



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN
BACĂU



Ing. Mihaela-Elena Șt. DASCĂLU

Resumen
para
TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE MEMBRANAS DE
NANOFILTRACIÓN Y DE ÓSMOSIS INVERSA PARA
EL TRATAMIENTO EFICIENTE DEL AGUA**

Coordinadores científicos:

Prof.univ.dr.ing.Dr.h.c. Valentin NEDEFF
Universidad „Vasile Alecsandri” de Bacău, Rumania

Prof.dr. Juan Antonio LÓPEZ RAMÍREZ
Universidad de Cádiz, España

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis doctoral fue posible con el apoyo de algunas instituciones, personas y especialistas del país y del exterior.

Toda la gratitud, en primer lugar, va al coordinador científico de la Universidad de Bacau "Vasile Alecsandri", Prof. Univ. Dr. Ing. Dr. H. C. Valentin Nedeff, por su coordinación y apoyo total concedido. A través de su elevada capacidad académica, tacto pedagógico, paciencia y comprensión, así como el conocimiento compartido y la orientación sucesiva, hizo una contribución muy importante a la elaboración y finalización de este trabajo.

Durante la formación doctoral, realicé una pasantía de investigación de doce meses en una prestigiosa universidad de Europa, concretamente la Universidad de Cádiz, España, en cotutela, donde documenté el tema de la tesis doctoral y realicé una gran parte de los experimentos de este trabajo. Agradezco al investigador de esta Universidad y a Prof. Titular de Universidad el Dr. D. Juan Antonio Lopez Ramirez, por su confianza, por la posibilidad de estudiar durante un año en esta Universidad, por su orientación, estímulo constante, sugerencias y soporte técnico.

Agradezco a los líderes de la Facultad de Ingeniería y al liderazgo de la Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau por asegurar todas las condiciones en el nivel óptimo para poder llevar a cabo la investigación propuesta.

Agradezco al liderazgo de la Universidad de Cádiz y al Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de esta universidad, al Prof. Dr. Diego Sales Márquez por su apoyo y el buen funcionamiento de las actividades durante las sesiones de capacitación.

Agradezco a los distinguidos profesores de esta universidad: Prof. Dr. José Luis Cueto Ancela, Prof. Dr. Ricardo Hernández Molina Rodrigo, Prof. Dr. Enrique Chover Serrano y a Sra. María Victoria Lérida García, por la calidez que recibí en este grupo, el conocimiento compartido y los consejos útil que me dieron.

Gracias al Equipo de Orientación del Departamento de Ingeniería Ambiental, de la Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau, al Conf. Dr. Ing. Mirela Panainte Lehăduș, al S.l. Dr. Ing Oana IRIMIA, por la orientación y las sugerencias durante la investigación, y deseo agradecer especialmente al Conf. Dr. Ing. Emilian Mosneguțu por su ayuda en la elaboración del modelo matemático, las recomendaciones extremadamente beneficiosas que me ha brindado y por su apoyo sostenido en la investigación.

Además, agradezco al S.l. Dr. Ing. Vlad Ciubotariu por la ayuda concedida para el cálculo de la sección de filtración transversal activa, al S.l. Dr. Ing. Narcis Barsan, y en particular al Sr. Ing. Gabi Tomozei por la asistencia técnica brindada en el laboratorio cada vez cuando fue necesario.

Gracias a Dr. Anita Buekenhoudt de Vito, Bélgica, por la provisión de la membrana cerámica de nanofiltración modificada, que se llevó a cabo en el marco del proyecto FP7 Cerawater European (subvención no.180909).

También agradezco a la gerencia de S.C. ROMCHIM PROTECT S.A. Bacau por la colaboración en la adquisición de partículas utilizadas en la investigación y gracias a la gestión de BAHIAMEC S.L. de Puerto Real (Cádiz), España por colaborar en la fabricación de la célula de flujo en el puesto de laboratorio.

Agradezco a todos mis colegas y amigos que me han animado, a mi amiga, Alina Petrovici, con quien compartí el periodo del doctorado y gracias a mis colegas de la Universidad de Cádiz: dr. Mercedes Hinojosa, Agata Egea, David Amaya Vías, Carmen Salas Calleja și LoreTo Giménez, por la energía positiva transmitida y con la que disfrutamos de un ambiente muy agradable que hizo esta experiencia inolvidable.

Agradezco de todo corazón a mi familia, especialmente a mi madre, Luminita, al Sr. Remus Lupu, a quien le debo todo mi agradecimiento por ser la persona que soy hoy y por ultimo, pero no menos importante, agradezco a mi hermana, Stefania, que siempre me apoyó y ha estado conmigo en los momentos más difíciles.

Me gustaría expresar mi especial agradecimiento al Dr. Ing. Ec. Florin Nedeff por su apoyo invaluable en los últimos meses de este difícil periodo para completar la tesis y también agradecer a Dios por la energía y las bendiciones que me ha dado para que pueda llegar aquí y realizar el sueño de hacer este doctorado.

*Dedico este trabajo,
a mi hermana, Stefania, por su apoyo incondicional!*

¡Gracias!

ÍNDICE

	T/R
Introducción	7/6
1. PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS DE TRATAMIENTO Y DEPURACIÓN DEL AGUA.....	12/6
1.1. Fuentes de agua.....	12/6
1.2. Requerimientos de agua.....	13/6
1.3. Características del agua para diferentes requerimientos.....	14/6
1.3.1. Condiciones de calidad para agua potable.....	15/6
1.3.2. Condiciones de calidad para agua industrial.....	15/6
1.3.3. Condiciones de calidad para agua de riego.....	16/6
1.4. Parámetros de calidad del agua potable.....	16/7
1.4.1. Propiedades del agua no tratada.....	16/7
1.4.2. Características del agua de fuentes superficiales.....	19/7
1.4.2.1. Características de las aguas de los ríos.....	19/7
1.4.2.2. Características de los lagos.....	20/7
1.4.3. Características del agua de fuentes subterráneas.....	21/7
1.4.4. Propiedades del agua residual.....	21/7
1.4.4.1. Propriedățile fizice.....	21/7
1.4.4.2. Propiedades químicas.....	22/7
1.4.4.2.1. Propiedades inorgánicas.....	22/7
1.4.4.2.2. Propiedades orgánicas.....	24/7
1.4.4.3. Propiedades bacteriológicas y biológicas.....	25/7
1.5. Procesos y técnicas de tratamiento y purificación de agua.....	25/7
1.5.1. Procedimientos y técnicas de tratamiento mecánico.....	28/8
1.5.2. Procesos y técnicas de tratamiento biológico.....	28/8
1.5.3. Procesos y técnicas de tratamiento químico.....	28/8
1.6. Métodos y técnicas de filtrado.....	29/8
1.6.1. Filtrado a través de membranas.....	30/8
1.6.1.1. Clasificación de membranas.....	35/8
1.6.1.1.1. Membranas poliméricas.....	37/9
1.6.1.1.2. Membranas cerámicas.....	39/9
1.6.1.2. Osmosis inversa.....	40/9
1.6.1.3. Nanofiltración.....	45/9
1.7. Conclusiones sobre procedimientos y técnicas de tratamiento y depuración de agua.....	46/10
2. ESTADO DE ARTE SOBRE EL USO DEL PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA Y DE LA NANOFILTRACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA.....	48/10
2.1. Estado del arte a nivel nacional.....	48/10
2.2. Estado del arte a nivel internacional.....	53/10
2.3. Conclusiones sobre el estado del arte.....	61/10
3. PROPÓSITO Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	63/11
3.1. El propósito de la investigación.....	63/11
3.2. Objetivos de investigación.....	63/11
4. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	66/12
4.1. Diseño de los experimentos.....	66/12
4.1.1. Las membranas utilizadas en la realización de los experimentos.....	68/13
4.1.1.1. Cálculo de la sección transversal activa de la membrana de ósmosis inversa polimérica (MPOI).....	69/13
4.1.2. Reactivos y contaminantes utilizados en la realización de las experiencias.....	72/13
4.2. Stands e instalaciones para la investigación.....	76/14
4.2.1. Planta con membrana cerámica de nanofiltración (MCNF).....	76/14
4.2.2. Planta con la membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI).....	79/15
4.2.3. Instalación de celda de flujo (CF).....	82/16
4.2.3.1. Metodología de análisis de obstrucción de membrana.....	86/17

4.3.	Equipos de laboratorio.....	91/19
4.3.1.	El destilador modelo GFL 2001-2.....	91/19
4.3.2.	pH-metro Modelo WTW: ProfiLine 3210.....	92/19
4.3.3.	El medidor de conductividad ProfiLineCond 3210 WTW.....	93/19
4.3.4.	Sonda multiparamétrica WTW InoLabMulti 9420.....	94/19
4.3.5.	Turbidímetro WTWURB 430.....	95/19
4.3.6.	Balanza analítica Kern ABJ 220-4NM.....	96/19
4.3.7.	Espectrofluorímetro FP-8300.....	96/19
4.3.8.	Analizador TOC-L de Shimadzu.....	98/20
4.3.9.	Intercambiador de calor (modelos: JULABO FL601, UT 12/620).....	99/20
4.3.10.	Cámara digital con avistamiento a través de la lente Nikon D5200.....	100/20
4.4.	Software utilizado para el procesamiento de datos.....	101/20
4.4.1.	Software Spectra Manager.....	101/20
4.4.2.	Software OriginPro.....	102/20
4.4.3.	El software GIMP.....	103/20
4.4.4.	Programa TableCurve 3D.....	103/20
4.4.5.	Software EdrawMindMap.....	104/20
4.5.	Conclusiones sobre el diseño y la realización de la base de investigación técnica.....	105/20
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.....	107/21
5.1.	Estudios de caracterización de la membrana cerámica de nanofiltración con dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO ₂)	110/22
5.1.1.	Pruebas de permeabilidad.....	110/22
5.1.2.	Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y con una solución de peptona de 100 mg/l	112/23
5.1.3.	Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂), con la solución de 100 mg/l de peptona.....	114/24
5.1.4.	Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO ₂).....	116/25
5.1.5.	Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l).....	120/25
5.1.6.	Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l)....	125/26
5.2.	Estudios de caracterización de la membrana cerámica de nanofiltración con dióxido de titanio, modificada (MCNFM TiO ₂)	130/27
5.2.1.	Ensayos de permeabilidad	130/27
5.2.2.	Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y con una solución de peptona de 100 mg/l.....	132/28
5.2.3.	Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂), con la solución de 100 mg/l de peptona.....	135/30
5.2.4.	Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio modificada (MCNF TiO ₂).....	138/31
5.2.5.	Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l).....	142/32
5.2.6.	Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l)...	147/33
5.3.	Estudios para caracterizar la membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI).....	152/34
5.3.1.	Ensayos de permeabilidad.....	152/34
5.3.2.	Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y con una solución de peptona de 100 mg/l.....	154/35
5.3.3.	Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂), con la solución de 100 mg/l de peptona.....	158/36
5.3.4.	Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio modificada (MCNF TiO ₂).....	161/37

5.3.5.	Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l).....	164/39
5.3.6.	Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO ₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l).....	167/40
5.4.	Análisis comparativo de membranas cerámicas de nanofiltración de dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO ₂) y modificada (MCNFM TiO ₂).....	170/41
5.4.1.	Flujo de permeabilidad a membranas cerámicas de nanofiltración de la solución con 100 mg/l de peptona.....	170/41
5.4.2.	Efecto del pH sobre el flujo en presencia de ácidos húmicos (10 mg/l).....	172/42
5.4.3.	Efecto de la concentración de calcio en presencia de ácidos húmicos.....	172/42
5.4.4.	Efecto de la velocidad tangencial sobre el flujo en presencia de peptona (100 mg/l).....	173/43
5.4.5.	Influencia de diferentes cantidades de ácido húmico (AH) sobre la conductividad y el flujo..	174/44
5.5.	Aplicación de espectroscopía utilizando la matriz de excitación-emisión (EEM) en el monitoreo y control del ácido húmico (AH) en el agua.....	175/44
5.5.1.	Aplicación de espectroscopía de matriz de emisión de excitación (EEM) para agua filtrada con membrana de cerámica de nanofiltración con dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO ₂).....	176/45
5.5.1.1.	Filtración de la solución con diversas cantidades de ácido húmico (AH) en MCNF TiO ₂	176/45
5.5.1.2.	Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes concentraciones de Calcio con MCNF TiO ₂	179/45
5.5.1.3.	Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes valores de pH, con MCNF TiO ₂	181/46
5.5.2.	Aplicación de la espectroscopía de matriz de emisión de excitación (EEM) para agua filtrada con membrana de cerámica nanofiltración con dióxido de titanio, modificada (MCNFM TiO ₂)	183/46
5.5.2.1	Filtración de la solución con diversas cantidades de ácido húmico (AH) en MCNFM TiO ₂	183/46
5.5.2.2.	Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes cantidades de Ca en MCNF, con MCNFM TiO ₂	186/47
5.5.2.3.	Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes valores de pH, con MCNFM TiO ₂	188/47
5.5.3.	Comparación de resultados entre MCNF TiO ₂ y MCNFM TiO ₂	190/47
5.5.4.	Estudio del ensuciamiento de una membrana en una célula de flujo.....	193/49
5.6.	Conclusiones sobre las membranas estudiadas a partir de los estudios realizados.....	196/51
6.	ELABORACIÓN DE ALGUNOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	203/53
6.1.	El desarrollo de modelo matemático.....	203/53
6.2.	Elaboración de modelos matemáticos de tipo 2D con respecto al primer lote experimental.....	203/53
6.2.1.	El modelo matemático para la filtración de agua potable.....	203/53
6.2.2.	El modelo matemático para la filtración de agua potable contaminada con 100 mg/l de peptona.....	205/54
6.2.3.	Modelo matemático de influencia la velocidad de filtración transversal del CFV.....	207/54
6.2.3.1.	Elaboración de modelos matemáticos de tipo 3D.....	210/54
6.3.	Elaboración del modelo matemático del lote experimental II para análisis espectroscópico.....	216/55
6.4.	Comprobando modelos matemáticos.....	217/55
6.5.	Conclusiones sobre modelización matemática.....	248/55
7.	CONCLUSIONES GENERALES.....	251/57
	REFERENCIAS.....	261/59
	Lista de figuras.....	273
	Lista de tablas.....	285

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural esencial para la sociedad actual. La calidad y cantidad de agua es un problema crítico para cualquier región o país. Entre las diversas tecnologías desarrolladas para el tratamiento del agua se encuentran las tecnologías de membrana y, en particular, la ósmosis inversa (OI) y la nanofiltración (NF) [99].

