
55	36	75	90	95	95	30	80	95	95	99	25	85	95	99.9	99.9
60	36	75	90	95	95	32	80	95	95	99.9	27	88	95	99.9	99.9
65	36	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	29	88	95	99.9	99.9
70	38	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	30	90	95	99.9	99.9
75	38	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	31	90	95	99.9	99.9
80	38	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	32	90	95	99.9	99.9
85	38	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	35	90	95	99.9	99.9
90	38	75	90	95	95	33	80	95	95	99.9	35	90	95	99.9	99.9

APÉNDICE B.

Código del algoritmo BNP; con datos del sistema de membrana neutra para el ión Pb^{2+} con pH 4 en la solución.

```
% sp1pb2ph4.m  
  
% Arquitectura N0-N1-N2, de una red neuronal de tres capas con aprendizaje  
backpropagation  
  
% para simular una membrana de ULTRAFILTRACION  
  
clear all  
  
load sp1pb2ph4.dat;  
  
X=(sp1pb2ph4(:,1:2))'; % Datos de entrada(t,v)  
  
Y=(sp1pb2ph4(:,3))'; % datos de salida deseada (R)  
  
vmax = max(X');  
  
a0(1,:) = X(1,:);  
  
a0(2,:) = X(2,:);  
  
T = Y/100;  
  
N0 = size(a0,1); % numero de variables de entrada  
  
Q = size(a0,2); % numero de datos por cada variable de entrada  
  
N2 = size(T,1); % numero de neuronas en la capa de salida  
  
% Inicializacion de la red  
  
N1 = 2; % numero de neuronas en la capa oculta  
  
net = newff(minmax(a0),[N1 N2],{'logsig' 'purelin'},'trainlm');  
  
% Fase de entrenamiento
```

```

net.trainParam.epochs = 500;

net.trainParam.goal = 0.00001;

net = train(net,a0,T);

% Fase de simulacion

a2 = sim(net,a0)*100;

e = T*100 - a2;

% Correlacion

q = size(Y,2);

Ym = mean(Y);

S2R= sum(e.^2)/(q-5-1);

S2Y= sum((Y-Ym).^2)/(q-1);

r2 = 1-S2R/S2Y;

r = sqrt(r2)

% Parametros

w10 = [net.IW{1,1} net.b{1}]

w21 = [net.LW{2,1} net.b{2}]

r2

```