En muchos países, la escasez de agua puede representar una amenaza importante para la seguridad nacional y puede provocar conflictos en regiones conflictivas. Por lo tanto, el tratamiento y la purificación del agua, así como las nuevas tecnologías en la reutilización de aguas residuales tienen una importancia creciente a nivel mundial utilizando procesos de membrana como la nanofiltración (NF) o la ósmosis inversa (OI) [66, 127, 167].

En estas tecnologías de tratamiento del agua mediante membranas, siempre existe una gran preocupación por combatir y evitar el ensuciamiento de las membranas. A este respecto, cabe indicar que se ha llevado a cabo un enorme esfuerzo investigador para entender el fenómeno del ensuciamiento, dada su complejidad, ya que este es un proceso complicado que puede limitar el rendimiento de las plantas utilizadas para tratar el agua [7, 40, 45, 59].

Con el objetivo principal de superar estos inconvenientes, se han desarrollado nuevos tipos de membranas cerámicas (inorgánicas) que exhiben mejores propiedades en comparación con las membranas poliméricas, tales como: resistencia a altas temperaturas y pH extremo, mayor resistencia a la obstrucción y mayor permeabilidad [44].

En la presente tesis doctoral se profundiza en el estudio del ensuciamiento de membranas poliméricas y en un nuevo tipo de membrana cerámica, que presenta un gran interés para las aplicaciones industriales.

CAPÍTULO 1

PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS DE TRATAMIENTO Y DEPURACIÓN DE AGUA

1.1. Fuentes de agua

Cerca del 70% de la superficie de la Tierra está cubierto por el agua. Los océanos contienen aproximadamente el 96.5% de todo el agua del planeta. Las principales fuentes de agua son: las aguas superficiales (manantiales, ríos, lagos, agua de mar) y aguas subterráneas. Las otras fuentes requieren de tratamiento y, al mismo tiempo, deben ser tratadas para convertirse en agua potable [121, 165].

1.2. Requerimientos de agua

Existe una cantidad de agua que debe ser suministrada, en los puntos de uso, y que debe satisfacer totalmente las necesidades sin interrupción y sin restricción. Esa cantidad de agua que se toma de la fuente para cubrir dichas necesidades se denomina requerimiento de agua [3].

1.3. Características del agua para diferentes requerimientos

La calidad del agua requerida para un uso particular es el factor clave que determina el tipo de tratamiento del agua y la tecnología a emplear para lograr los indicadores de calidad [172]. De acuerdo con el tipo de uso y la complejidad del esquema del tratamiento, las plantas pueden producir aguas de distintos tipos: agua potable, agua industrial de varias categorías, agua para complejos zootécnicos y agua de riego [172].

1.3.1. Necesidades de calidad para el agua potable

El agua destinada al consumo humano debe tener las siguientes cualidades [172]:

- no contener agentes patógenos ni otros tipos de microorganismos y no presentar riesgo de contaminación;
- ser incolora, insípida e inodora;
- no formar depósitos o manchas;
- cumplir con los requisitos mínimos establecidos en la ley.

Todos estos requisitos se deben adecuar a una serie de parámetros de calidad del agua, siendo los principales indicadores de tipo: organolépticos, físicos, químicos, bacteriológicos, biológicos y de radiactividad [172].

1.3.2. Condiciones de calidad para agua industrial

Para el agua industrial, los requisitos de calidad son diferentes, dependiendo de las necesidades de la industria, la función del agua en el proceso, la naturaleza de la materia prima y el tipo de equipo utilizado [172].

1.3.3. Condiciones de calidad para el agua de riego

Los indicadores comúnmente utilizados para evaluar la calidad del agua utilizada para el riego son:

indicadores salinos, concentraciones de cloruro y sulfato, indicadores tóxicos (con referencia a las concentraciones de boro, arsénico, cianuro, cromo, plomo, zinc, manganeso) e indicadores microbiológicos [172].

1.4. Parámetros de calidad del agua potable

Los parámetros de calidad del agua potable son de tres tipos: microbiológicos, físicos y químicos [91].

1.4.1. Propiedades del agua no tratada

Las principales propiedades físicas del agua son: densidad, color, temperatura, turbidez, sabor, olor y pH [60].

1.4.2. Características del agua de fuentes superficiales

Con el término de "agua superficial" se hace referencia a todos los tipos de agua presentes en la superficie continental, independientemente de si estas aguas están fluyendo o estancadas, y si son dulces o saladas [60].

1.4.2.1. Características de las aguas de los ríos

Los cursos de agua (ríos y afluentes) generalmente se caracterizan por una menor mineralización, la suma de sales minerales disueltas suele estar por debajo de 400 mg/L. Estas sales están formadas de cloruros y sulfatos de sodio y potasio, calcio y magnesio. La dureza total es generalmente inferior a 15 grados alemanes [172].

1.4.2.2. Características de los lagos

El agua de lago se caracteriza, en general, por un mayor contenido en sustancias orgánicas, nutrientes y biomasa planctónica, lo que puede tener repercusiones en los indicadores organolépticos y físicos, como el sabor, el olor, el color, la turbidez y el pH [172].

1.4.3. Características del agua de fuentes subterráneas

Las aguas subterráneas se caracterizan, en general, por una mineralización más alta; el contenido en sales disueltas está por encima de 400 mg/l y está formada principalmente de cloruros y sulfatos de sodio y potasio, calcio y magnesio.

1.4.4. Propiedades del agua residual

1.4.4.1. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las aguas residuales son: temperatura, turbidez, color y sólidos totales (MST) [4].

1.4.4.2. Propiedades químicas

La composición química de las aguas residuales domésticas está significativamente influenciada por la presencia de la materia orgánica (proteínas, grasas y carbohidratos de los alimentos), así como la composición química del agua doméstica, que contiene carbonatos, sulfatos, cloruros, hierro, etc. [4].

1.4.4.3. Propiedades inorgánicas

Las propiedades inorgánicas de las aguas residuales son: acidez, alcalinidad, pH, potencial de oxidación, cloruros y sulfuros, metales pesados, detergentes, nitritos y nitratos [4].

1.4.4.4. Propiedades orgánicas

Las sustancias orgánicas en las aguas residuales domésticas provienen de las actividades fisiológicas humanas y animales, de restos de comida, así como de otras materias orgánicas descargadas en la red de alcantarillado. Se determinan con los siguientes parámetros analíticos: oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), consumo total de oxígeno (CTO), etc. [4].

1.4.4.5. Propiedades bacteriológicas y biológicas

En las aguas residuales domésticas hay microorganismos que descomponen la materia orgánica. Algunos de estos organismos constituyen indicadores biológicos que caracterizan el grado de carga de agua con sustancias orgánicas. Estos organismos pueden ser: bacterias, protozoos, algas, etc. [4].

1.5. Procesos y técnicas de tratamiento y purificación de agua

El tratamiento y purificación de aguas residuales es un conjunto de medidas y procesos por el cual las impurezas de naturaleza mineral, orgánica y biológica contenidas en las aguas residuales se eliminan o se reducen a

ciertos límites para que estas aguas no afecten a las características cualitativas del medio receptor en el que son vertidas. Para el tratamiento y depuración de aguas residuales se utilizan varios procesos basados en procesos físicos, químicos y biológicos [172]. Las plantas depuradoras de aguas residuales suelen pertenecer a alguna de estas categorías: con procesos físicos de depuración, con procesos físico-químicos o con procesos de depuración biológicos [22].

1.5.1. Procesos físicos de tratamiento

El proceso de tratamiento físico elimina aquellos materiales de mayor tamaño, y partículas más o menos densas que son transportadas por el agua residual. Los principales procesos usados para el tratamiento físico del agua son: cribado (rejas y tamices), sedimentación (unidades de desarenado y desengrasado, decantadores, flotadores), centrifugación y filtración [172].

1.5.2. Procesos biológicos de tratamiento

En este tipo de procesos se emplea a microorganismos para llevar a cabo la depuración del agua. La materia orgánica e inorgánica es empleada por parte de los organismos para generar más biomasa, reduciendo la presencia de afeñones en el agua final. Los microorganismos son posteriormente retirados mediante sedimentación [172].

1.5.3. Procesos químicos de tratamiento

En este tipo de procesos se emplean reacciones químicas para eliminar o transformar ciertos componentes presentes en el agua residual. Para ello se utilizan los siguientes procesos: coagulación-floculación, intercambio iónico, cloración, ozonización, desinfección ultravioleta y procesos avanzados de oxidación [172].

1.6. Filtración

La filtración es un método de separación de impurezas sólidas en la que se fuerza a pasar al agua a través de un medio poroso, llamado filtro [122]. En comparación con otros métodos de separación físicos, la filtración no está condicionada por la diferencia de densidad de los componentes [122].

1.6.1. Filtración con membranas

En general, una membrana puede considerarse como una barrera física que separa dos corrientes. Desde el punto de vista de la filtración, la membrana es un medio filtrante que permite la transferencia selectiva de unos componentes (moléculas, partículas, sustancias o fases) bajo la acción de una fuerza impulsora (Figura 1.7) [122].

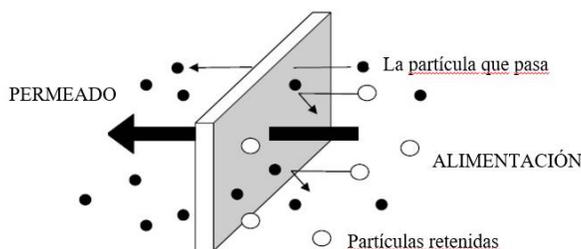


Fig. 1.7. Representación esquemática del principio de separación por membranas [154].

Las membranas pueden presentar distintas formas o propiedades: porosas o densas, isotrópicas o anisotrópicas y estado (sólido o líquido). El espesor de una membrana puede variar desde unos pocos cientos de nanómetros hasta unos pocos milímetros [122]. La caracterización de las membranas se basa en el estudio de las propiedades fisicoquímicas, como la capacidad de intercambio iónico, la retención de agua, el contenido de agua, el espesor de la película, la estabilidad térmica y química [122]. En el caso de la filtración tangencial, la alimentación fluye paralela a la superficie de la membrana, el permeado la atraviesa y se generan dos corrientes de salida: la del permeado, que es la parte del fluido que pasa a través de la membrana y la de rechazo, que es el resto de la corriente de alimentación que no pasa a través de la membrana [109].

1.6.1.1. Clasificación de las membranas

La membrana es una zona de discontinuidad interpuesta entre dos fases, su función es actuar como una barrera selectiva que permite el paso preferencial de un componente en la mezcla frente a otros. Hay una gran diversidad de membranas, diferenciadas principalmente por su estructura y la función que realizan [131].

En procesos de tratamiento de agua se usan varios tipos de membranas. Estos son: membranas de

microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF) [122].

En el proceso de filtración de membrana, se analizan las siguientes variables [72]:

- *Alimentación* = agua que entra en la planta
- *Permeado* = agua que pasa a través de la membrana semipermeable
- *Concentrado* = agua que no pasa a través de la membrana y que arrastra a la mayor parte de los contaminantes
- *Conversión* [%] = relación entre el caudal de permeado y el de alimentación de agua) x 100
- *Rechazo salino* [%] = relación entre las concentraciones de sales que ingresan en el sistema y las que salen en el permeado x 100. Define la cantidad de sales o partículas que son rechazadas por la membrana
- *Permeabilidad* (J) = se define como el volumen de fluido que pasa a través de la membrana por unidad de tiempo y unidad de área.

1.6.1.1.1. Membranas poliméricas

Los polímeros más comúnmente utilizados para fabricar membranas son las poliamidas y hace unos años los de celulosa y sus derivados [47]. Las poliamidas aromáticas son con diferencia las más empleadas en la actualidad. Cuando se requieren membranas con propiedades especiales (estabilidad química y térmica) se suelen emplear los siguientes tipos de polímeros hidrofóbicos: politetrafluoroetileno (PTFE), polietileno (PE), polipropileno (PP) etc [47].

1.6.1.1.2. Membranas cerámicas

Las membranas cerámicas son la principal clase de membranas inorgánicas. Los materiales cerámicos son óxidos, nitruros o carburos de aluminio, zirconio y *titanio* [47]. Las membranas de nanofiltración cerámicas no son homogéneas, como las de polímero, porque poseen poros y multicapas. Generalmente tienen una estabilidad química, mecánica y térmica superior a las de los materiales poliméricos [47].

1.6.1.2. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso utilizado para el tratamiento del agua y el tratamiento de las aguas residuales. Puede llegar a eliminar algo más del 99% de las sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas presentes en el agua, así como el 100% de los contaminantes biológicos (bacterias, virus) [72]. Desde el punto de vista constructivo, la configuración de los módulos de ósmosis inversa pueden ser de tipo espiral, plano, tubular o de fibra hueca de fibra hueca. La longitud de estos módulos suele ser de aproximadamente 1 m, con un diámetro de hasta 200 mm y pueden llegar a tener una superficie total de hasta 30-60 m². Para aumentar la productividad de una planta se suelen poner de forma conjunta varios de estos módulos, en serie o paralelo, y se alojan dentro de un recipiente a presión (Figura 1.14) [34].

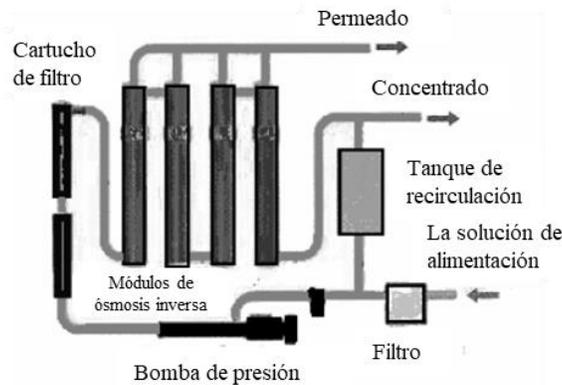


Fig. 1.14. Ejemplo de una instalación de ósmosis inversa [34].

1.6.1.3. Nanofiltración

La nanofiltración es un proceso de filtración de membrana que se usa con mayor frecuencia para aguas con bajas cantidades de sólidos totales disueltos, como agua superficial y agua subterránea, para eliminar cationes y aniones polivalentes y eliminar precursores de productos de la desinfección, tales como la materia orgánica natural y la materia orgánica sintética [80, 129]. Es capaz de eliminar la mayoría de las moléculas orgánicas, todos los virus, la mayor parte de la materia orgánica natural y distintos tipos de sales [80].

1.7. Conclusiones sobre los procesos y técnicas de tratamiento para la depuración del agua

- Las fuentes de agua pueden ser subterráneas y superficiales con distintas características físico-químicas y microbiológicas que pueden requerir de diferentes técnicas de tratamiento para convertirlas en el tipo de agua deseada
- Los requisitos de agua se establecen de acuerdo con la cantidad de agua que se debe tomar de la fuente para cubrir razonablemente las necesidades de agua [3]
- Los parámetros de calidad del agua potable y los valores admitidos por ellos en Rumanía se presentan en la Ley no. 458 de 8 de julio de 2002 sobre la calidad del agua potable, Ley no. 311 de 28 de junio de 2004 que modifica y complementa la Ley no. 458/2002 sobre la calidad del agua potable
- Para el tratamiento y purificación de aguas se utilizan varios procesos basados en procesos físicos, químicos y biológicos [172, 122]
- Las mejores soluciones de tratamiento del agua suelen combinar procesos convencionales con tecnologías avanzadas como la filtración por membrana; lo que garantiza un alto nivel de flexibilidad y alta calidad del agua [128];
- Las membranas pueden exhibir distintos tipos de estructuras (porosas o densas, isotrópicas o anisotrópicas) y estados (sólido o líquido). El espesor de una membrana puede variar desde varios cientos de nanómetros hasta varios milímetros [122];
- Los procesos de NF y OI suelen utilizarse en forma de flujo tangencial [124];
- El tratamiento del agua por OI posee ventajas importantes dada su elevada capacidad de eliminar sales, logrando rechazos superiores al 99% de las sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas presentes en el agua, [72];
- La NF elimina la mayoría de las moléculas orgánicas, todos los virus y la mayor parte de la materia orgánica natural y algunas sales [80].

CAPÍTULO 2

ESTADO DE ARTE SOBRE EL USO DEL PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA Y DE NANOFILTRACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA

2.1. Estado del arte a nivel nacional

En los últimos años, los procesos de membranas como la OI y la NF se han vuelto muy importantes en la producción de agua [102].

En Rumanía, el Centro de Investigación de membranas y materiales macromoleculares ha llevado a cabo la producción de membranas de MF y UF en cartuchos de filtro en dos configuraciones: plegada y espiral. Las membranas logradas fueron galardonadas con un Diploma de Excelencia en Investigación otorgado por la Agencia Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación en la Feria Rumana de Ciencia e Invencciones - SIR 2000 [86, 94].

2.2. Estado actual del arte a nivel internacional

Las tecnologías de membranas de MF, UF, OI y NF se han estudiado para producir agua potable e industrial a partir de fuentes tanto superficiales como subterráneas [94]. A nivel internacional, las técnicas de membrana son muy utilizadas en el campo de la producción de agua potable, con plantas de tratamiento con capacidades de hasta 200.000 m³/día.

España es el quinto productor mundial de agua potable por desalinización, con más de 900 unidades de más de 10000 m³/día. En la costa española, Torrevieja es la planta de desalinización de agua de mar más grande de Europa. Tiene una capacidad de 220,000 m³ / día y suministra agua dulce para el consumo [81].

2.3. Conclusiones sobre el estado del arte

Analizando los estudios e investigaciones realizados y presentados en la literatura, se extrajeron algunas conclusiones que llevaron al desarrollo de este tema de investigación, a saber:

- Los procesos de filtración utilizando diferentes tipos de membranas se utilizan cada vez más y se han vuelto muy importantes en la producción de agua para diferentes requisitos
- La OI ha demostrado ser la mejor opción cuando se requieren elevada calidad y elevada productividad porque los niveles de rechazo salino son muy elevados al igual que sus flujos para prácticamente cualquier tipo de fuente de agua a tratar.
- El ensuciamiento de las membranas de OI puede ser adecuadamente controlado haciendo usos de buenos sistemas de pretratamiento.

- El uso de la OI en agricultura ha demostrado que es rentable utilizar este tipo de tecnología para adecuar el uso de las fuentes de agua salinas para que sean empleadas en el riego.

- En un estudio que empleaba la NF con fuentes de energía renovable se ha demostrado que, en comparación con el tratamiento convencional del agua potable, la eficiencia de la membrana es alta, lo que permite un tratamiento eficiente y sostenible de los recursos de agua potable.

Después de analizar los resultados de diversas investigaciones sobre el uso de membranas de NF y de OI, se decidió realizar un estudio comparativo entre membranas de OI convencionales y un nuevo desarrollo de membrana de NF cerámica, en la que se modificaron las condiciones de operación con el fin de optimizar el proceso de filtración del agua.

CAPÍTULO 3

PROPÓSITO Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. El propósito de la investigación

El propósito de la investigación consiste en analizar de forma comparativa el funcionamiento de dos membranas, una de NF y otra de OI y de distinta naturaleza química: cerámica y polimérica respectivamente.

Para lograr este objetivo se han utilizado los siguientes tipos de membranas:

- Membrana cerámica de nanofiltración (MCNF TiO₂);
- Membrana cerámica de nanofiltración modificada (MCNFM TiO₂);
- Membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI).

Para el estudio de ensuciamiento se usó una porción de una membrana de OI polimérica que se montó en una célula de flujo.

3.2. Objetivos de la investigación

El ensuciamiento de las membranas es el problema más importante en el proceso de filtración del agua mediante membranas, ya que afecta negativamente al rendimiento de la planta. Para superar esta limitación se han desarrollado diversas estrategias y nuevos materiales, como los nuevos tipos de membranas cerámicas. Estos exhiben una serie de características interesantes, en comparación con las membranas poliméricas, como son una mayor resistencia a altas temperaturas y pH extremos, mayor permeabilidad y mayor resistencia al ensuciamiento. Por consiguiente, estos nuevos desarrollos son de gran interés en aplicaciones industriales y, por esa razón, se ha decidido abordar el estudio usando dichas membranas. Las membranas cerámicas empleadas son unos prototipos creadas a partir de un proyecto Europeo del 7º Programa Marco. Las membranas poliméricas que se han empleado presentaban diferentes configuraciones:

- membrana polimérica de OI, configuración en espiral;
- membrana polimérica de OI, de configuración plana (para la célula de flujo).

El objetivo principal de la tesis doctoral ha consistido en estudiar y caracterizar, de forma comparativa, el funcionamiento de dos membranas de NF y OI ante distintos tipos de ensuciamiento y condiciones de operación. Para ello ha sido preciso hacer una caracterización de las membranas y modificar los distintos parámetros de operación.

Para lograr el objetivo principal ha sido preciso cubrir los siguientes objetivos secundarios:

- Evaluar el funcionamiento de las membranas ante distintas condiciones de operación. Para ello variables como la presión o la velocidad tangencial han sido modificadas.
- Caracterizar la calidad del permeado obtenido por cada tipo de membrana en las distintas condiciones de operación. Para ello se han realizado análisis físico-químicos, así como análisis instrumentales.
- Diseño y construcción de una célula de flujo transparente que permite caracterizar el flujo hidrodinámico sobre una membrana plana mediante imagen.
- Evaluar el grado de ensuciamiento de las membranas usando diferentes agentes ensuciantes, peptona y ácidos húmicos, en diferentes concentraciones que simulan la materia orgánica natural presentes en las aguas naturales.

CAPÍTULO 4 DISEÑO ESPERIMENTAL

4.1. Diseño de los experimentos

Para caracterizar el funcionamiento de las membranas se han realizado tres lotes experimentales diferentes, organizado por ecuaciones factoriales (polifactorial, trifactorial y bifactorial), de la siguiente manera:

1. Lote número 1 - donde se estudiaron las siguientes membranas: membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial de configuración tubular (MCNF TiO₂); membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio modificada de configuración tubular (MCNFM TiO₂) y membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI). Los experimentos se organizaron según una ecuación polifactorial que presenta la siguiente forma:

$$A1_7 \times B1_4 \times C1_3 \times D1_5 \times E1_4 \times F1_4 \quad (4.1)$$

donde:

A1 es el factor que representa la presión de entrada en la planta de filtración (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 bar);

B1 - factor que representa la presión de entrada en la planta de filtración con una concentración de 100 mg/l de peptona (5, 7, 9, 11 bares);

C1 - factor que representa la velocidad de flujo transversal (Cross Flow Velocity- CFV) de entrada en la planta de filtración a una concentración de 100 mg/l de peptona (0.5 - 1.0 - 1.5 m / s para membranas de nanofiltración cerámicas; 0.027 - 0.039 - 0.055 m / s para la membrana polimérica de ósmosis inversa);

D1 - factor que representa la cantidad de ácido húmico (AH) dentro de la planta de filtración (10, 25, 50, 75, 100 mg/l);

E1 - el factor que representa el pH de la entrada a la planta de filtración y una cantidad de 10 mg/l de ácido húmico (AH) (6, 7, 8, 9);

F1 - factor que representa la cantidad de entrada de calcio (Ca) dentro de la planta de filtración y 10 mg/l de ácido húmico (AH) (1, 2, 3, 4 mmol/l).

Los análisis que se realizaron a las muestras de agua fueron los siguientes: conductividad, turbidez, carbono orgánico total (COT), absorbancia, color, caudal de permeado y de rechazo, permeabilidad, rechazo salino, turbidez, COT y color.

2. El segundo lote experimental tuvo como objetivo utilizar el método de espectroscopía de emisión de la matriz de excitación-emisión (EEM), para evaluar el proceso de NF y se organizó de acuerdo con una ecuación trifactorial de la forma:

$$A2_5 \times B2_4 \times C2_4 \quad (4.2)$$

donde:

A2 es el factor que representa la entrada de ácido húmico (AH) en la planta de filtración que utiliza agua ultrapura (10, 25, 50, 75, 100 mg/l);

B2 - factor que representa el pH de entrada de la planta de filtración usando agua ultrapura y ácido húmico (AH) 10 mg/l (6, 7, 8, 9);

C2 - factor que representa la cantidad de entrada de calcio (Ca) en la planta de filtración, usando agua ultrapura y 10 mg/l de ácido húmico (AH) (1, 2, 3, 4 mmol/l);

3. El lote número tres se refiere al uso de análisis mediante imágenes para evaluar el proceso de ensuciamiento de la membrana en configuración plana dentro de la célula de flujo. Este lote de experimentos se organizó de acuerdo con la siguiente ecuación bifactorial:

$$A3_3 \times B3_3 \quad (4.3)$$

donde:

A3 es el factor que representa la presión de entrada (2,5 bar, 4 bar, 6 bar);

B3 - factor que representa la cantidad de nanopartículas (5 g, 10 g, 25 g).

4.1.1. Características de las membranas utilizadas

Como se ha mencionado anteriormente son dos los tipos de membranas empuadas según su naturaleza química y aparecen recogidas en la Tabla 4.1 con sus principales características:

Tabla 4.1.

Características de las membranas empleadas.

Número actual	Tipo de membrana / Modelo	Material de membrana	Configuración del elemento	Área activa, A (m ²)	Sección transversal útil / activa, S _a (m ²)
1	Nanofiltración TiO ₂	Cerámica	Tubular	1,25	0,00062
2	Nanofiltración TiO ₂	Cerámica modificada su superficie	Tubular	1,25 ++	0,00062
3	Osmosis inversa RE 2521-BE	Poliamida (PA)	Espiral (Spiral-Wound)	1,1	fue determinado por cálculo 0,0019154
4	Osmosis inversa ULP 1812-50	Poliamida (PA)	Plana	-	-

4.1.1.1. Cálculo de la sección transversal activa de la membrana de ósmosis inversa polimérica (MPOI)

Para la realización de experimentos en el cual una variable muy importante es la velocidad de flujo tangencial (CFV) fue necesario determinar la sección de paso del agua. La ecuación 4.4 relaciona el caudal de agua de entrada y la sección de paso del agua.

$$CFV = \frac{Q_a}{S_a} = \frac{Q_p + Q_r}{S_a} \quad (\text{m/s}) \quad (4.4)$$

donde:

- Q_a es la velocidad de alimentación de la membrana (m³ / s), Q_a = Q_p + Q_r;
- Q_p - caudal de permeato (m³ / s);
- Q_r - caudal de rechazo (m³ / s);
- S_a - sección transversal de la membrana (m²).

El valor de la sección transversal de la membrana no es fácil de determinar ya que el empaquetamiento de la membrana es en espiral y no es regular. Para ello o se emplean métodos de cálculo por aproximación o se realiza una medición de una membrana usada (determinación destructiva) [5, 25, 42, 100] o se reconstruye una membrana digitalmente mediante el uso de un software especializado: Roll Length (un programa que simplifica matemáticamente y hace posible obtener resultados mediante simulaciones) [78, 100].

Para el caso de la membrana espiral se obtuvo una longitud total (L_{tot}) del material, L_{tot} = 2.402 mm, lo que significa un número de 18, 4 espirales. Al conocer la longitud total (L_{tot}) del material (capas) fue posible calcular la sección transversal de cada capa que constituye la membrana de ósmosis inversa. La sección transversal resultante proporcionó un valor de S_{tot} = 2.930,44 mm². Al determinar que solo se utiliza el 65,36% del área total de la sección transversal de la membrana, se puede determinar que la **sección transversal útil de filtrado o la sección transversal del filtro activo era S_a = 1,915.4 mm².**

4.1.2. Reactivos y agentes químicos utilizados en los experimentos

De acuerdo con la literatura [9, 10, 15, 16, 28] la mayoría de los experimentos en este campo involucraron el uso de agua de grifo y agua ultrapura. Los agentes ensuciantes empleados para simular la materia orgánica natural fueron [46, 50, 63, 101, 123, 145, 150]:

- peptona
- ácido húmico (AH);
- cloruro de Ca (CaCl₂)
- ácido clorhídrico (HCl)
- hidróxido de sodio (NaOH).

Las sustancias húmicas (SH) aparecen habitualmente en aguas naturales. La peptona es una matriz compleja compuesta de muchos constituyentes diferentes, como proteínas, grasas, carbohidratos, sales, etc. y, por supuesto, con pesos moleculares muy diferentes. Esto significa que hay una amplia distribución de estos componentes [16].

Para ajustar el pH se usaron hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

4.2. Materiales

4.2.1. Planta con membrana cerámica de nanofiltración (MCNF)

La instalación con membrana cerámica de NF (MCNF) pertenece al Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz, España. Las imágenes de la planta se muestran en la Figura 4.8 y el esquema en la Figura 4.9.

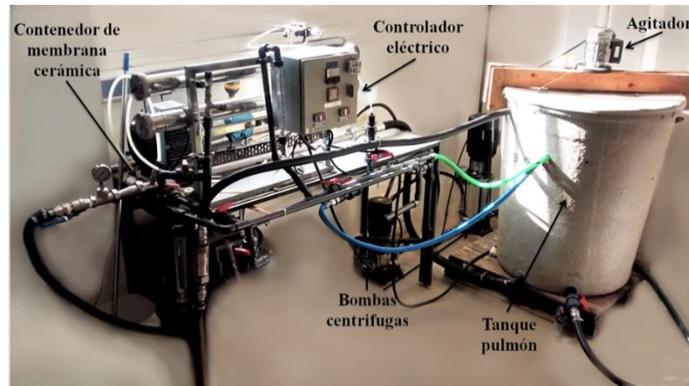


Fig. 4.8. Imagen de la planta de NF en la Universidad de Cádiz, España.

La instalación de la membrana cerámica NF funciona de la siguiente manera:

- El agua de alimentación y el agente ensuciante se colocan en el tanque de mezclado. El mezclador A está destinado para crear una dispersión uniforme y rápida del agente en el medio líquido;
- Dado que el proceso NF es un proceso en el que el fluido utilizado aumenta su temperatura debido a la transferencia de calor que ocurre entre el fluido y la turbina de la bomba a lo largo del tiempo, es necesario utilizar un equipo auxiliar para mantener una temperatura constante del fluido;
- El agua de alimentación se envía a la planta mediante una la bomba P;
- La instalación está provista de dos válvulas ubicadas en la entrada de la membrana de NF, que están diseñadas para realizar el filtrado normal (V1) y determinar el CFV (V2);
- Después de que el permeado pase por la membrana, se obtienen dos corrientes: permeado y concentrado, cuyo valor puede determinarse mediante los medidores de caudales DP y DC;
- Las dos corrientes obtenidas tras la NF se reintroducen en el tanque mezclador.

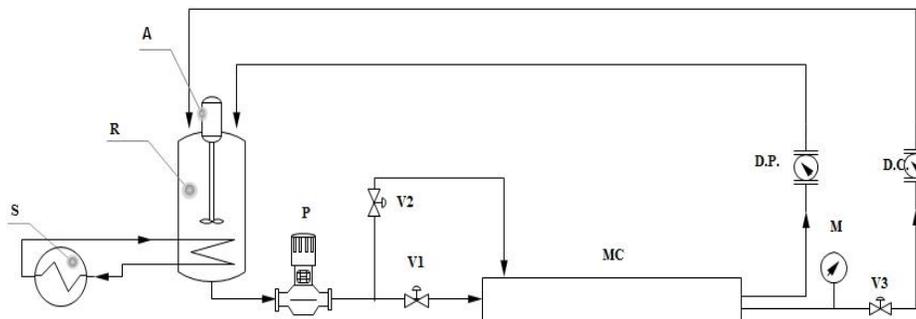


Fig. 4.9. Esquema de la planta de NF con membrana cerámica: A - mezclador; R - tanque con mezcla de agua-reactivo (capacidad de 100 L); S - sistema de mantenimiento constante de la temperatura del agua (intercambiador de calor); P - bomba de presión; V1 ... V3 - tomamuestras; MC - membrana cerámica; M - manómetro; D. P. - caudalímetro de permeado; D. C. - caudalímetro de rechazo.

Como se ha mencionado anteriormente se han usado dos membranas cerámicas de TiO_2 . Ambas membranas son idénticas y tienen una longitud de 1,2 m, 163 canales, un área extendida de $1,25 \text{ m}^2$ y un tamaño de poro medio nominal de $0,9 \text{ nm}$. La única diferencia entre ambas membranas consiste en el hecho de que uno de ellos es un modelo comercializado y el otro está modificado químicamente en su superficie activa. Esta es un prototipo desarrollado en el proyecto europeo Cerawater del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (Grant no: 180909) [12, 19, 20, 36, 37].

La Figura 4.10 muestra imágenes de MCNFM TiO_2 (modificada) utilizadas en los experimentos.

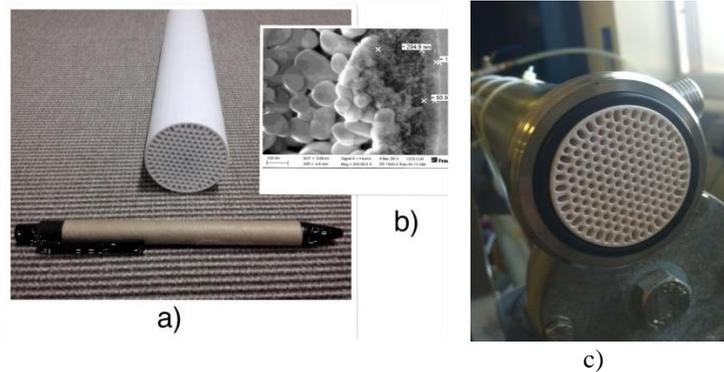


Fig. 4.10. Membrana de cerámica de tipo TiO_2 :

a) imagen de MCNFM; b) imagen de microscopía electrónica de la superficie de la membrana; c) imagen de MCNFM TiO_2 colocada en el contenedor de presión.

4.2.2. Planta con la membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI)

La planta de laboratorio para el estudio de ósmosis inversa con membrana polimérica (fig.4.11), fue diseñada y desarrollada en el Laboratorio de Equipos para Protección Ambiental del Departamento de Ingeniería Ambiental de la Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau, Rumanía. Esta es una instalación dimensionada para proporcionar 760 L / día de agua. El sistema de OI, modelo RO 221D, de la Figura 4.11 está equipado con una membrana de tipo RE 2521-BE a la que se unen un tanque de 50 L para suministro de agua, un sistema de mantenimiento constante de la temperatura del agua y otro equipo formado por una célula de flujo.



Fig. 4.11. Imagen de la planta equipada con membrana polimérica de OI y célula de flujo de la Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau, Rumanía:

Al igual que con la planta utilizada en la Universidad de Cádiz, España, esta instalación de MPOI requiere un depósito que contenga el líquido (agua potable / agua ultrapura) junto con reactivos y un tanque que requiere un sistema de enfriamiento. El funcionamiento del sistema consiste en:

- La mezcla obtenida en el tanque se bombea a la planta a través de la bomba de presión P1;
- El caudal del sistema puede variarse mediante la válvula V1 y, a través del manómetro M1, la presión de la mezcla sólido-líquido se mide a la entrada de la planta;

- La instalación de laboratorio con MPOI también cuenta con un conjunto de baterías de filtro para hacer una filtración gruesa;
- A continuación, el líquido se introduce en la membrana de polímero por medio de otra bomba P2 adicional, y la presión generada por ella se visualiza por medio del manómetro M2 y el flujo se varía por medio de la válvula V2;
- Al igual que con la instalación anterior, las dos fases (permeado y concentrado) se obtienen siguiendo el proceso de filtración, que se determinan cuantitativamente mediante medidores de caudales DP y DC. El volumen de estos parámetros se puede ajustar mediante las válvulas V4 y V5;
- Esta planta puede llevar a cabo el proceso de filtración en un circuito cerrado, y el permeado obtenido se reintroduce en el filtro abriendo la válvula V3 y cerrando la válvula V5.

La figura 4.12 muestra el esquema de la planta de OI con membrana polimérica.

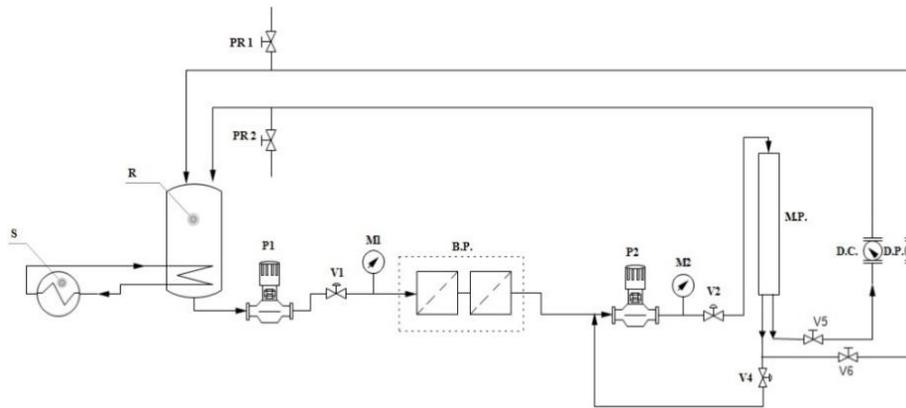


Fig. 4.12. Esquema de la planta de OI con membrana polimérica:

R – depósito de mezcla, reactivo - agua (50 L de capacidad); S - sistema de mantenimiento de la temperatura del agua (intercambiador de calor); M1, M2 - manómetros; B. P. - batería de prefiltración; V1 ... V3 - grifos; P1, P2 - bomba de presión; M. P. - membrana polimérica; D. P. - caudalímetro de permeado; D. C. - caudalímetro de rechazo; PR1 - toque para recoger la muestra de permeado; PR2 - toque para recoger la muestra de concentrado.

4.2.3. Célula de flujo (CF)

La célula de flujo (Figura 4.13) es una unidad de filtración de laboratorio de flujo tangencial, especialmente diseñada para evaluar modelos de membrana plana en una variedad de aplicaciones [166]. Esta célula se ha utilizado para realizar experimentos en configuración de membrana plana y es un modelo único hecho de plexiglás (aproximadamente 92% de transparencia), con caras lisas y brillantes, con resistencia extrema al impacto y protección natural contra la radiación ultravioleta. Utiliza el mismo sistema de IP con la membrana polimérica, pero funciona por separado. Este equipo pertenece al Laboratorio de Equipos de Protección Ambiental del Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau, Rumanía.

El modo de operación de la instalación donde se incluye la célula de flujo es el mismo que para el MPOI, con la diferencia de que se le conecta la célula (Figura 4.18.a).

La idea original para usar esta célula de flujo consistió en poder rastrear nanopartículas fluorescentes presentes en una muestra de agua durante la operación de filtración de la membrana plana. Para lograr esta idea era preciso emplear, además de dichas nanopartículas, un sistema láser con la capacidad de excitar las partículas presentes en el agua, al mismo tiempo que dos cámaras de vídeo de alta velocidad y un microscopio grababan el movimiento de dichas partículas o su deposición sobre la membrana. La Figura 4.15 muestra el diagrama de flujo de la planta que contiene la célula de flujo.

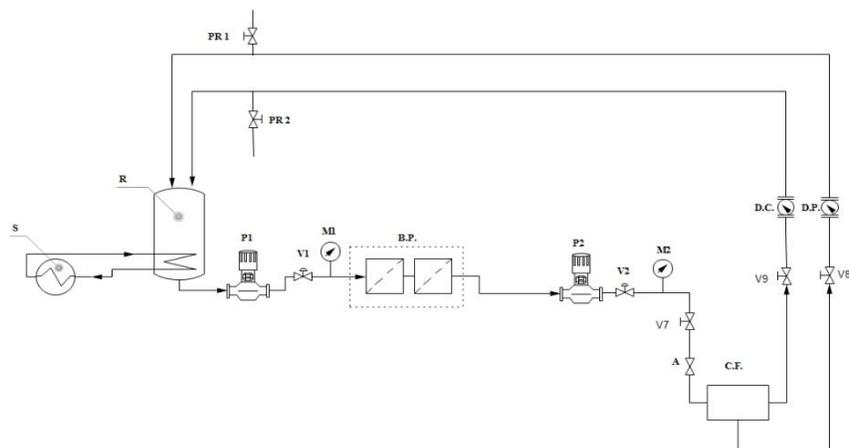


Fig. 4.15. Esquema de la planta que incluye la célula de flujo:

R - tanque con mezcla de agua - reactivos (capacidad de 50 L); S - sistema de mantenimiento de la temperatura del agua (intercambiador de calor); M1, M2 - manómetros; B. P. - batería de prefiltración; V1, V2 - grifos; P - bomba de presión; A - válvula para introducir la solución fluorescente; C. F. - celda de flujo; D. P. - caudalímetro de permeado; D. C. - caudalímetro de rechazo; PR1 - toque para recoger la muestra de permeado; PR2 - toque para recoger la muestra de rechazo.

La realización práctica del sistema de medición implicaba un coste elevado, que resultó ser inasumible. Por lo que se buscó una alternativa menos onerosa. Esta versión, más accesible, implica el uso de otro tipo de partículas para visualizar el flujo de agua. Para esto se construyó un marco cerrado para una visualización óptima con una lámpara de luz fría. Las grabaciones durante el funcionamiento de la instalación se realizaron con una videocámara Nikon D5200.

Las membranas planas (utilizadas en estudios de células de flujo) tienen una configuración plana y son principalmente rectangulares. La membrana utilizada en la investigación presentada en la tesis doctoral es una membrana polimérica de OI, modelo ULP 1812-50 (VONTRON) (Figura 4.18.a.).

4.2.3.1. Análisis del ensuciamiento de la membrana

Para analizar el proceso de ensuciamiento de la membrana durante el proceso de filtración, se realizó un análisis visual del mismo. Para este propósito, se usó la célula de flujo especial hecha en plexiglás con el objetivo de poder observar la deposición de las partículas sólidas sobre la superficie de la membrana (Figura 4.18.c.).

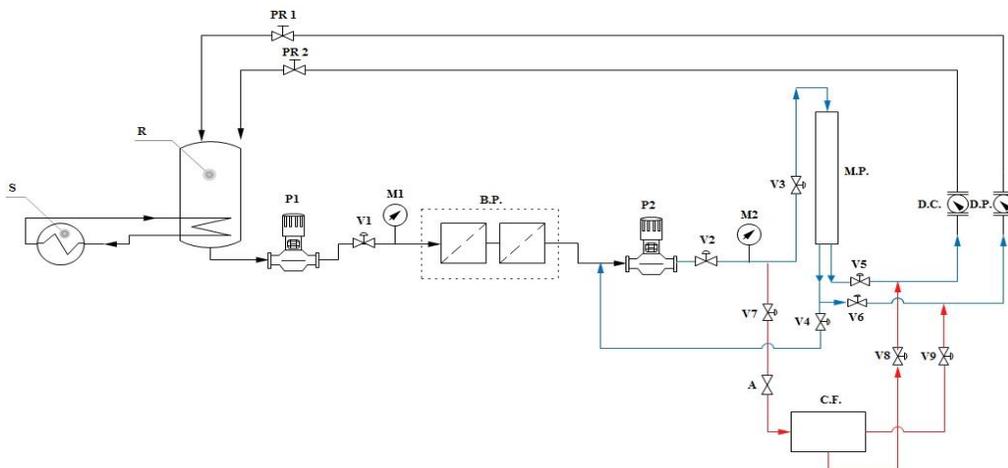


Fig. 4.17. Esquema tecnológico de la membrana polimérica de OI y la célula de flujo. Soporte de laboratorio: R - tanque de agua (capacidad de 50L); R - sistema de mantenimiento de la temperatura del agua (intercambiador de calor); M - manómetro; B. P. - batería de prefiltración; V - grifo; P - bomba de presión; M. P. - membrana polimérica; C. F. - celda de flujo; D. P. - caudalímetro de permeado; D. C. - caudalímetro de rechazo; PR1 - toque para recoger la muestra de permeado; PR2 - toque para recoger la muestra de rechazo.

Para garantizar una buena grabación, la célula de flujo, la cámara y la fuente de luz, se colocaron dentro de un recinto forrado con papel de aluminio, ya que se debían cumplir las siguientes condiciones:

1. Eliminar las variaciones en la intensidad de la luz externa que pudieran influir en los resultados experimentales
2. Crear una dispersión uniforme de luz generada por la fuente de luz
3. Con el fin de poder resaltar la forma de las partículas sólidas sobre la superficie de la membrana, se eligieron partículas sólidas con dimensiones entre 44,6 y 115,5 μm . Las mediciones se realizaron utilizando el microscopio electrónico metalográfico MTM-1A (figura 4.19), cuyo valor medio asociado con el espectro de color es 155,9 (figuras 4.20 y 4.21). Este valor se obtuvo usando el programa GIMP.

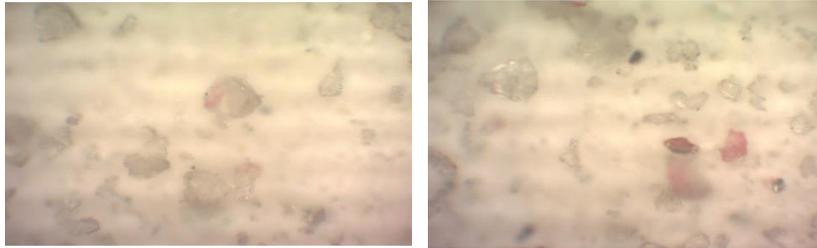


Fig. 4.20. Partículas sólidas identificadas por microscopía electrónica metalográfica.

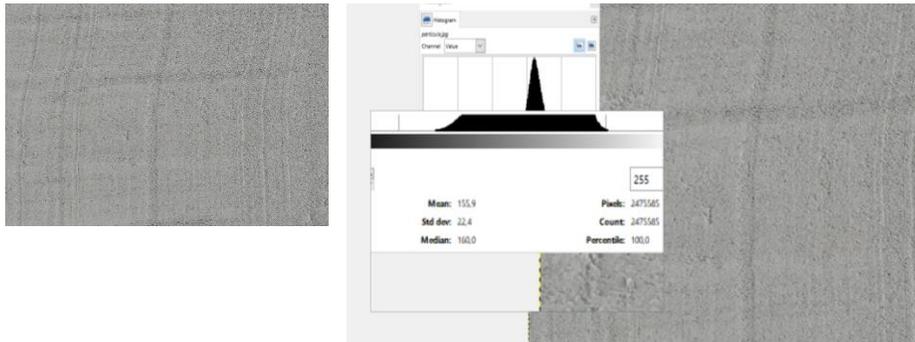


Fig. 4.21. Valor promedio asociado con el espectro de color.

Una vez recogidas la deposición de las partículas sobre la membrana, los vídeos fueron procesados. En este método solo se destaca la deposición de nanopartículas sobre la superficie de la membrana a lo largo del tiempo, no la cantidad de nanopartículas depositadas. La metodología de trabajo diseñada específicamente para este lote de experiencias incluye las siguientes etapas:

- Debido a que el análisis de vídeo del proceso de filtrado (obstrucción) no fue posible, se escogieron ciertos fotogramas para trabajar con ellos. Estos se eligieron de modo que hubiera la misma cantidad de tiempo entre ellos. Así se tomó un minuto como tiempo. Este proceso se realizó con el software Virtual Dub;

- Las imágenes así obtenidas se importaron al programa Mathcad. Los pasos de procesamiento de imágenes son descritos a continuación:

- Las imágenes se insertaron en el programa utilizando el lector de imágenes READ_IMAGE;
- El histograma de la imagen se creó con los siguientes pasos (código de trabajo de Mathcad):

```
H := inhist (A, 256)
k := 0 ... rows(H)-1
k_rangek := k
HKk := Hk
```

donde:

A representa el archivo analizado respectivamente la imagen;

H - la nueva conversión de archivo usando la función inhist que crea el histograma, usando la gama completa de colores, respectivamente 256 (Figura 4.23.b);

k - representa una nueva función para transformar los archivos A y H en archivos de matriz;

HK - La forma final del archivo bajo análisis.

Como ejemplo se muestra un histograma empleando dos programas informáticos diferentes (Figura 4.23).

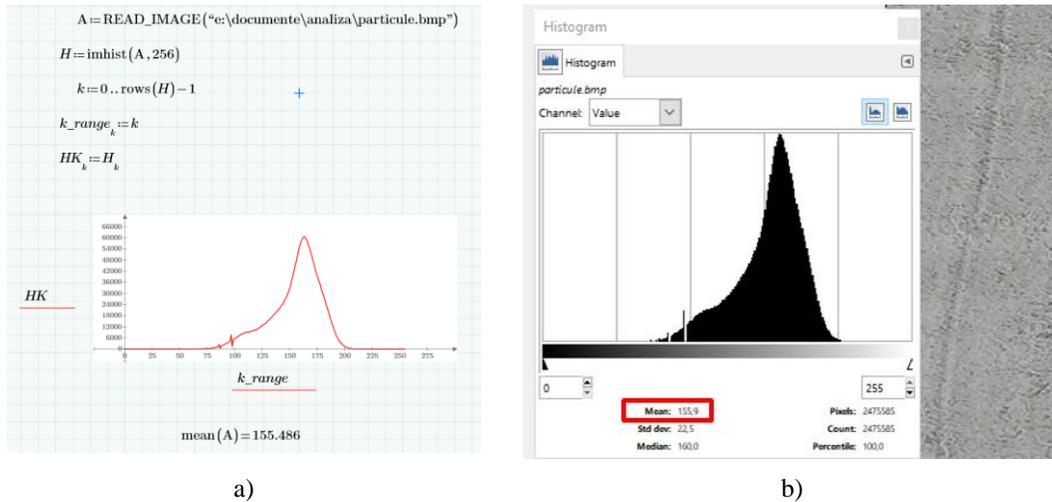


Fig. 4.23. Representación del histograma:
a) por el programa Mathcad; b) por el programa GIMP.

Del análisis de las imágenes en la Figura 4.23 se puede desprender que no hay diferencia entre los dos métodos y que se puede determinar el valor promedio, que es 155.9 (marcado con rojo) en el programa GIMP, en el programa Mathcad con la ayuda de la función **mean**. Luego, todo el procesamiento de imágenes de ensuciamiento de la membrana se puede hacer con Mathcad y la función **mean**, sin errores.

4.3. Equipos de laboratorio empleados

4.3.1. El destilador modelo GFL 2001-2

El destilador GFL 2001 está destinado a la producción de agua destilada requerida en el laboratorio.

4.3.2. pH-metro Modelo WTW: ProfiLine 3210

Este equipo se usó para determinar el pH del agua.

4.3.3. El medidor de conductividad ProfiLineCond 3210 WTW

La conductividad eléctrica del agua se denota por γ y se expresa en $\mu\text{S} / \text{cm}$ (microSimens / cm) y está estrechamente relacionada con la cantidad de sales disueltas en el agua.

4.3.4. Sonda multiparamétrica WTW InoLabMulti 9420

La sonda WTW InoLabMulti 9420 es un dispositivo para aplicaciones de laboratorio avanzadas que permite la medición simultánea de varios parámetros tales como: pH y conductividad [111].

4.3.5. Turbidímetro WTW TURB 430

El turbidímetro WTW TURB 430 es un instrumento de precisión que se utiliza para determinar la turbidez en: aguas superficiales, aguas residuales y aguas subterráneas, y proporciona datos precisos para valores bajos de turbidez.

4.3.6. Balanza analítica Kern ABJ 220-4NM

Balanza analítica Kern ABS 220-4N tiene un tiempo de estabilización corto y se usa para pesar contaminantes como peptona o AH que se usan para experimentos relacionados [147].

4.3.7. Espectrofluorímetro FP-8300

El espectrofluorímetro JASCO FP-8300 es un espectrofluorímetro avanzado que está equipado con aproximadamente 50 tipos de soportes de muestras para facilitar el trabajo de investigación.

4.3.8. Analizador TOC-L de Shimadzu

El Analizador de Carbono Orgánico Total (Analizador de Carbono Orgánico Total) para Analizador de Carbono Total / Total Orgánico (proteínas, azúcares, grasas, alcoholes, etc.) es la solución perfecta para carbón y / o nitrógeno en muestras de diferentes fuentes naturales, doméstico o industrial [155].

4.3.9. Intercambiador de calor (modelos: JULABO FL601, UT 12/620)

En los experimentos bajo este proyecto, el intercambiador de calor se usó para mantener una temperatura constante en el contenedor de agua.

4.3.10. Cámara digital Nikon D5200

La cámara digital Nikon D5200 con lente Nikon D5200 puede tomar películas en Full HD.

4.4. Software utilizado para el procesamiento de datos

4.4.1. Software Spectra Manager

El software Spectra Manager II contiene los programas necesarios para la grabación de espectros de excitación y emisión, mediciones cinéticas básicas, mediciones cuantitativas y mediciones de longitud de onda fija [105].

4.4.2. Software OriginPro

El software OriginPro (Figura 4.36) se utiliza para obtener los gráficos lo más profesional posible, teniendo en cuenta la gran cantidad de valores obtenidos de la investigación experimental.

4.4.3. El software GIMP

GIMP es un programa multiplataforma para editar imágenes (o gráficos) de trama (o mapa de bits).

4.4.4. Programa TableCurve 3D

TableCurve 3D (Figura 4.38) es un paquete de software que permite la automatización del proceso de construcción de la superficie en una sola etapa de procesamiento donde coincide y clasifica aproximadamente 36,000 de las más de 450 millones de ecuaciones integradas que se encuentran comúnmente, permitiendo que los usuarios encuentren el modelo ideal para sus datos en 3D [138].

4.4.5. Software EdrawMindMap

EdrawMindMap es una aplicación gratuita que puede crear diagramas y diagramas de bloques rápida y fácilmente [92].

4.5. Conclusiones sobre el diseño y la realización de la base de investigación técnica

- Se diseñaron diferentes lotes experimentales para el diseño de los experimentos caracterizados por diferentes ecuaciones, a saber: ecuación polifactorial, ecuación trifactorial y ecuación bifactorial
- Las membranas utilizadas en los experimentos se eligieron siguiendo el objetivo principal de la investigación para contribuir a la mejora de los procesos y técnicas de tratamiento del agua mediante el estudio y la caracterización del funcionamiento de dos tipos de membranas de filtración: cerámica de nanofiltración (NF) y polimérica de ósmosis inversa (OI) y el análisis y comparación de los principales parámetros que influyen en el funcionamiento de estas membranas en diferentes condiciones de trabajo;
- Debido a que el fabricante de la membrana no proporcionó el valor de la sección transversal, fue preciso realizar una serie de cálculos para obtener el valor de la sección, para poder determinar la velocidad tangencial (CFV);
- La elección de los agentes ensuciantes se llevó a cabo de acuerdo con la literatura científica, ya que las sustancias húmicas simulan materia orgánica en agua, y la peptona es un derivado proteico formado por hidrólisis parcial de proteínas en condiciones ácidas por enzimas en péptidos cortos y aminoácidos
- En el Laboratorio del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz, España, se llevaron a cabo los experimentos con membranas cerámicas de NF. La membrana cerámica de NF modificada (MCNFM) es un prototipo que ha sido modificado en su superficie activa utilizando reactivos de Grignard (GR). Este modelo fue desarrollado bajo el Séptimo Proyecto Marco Europeo (Grant No. : 180909);

- La planta del laboratorio equipado con la membrana polimérica para el estudio del proceso de ósmosis inversa (OI), que también incluye la célula de flujo para el estudio de membranas planas, fue diseñado y desarrollado en el Laboratorio de Equipos de Protección Ambiental del Departamento de Ingeniería Ambiental de la Universidad "Vasile Alecsandri" de Bacau, Rumania.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

Como se ha mencionado anteriormente para caracterizar el rendimiento de las distintas membranas bajo diferentes condiciones de operación y poder comparar los resultados entre ellos, se realizaron tres lotes experimentales, caracterizados por las ecuaciones presentadas en el Capítulo 4.

En el caso del primer lote experimental se han desarrollado seis series de experiencias:

1. Los siguientes pasos fueron realizados durante la primera serie de las experiencias:
 - El tanque para el sistema MCNF se llenó con 50 l de agua de la red, a una temperatura constante de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
 - Se utilizaron diferentes presiones, a saber, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 bares y una velocidad tangencial de 1,5 m/s
 - Se midieron los caudales de permeado y de concentrado.
 - Para cada presión se realizaron las determinaciones previstas cada 20 minutos.
 - Después de los muestreos, se analizó la conductividad del agua tanto para la muestra de alimentación como para la muestra de permeado y para cada presión
 - La tasa de rechazo R (%) se calculó con la relación:

$$R = \left(\frac{X_a - X_e}{X_a} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (5.1)$$

donde:

X_a la concentración de entrada (alimentación);
 X_e la concentración de salida (permeado).

- El flujo también se calculó de la siguiente manera:

$$F_p = \frac{Q_p}{A} \quad (\text{l/m}^2 \times \text{h}) \quad (5.2)$$

donde:

Q_p es el caudal de permeado (l/h);
 A es la superficie activa de la membrana (m^2).

2. Para la segunda serie de experiencias se usaron 50 l de agua de la red, a una temperatura constante de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, que posteriormente se contaminó con 100 mg/l de peptona. El experimento consistió en estudiar el flujo de la membrana con ese agua utilizando presiones crecientes: a saber, 5, 7, 9 y 11 bares:
 - Se recogieron muestras de agua de caudal de permeado y de concentrado para cada presión cada 20 minutos.
 - La conductividad y la turbidez de cada muestra de alimentación y permeado se analizaron para cada presión. Asimismo se pudo establecer el grado de rechazo para la conductividad (%) y el grado de rechazo para la turbidez aplicando la ecuación (5.1). El flujo se calculó con la relación (5.2).
3. En la tercera serie de experimentos, se emplearon 50 litros de agua de la red y una cantidad de 100 mg/l de peptona, a una temperatura constante de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, con una presión constante de 7 bar. Este lote de ensayos fue diseñado para analizar el flujo de la membrana mediante la aplicación de tres valores de velocidad tangencial diferentes: 0.5 - 1.0 - 1.5 m/s para las membranas cerámicas de NF y 0,027 - 0,039 - 0,055 m/s para la membrana polimérica de OI, que se calcularon con la relación (4.4):
 - Los caudales de alimentación y de permeado se recogieron para cada velocidad tangencial cada 20 minutos.
 - Se analizaron los valores de conductividad y turbidez para las corrientes de alimentación y

- permeado.
- Se determinaron tanto el grado de rechazo de conductividad como de turbidez con las relaciones anteriormente expuestas.
4. En la cuarta serie de experimentos se realizaron mediciones con 50 l de agua de la red y varias cantidades de ácido húmico, respectivamente, 10, 25, 50, 75 y 100 mg/l.
 - Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una presión constante de 7 bares y un pH de 7,0.
 - Los caudales de permeado y de concentrado se midieron cada 20 minutos.
 - Se analizaron en las corrientes de alimentación y permeado los valores de conductividad, turbidez y absorbancia (para MCNF y MCNFM) para cada concentración de AH.
 5. Para la quinta serie de experimentos, se usaron 50 litros de agua de la red y 10 mg/l de ácidos húmicos a diferentes valores de pH (6, 7, 8 y 9):
 - Las determinaciones se llevaron a cabo a una temperatura constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una presión también constante de 7 bares.
 - Se analizaron los caudales del permeado y del concentrado para cada pH cada 20 minutos.
 - Se analizaron los valores de conductividad, turbidez, color y absorbancia para la alimentación y permeado para los diferentes valores de pH de la solución de alimentación.
 - Los valores de rechazo de conductividad, turbidez, absorbancia y color (para MCNF y para MCNFM) se calcularon con la relación (5.1), y el flujo con la relación (5.2).
 6. Para la sexta serie de experiencias se usaron diferentes concentraciones de Calcio (1, 2, 3, 4 mmol/l) en 50 litros de agua de la red a la que se le añadió 10 mg/l de ácidos húmicos:
 - Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una presión constante de 7 bar y un pH controlado de 7,0.
 - Se calcularon los valores de caudal de permeado y concentrado para cada cantidad de Ca cada 20 minutos.
 - Se analizaron los valores de conductividad, turbidez, color y absorbancia (para MCNF y MCNFM) para cada muestra de alimentación y permeado, para cada concentración de Ca.
 - Se calcularon los valores de rechazo para la conductividad, la turbidez, la absorbancia y el color (para MCNF y MCNFM) con las relaciones anteriormente expuestas.

5.1. Estudios de caracterización de la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂)

5.1.1. Pruebas de permeabilidad

La Figura 5.1 muestra la variación del caudal de permeado y los parámetros de la caudal de rechazo en función de la variación de la presión de entrada del líquido en la planta equipada con MCNF. El análisis de esta representación gráfica muestra que con el aumento de la presión, el valor del caudal de permeado aumenta y el aumento es lineal y con una pequeña pendiente.

La figura 5.2. muestra la variación del flujo respecto de la presión.

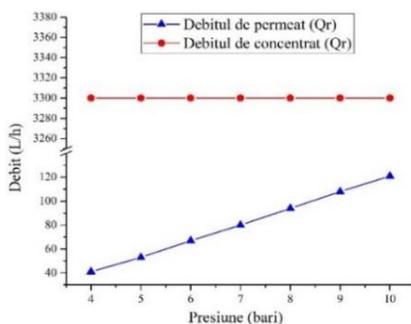


Fig. 5.1. Variación de los caudales obtenidos del proceso de filtración de agua con MCNF TiO₂, en función de la presión.

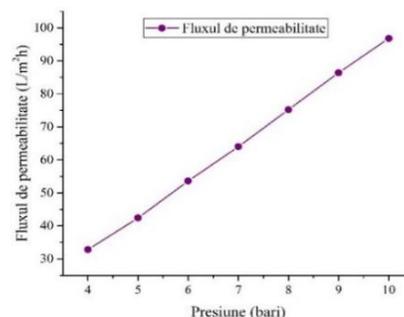


Fig. 5.2. Variación del flujo de agua con MCNF TiO₂, con la presión.

Analizando la tabla en el que se muestra la variación de la conductividad frente a la variación de presión se puede establecer lo siguiente (Figura 5.3):

- Se observa una ligera caída de la conductividad con el aumento de la presión, debido al aumento de caudal de permeado: de 520 $\mu\text{S/cm}$ correspondiente a una presión de 4 bar a 492 $\mu\text{S/cm}$ para una presión de 10 bares.
- En la gráfica (5.1) quedan recogidos los valores de conductividad de alimentación y permeado y el rechazo en función de la presión. Se observa como aumenta en función de esta.

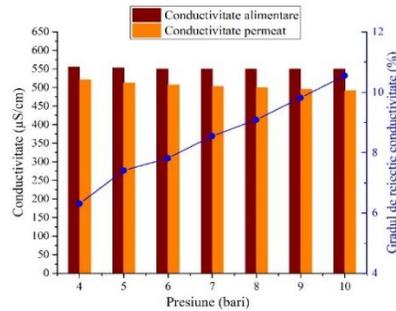


Fig. 5.3. Variación de la conductividad del agua y grado de rechazo de la conductividad en respuesta a la variación de presión para MCNF TiO_2 .

5.1.2. Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO_2) y con una solución de peptona de 100 mg/l.

La figura 5.4 muestra la evolución del caudal de permeado (Q_p) y del caudal de rechazo (Q_r) en función de la presión con 100 mg/l de peptona. Se observa que el caudal de permeado aumenta gradualmente pasando de 60 a 120 l/h cuando la presión sube de 5 bares a 11 bares. De igual manera la permeabilidad aumenta con el incremento de la presión.

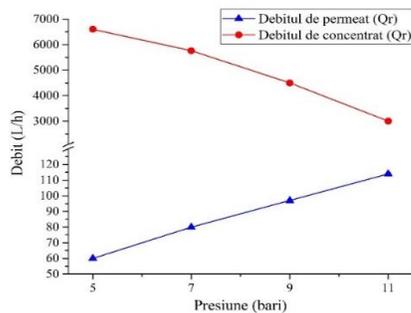


Fig. 5.4. Evolución de los caudales de Q_p y Q_r con la solución de peptona (100 mg/l) para MCNF TiO_2 , en función de la presión.

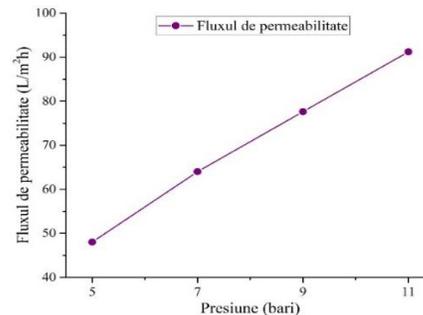


Fig. 5.5. Variación de la permeabilidad con la solución de peptona (100 mg/l) para la membrana MCNF TiO_2 .

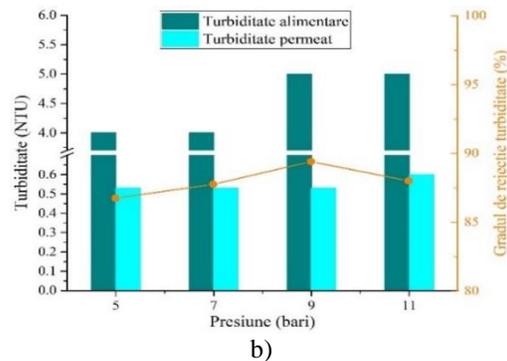
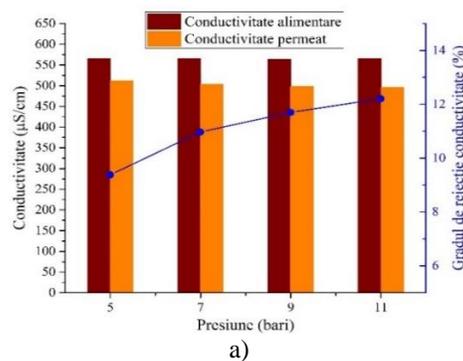


Fig. 5.6. Evolución del rechazo de la membrana MCNF TiO_2 , con la solución de peptona (100 mg/l), a diferentes valores de presión: a) para la conductividad; b) para la turbidez.

La conductividad del permeado disminuye ligeramente como es de esperar con la variación de presión, Figura 5.6.a). Como resultado del proceso de filtración, la conductividad del permeado varía, y disminuye desde 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$, correspondiente a la presión de 5 bar a 496 $\mu\text{S}/\text{cm}$ correspondiente a la presión de 11 bar. Esto supone que el rechazo pasas de 9.38% a 12.21%.

Con respecto a la turbidez (Figura 5.6.b) se observa que existe un ligero aumento del rechazo de la turbidez al aumentar la presión como consecuencia del aumento de permeado. Se alcanzan valores de rechazo de hasta el 89.4% (para 9 bar).

5.1.3. Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO_2), con la solución de 100 mg/l de peptona.

La figura 5.7 muestra el efecto de la CFV sobre los caudales de permeado y rechazo al aumentar aquella. Se observa que Q_p experimenta un aumento gradual, aumentando de 64 l/h a 68 l/h que se debe al efecto del aumento de la turbulencia sobre la superficie de la membrana que promueve el arrastre de los coloides depositados y produce un efecto de limpieza sobre la membrana. Del análisis del flujo se observa exactamente el mismo comportamiento. (Figura 5.8).

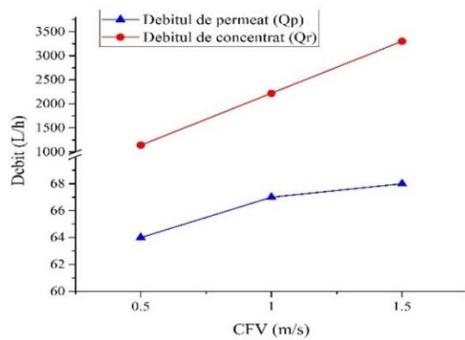


Fig. 5.7. Variación de caudal en función del CFV, para MCNF TiO_2 .

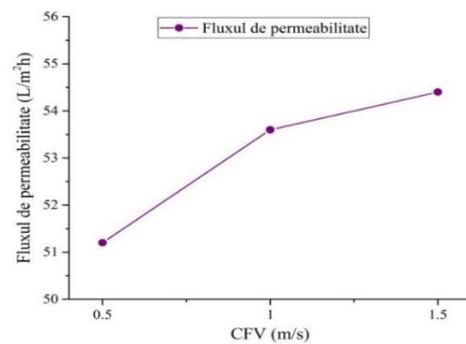


Fig. 5.8. Variación de la permeabilidad en función de la CFV, para MCNF TiO_2 .

La Figura 5.9 muestra el variación de la conductividad, tanto para la alimentación como para el permeado, así como el grado de rechazo. La conductivida del permeado disminuye ligeramente dado que esta membrana no está diselanada para eliminar iones monovalentes. Se observa que el valor de conductividad en la muestra de permeado cae ligeramente desde 528 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 0.5 m/s) al valor de 518 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 1.0 m/s) hasta al valor de 514 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 1.5 m/s). También se observa que el grado de rechazo de conductividad, calculado según el CFV aplicado, tiene una tendencia creciente, siendo el valor más alto a una velocidad tangencial de 1,5 m/s, respectivamente 10.45%.

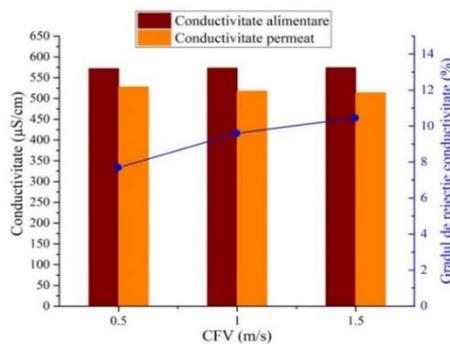


Fig. 5.9. Variación del rechazo para MCNF TiO_2 , en función de la CFV.

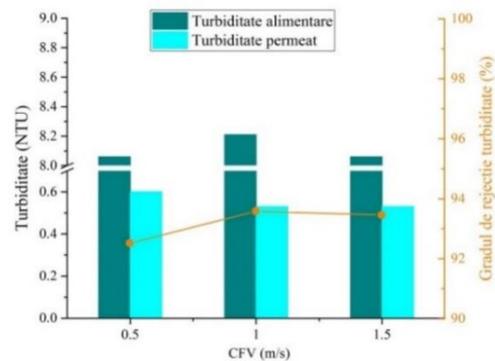


Fig. 5.10. Evolución de la turbidez para MCNF TiO_2 , en función de la CFV.

La figura 5.10 muestra la variación de turbidez para la muestra de alimentación y permeado de acuerdo con la velocidad tangencial aplicada. La turbidez del permeado también ha variado ligeramente de 0,6 a 0,53 UNT. La razón es el aumento de la turbulencia sobre la superficie de la membrana que retira los coloides depositados.

5.1.4. Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO₂)

La figura 5.11 muestra la variación del caudal del permeado (Qp) en función de la concentración de ácido húmico (AH). Se observa que el caudal de permeado (Qp) cae aproximadamente 2 l/h con cada incremento en la cantidad de AH. Se produce un ligero ensuciamiento sobre las membranas al depositarse las moléculas de AH sobre estas. La Figura 5.12 muestra la variación de la permeabilidad con la concentración de AH; disminuye al aumentar esta al depositarse las moléculas sobre los poros de la membrana.

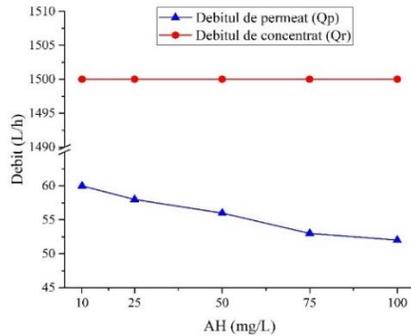


Fig. 5.11. Evolución de los caudales Qp y Qr con diferentes concentraciones de ácido húmico.

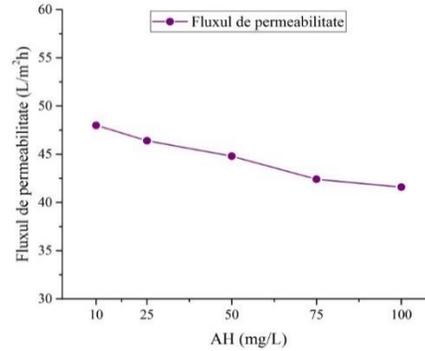


Fig. 5.12. Variación del flujo con diferentes concentraciones de ácido húmico

La Figura 5.15 muestra las medidas de absorbancia (UVA) de las muestras de agua de alimentación y de permeado, en función de la cantidad de AH añadida. Hay una relación importante con el contenido de AH. Se observa que al aumentar la cantidad de AH en la alimentación pasas más AH a través de la membrana.

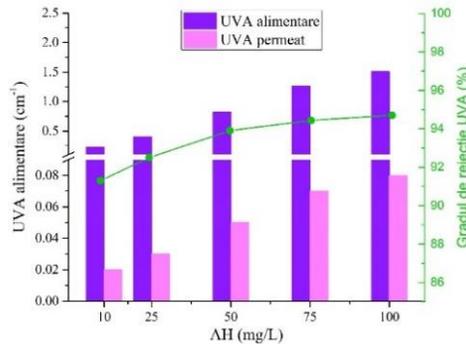


Fig. 5.15. Evolución de la absorbancia con diferentes concentraciones de ácido húmico.

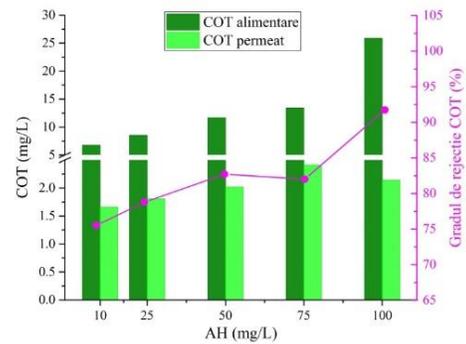


Fig. 5.16. Evolución del COT con diferentes concentraciones de ácido húmico

La variación del COT en el agua de alimentación y el permeado, posee la misma tendencia que la absorbancia y se muestra en la Figura 5.16. Con respecto al valor de COT en la alimentación, aumenta de 6,7 mg C/l, que corresponde a 10 mg/l AH, hasta un valor de 25,8 mg C/l para una cantidad de AH de 100 mg/l. No se puede decir lo mismo sobre el valor de este parámetro obtenido en el permeado. El grado de rechazo de COT (Figura 5.16) varía de 75.53%, lo que corresponde a una cantidad 10 mg AH/l en agua, a un valor de 91,73% correspondiente a 100 mg/l AH.

5.1.5. Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l)

En la Figura 5.17, se recoge la variación del caudal de permeado y caudal del concentrado según la variación de pH del agua contaminada con 10 mg/l AH, se observa que el flujo de permeado cae gradualmente desde el valor de 67 l/h para un pH de 6 a 62 l/h para un pH de 9. La figura 5.18 muestra la variación del flujo de permeabilidad al pH, donde se observa que varía inversamente con pH creciente (desde 53,60 l/m²h al valor de 49,60 l/m²h).

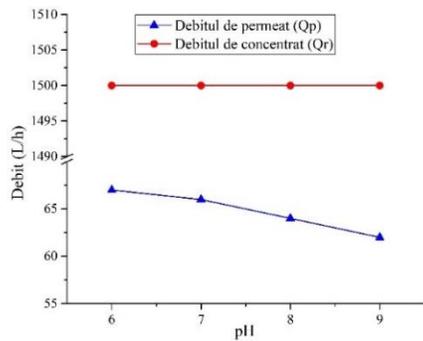


Fig. 5.17. Evolución de los caudales Qp y Qr en función del pH.

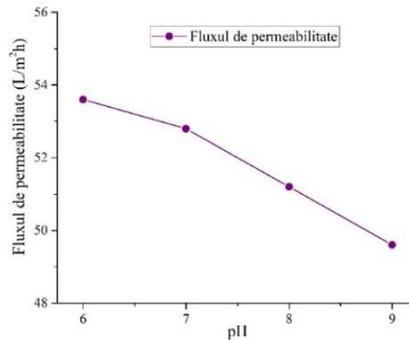


Fig. 5.18. Variación del flujo en función del pH.

Con respecto a la variación de La absorbancia que se muestra en la Figura 5.22, se puede observar que el varía con la variación de pH, es decir, disminuye de $0,16 \text{ cm}^{-1}$, lo que corresponde a un pH de 6, al valor de $0,124 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a un pH de 9. En el caso del permeado, se observa que estos tienen un valor constante independientemente del valor de pH del permeado. En el caso del rechazo, se encuentra que disminuye al aumentar el pH del 86.25% al 78.23%. Del análisis de la variación del parámetro COT, correspondiente a la mezcla de alimentación, en relación al cambio de pH (Figura 5.23) se observa que tiene una variación sinusoidal, el valor de este parámetro disminuye de 5.323 mg/l a 4.173 mg/l, luego suba a 4,428 mg/l, finalmente cayendo a 4,233 mg/l. No se puede decir lo mismo sobre la variación de este parámetro obtenido en el análisis de permeado. Inicialmente, se obtuvo un valor de 2.05 mg/l para el valor de pH de 7, luego COT disminuyó a 1.59 mg/l, lo que resulta en un aumento constante de 0.39 mg/l para los otros dos forúnculos del pH. Grado de rechazo para COT ha disminuido de 61.41% hasta 44,51% con aumento de pH.

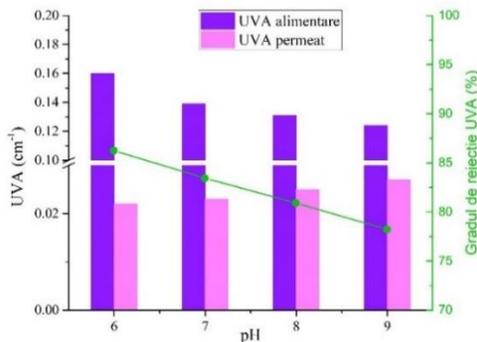


Fig. 5.22. Evolución de la absorbancia en función del pH.

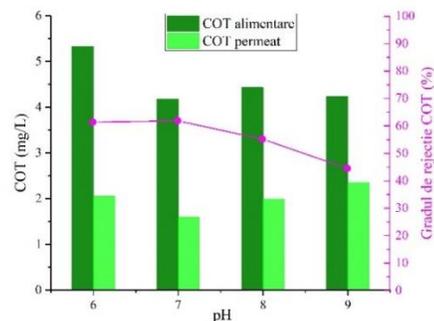


Fig. 5.23. Evolución de la absorbancia en función del pH.

5.1.6. Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l)

La figura 5.24 muestra la variación del caudal de permeado (Qp) y variación del caudal de concentrado (Qr) dependiendo de la concentración de Ca (1, 2, 3, 4 mmol/l) de la mezcla de agua potable y ácido húmico (AH 10 mg/l). El análisis gráfico muestra que los valores de Qp están disminuyendo, desde 62 l/h al valor de 59 l/h correspondiente a la cantidad de Ca. En comparación con el parámetro Qp, Qr tiene un valor constante de 1.500 l/h, independientemente de la variación en la cantidad de calcio agregado al agua de alimentación.

La Figura 5.25 muestra la variación del flujo de permeabilidad con respecto a la concentración de calcio, donde se encuentra que el parámetro objetivo tiene el mismo valor para 1 mmol/l Ca y 2 mmol/l Ca, respectivamente 49.6 l/m²h. En una cantidad de 3 y 4 mmol/l Ca, el flujo de permeabilidad muestra una disminución gradual a 47.2 l/m² h.

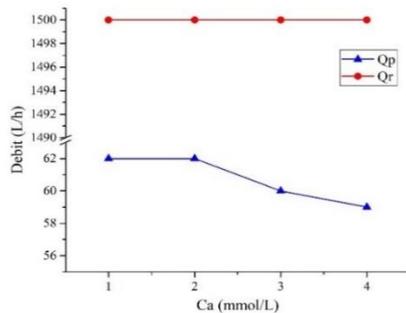


Fig. 5.24. Evolución de los caudales en función de la concentración de Calcio.

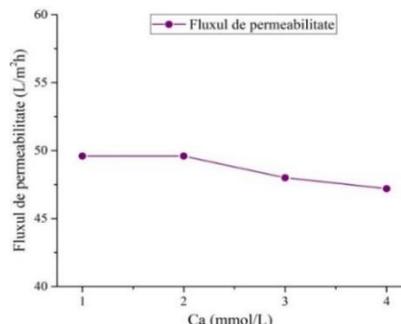


Fig. 5.25. Evolución del flujo en función de la concentración de Calcio.

Analizando el gráfico que muestra el análisis ultravioleta (UVA) en relación con la variación en la cantidad de Ca (Figura 5.29), se puede decir que en el caso del suministro de agua de muestra el valor de UVA para las dos primeras cantidades de Ca es el mismo, de 0.17 cm^{-1} , para la cantidad de 3 mmol/l de Ca el valor de UVA aumenta a 0.2 cm^{-1} , resultando finalmente en 4 mmol/l de Ca ser 0.16 cm^{-1} . En el caso de la muestra de permeado, el valor UVA es igual a 0.02 cm^{-1} excepto por el valor correspondiente a la cantidad de 3 mmol/l Ca donde se obtuvo un valor de 0.03 cm^{-1} . En el mismo gráfico se representa la variación del grado de rechazo de UVA según la cantidad de Ca, donde se observa que los valores obtenidos se encuentran dentro del rango (85,35 - 87,65)%.

Del análisis de representación gráfica de la Figura 5.30, donde se presenta la variación del parámetro COT en el agua de suministro y el permeado, dependiendo de la cantidad de Ca añadida al agua contaminada, se encontró que la variación del parámetro COT en el agua de suministro no está relacionada con la variación en la cantidad de Ca introducido en el líquido sometido a la operación de filtración.

Este parámetro aumenta desde 6,66 mg/l correspondiente a 1 mmol/l de Ca a 6.79 mg/l para 2 mmol/l de Ca, luego el valor de este parámetro disminuye para las otras 2 variaciones de la cantidad de Ca para 3 mmol/l y 4 mmol/l, respectivamente a 5,56 mg/l y 5,51 mg/l. Los valores del parámetro COT obtenidos del análisis de permeado para las primeras tres cantidades de Ca están dentro de un rango de variación pequeña, respectivamente 1,503 mg/l, 1,564 mg/l y 1,641 mg/l. Para la cantidad de Ca de 4 mmol/l, se obtuvo el valor de 2.113 mg/l. En cuanto a la variación del grado de rechazo para COT, muestra una tendencia decreciente, inicialmente con pequeñas diferencias en los valores, respectivamente para 1 mmol/l de Ca 77.45% fue obtenido y 2 mmol/l Ca fue obtenido 76.97%. La diferencia en los valores aumentó con el aumento de Ca respectivamente para 3 mmol/l, se obtuvo 70.5% y finalmente para 4 mmol/l se obtuvo 61.37%.

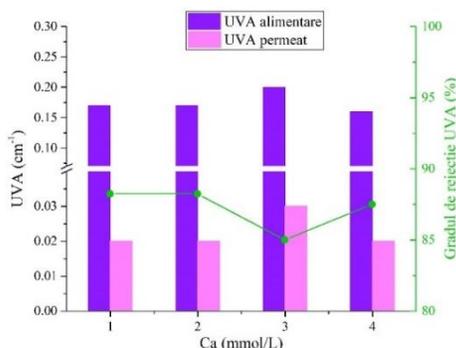


Fig. 5.29. Evolución de la absorbancia en función de la concentración de Calcio.

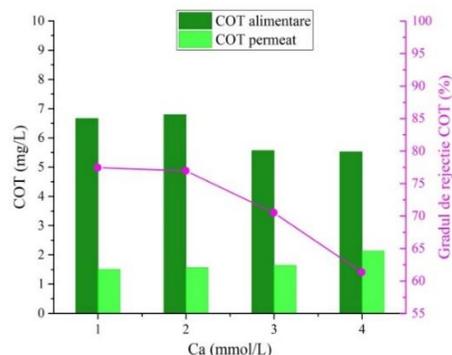


Fig. 5.30. Evolución de la concentración de COT en función de la concentración de Calcio.

5.2. Estudios de caracterización de la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio, modificada (MCNFM TiO₂)

5.2.1. Ensayos de permeabilidad

La figura 5.31 muestra la variación del caudal de permeado y concentrado de acuerdo con la variación de la presión de entrada en la planta MCNFM TiO₂. El análisis de esta representación gráfica muestra que al aumentar la presión, la velocidad de flujo del permeado (Qp) aumenta y el aumento es lineal desde el valor de 50 L / h hasta 146

L / h. De la representación gráfica de la concentración del flujo de concentrado (Q_r) se encuentra que permanece constante a 3.360 L / h cuando se aplica una presión de 4 a 7 bar y disminuye para un rango de presión de 7 a 10 bar con 60 L / h del valor anterior.

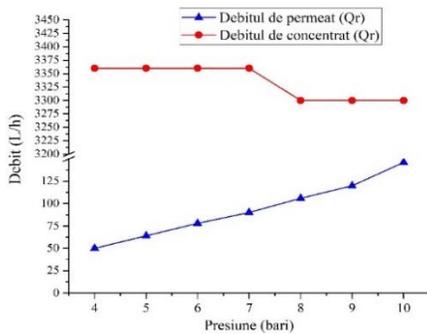


Fig. 5.31. Evolución de los caudales de rechazo y permeado en función de la presión.

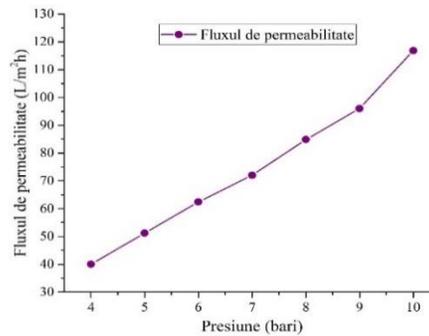


Fig. 5.32. Evolución del flujo en función de la presión.

Las membranas cerámicas son reconocidas por su alta permeabilidad debido a su naturaleza hidrófila y porosa [173]. En el caso de la membrana utilizada en este conjunto de determinaciones experimentales, se encuentra que el flujo de permeabilidad aumenta significativamente de 40 l / m²h al valor de 96 l / m²h, valores obtenidos para 4 - 9 bar, siendo el aumento de aproximadamente 10 l/m²h por cada incremento en la presión. Para el valor final de la presión, se obtuvo un incremento de 20.8 l / m²h del flujo de permeabilidad en relación con el valor anterior (Figura 5.32).

Al analizar el gráfico que muestra la variación de la conductividad en relación con la variación de la presión (Figura 5.33) se puede decir que:

- Independientemente del valor de la presión del fluido utilizado en estas determinaciones experimentales, el valor del parámetro de conductividad correspondiente al entorno de entrada tiene aproximadamente el mismo valor, las variaciones son muy pequeñas y están entre 615 y 619 $\mu\text{S} / \text{cm}$;
- No puede decirse lo mismo para el mismo parámetro analizado para permeado, donde se encuentra que es del valor de 582 $\mu\text{S} / \text{cm}$, que corresponde a una presión de 4 bar, al valor de 556 $\mu\text{S} / \text{cm}$ correspondiente a una presión de 10 bar.
- Al igual que con la membrana comercial de MCNF TiO_2 y MCNFM TiO_2 modificada, para la tasa de rechazo la diferencia porcentual entre las dos conductividades se calculó (permeado) por medio de la ecuación matemática (5.1), y se ha observado que este peso aumenta gradualmente al aumentar el valor de la presión de suministro del 5,37% al 9,89%.

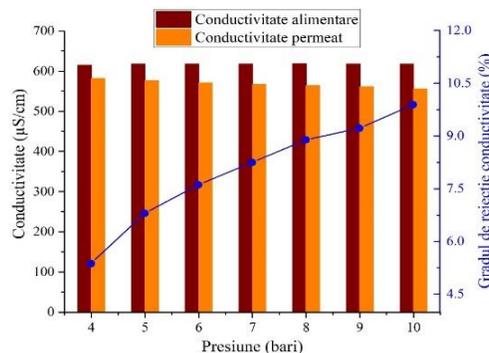


Fig. 5.33 Evolución de la conductividad y rechazo en función de la presión.

5.2.2. Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO_2) y con una solución de peptona de 100 mg/l.

Las aguas que contienen MON son un problema real para los sistemas de membrana. Este tipo de sustancia está bastante presente y, por lo tanto, es importante comprender el comportamiento de las nuevas membranas desarrolladas para resolver o reducir este problema. Por lo tanto, se usó una solución de 100 mg/l de peptona en este

experimento. Esta cantidad de peptona se considera lo suficientemente grande como para producir una obstrucción severa en cualquier tipo de membrana polimérica y se ha utilizado con éxito en estudios previos de los autores (García-Vaquero y López-Ramírez, 2011).

La Figura 5.35 muestra la variación del flujo de permeado (Q_p) y la variación de la concentración del concentrado (Q_r) en relación con la presión de entrada y luego del análisis de la representación gráfica se observa que Q_p varía directamente con la variación de presión, el valor inicial de este parámetro siendo 70 l/h a una presión de 5 bar, alcanzando un valor de 11 bar para duplicar el valor de Q_p para obtener un valor de 157 l/h.

Lo mismo no puede decirse en el caso de Q_r que varía inversamente con la variación de la presión utilizada en las determinaciones experimentales, respectivamente a la presión de 5 bar Q_r tiene el valor de 6.600 l/h ya que es la mitad del valor de la presión de 11 bar en el valor de 3000 l/h.

Del análisis de la variación de flujo de permeabilidad en relación a la variación de la presión de entrada (Figura 5.35) se encuentra que tiene un incremento lineal y estrechamente relacionado con el valor del parámetro Q_p , ya que también se calcula que este valor calculado aumenta su valor aproximadamente tres veces, desde 56 l/m²h hasta 125.6 l/m²h (para presiones de 5 bar a 11 bar).

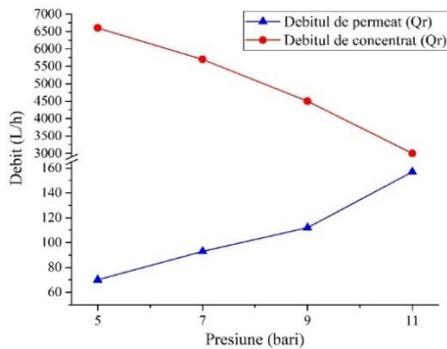


Fig. 5.34. Evolución de los caudales en función de la presión.

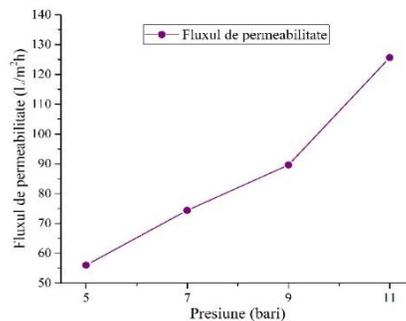
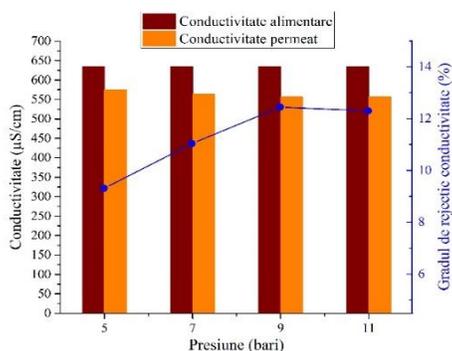
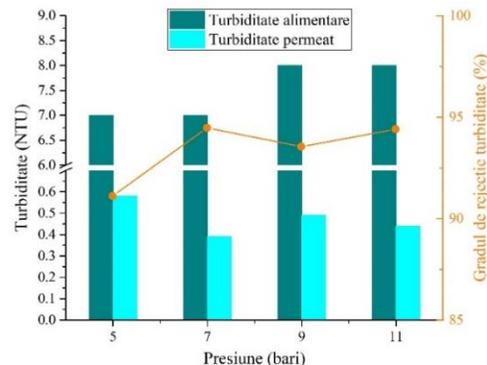


Fig. 5.35. Evolución del flujo en función de la presión.

En estas determinaciones experimentales se analizaron una serie de parámetros como la conductividad y la turbidez para la filtración de la membrana de alimentación y el permeado (Figura 5.36 y Figura 5.37).



a)



b)

Fig. 5.36. Evolución de los valores de conductividad y turbidez y rechazos respectivos en función de la presión.

En el caso de la conductividad, se observa que a la mezcla introducida en el proceso de filtración el valor obtenido es aproximadamente igual a 634 $\mu\text{S/cm}$, mientras que el valor del mismo parámetro analizado permeado cae desde 575 $\mu\text{S/cm}$, correspondiente a la presión de 5 bar, de 556 $\mu\text{S/cm}$ correspondiente a una presión de 11 bar. En el caso del grado de rechazo de la conductividad, se encuentra que aumenta con el aumento de la presión de 9,31%, correspondiente a la presión de 5 bar, al valor de 12,3% a una presión de 11 bar (Figura 5.36).

En el caso de la variación del parámetro de turbidez (Figura 5.36), se observa que para los primeros 5 bar y 7 bar, respectivamente, la turbidez de la mezcla de alimentación de la planta de filtración es de 7 NTU y para los

siguientes valores de presión de 9, respectivamente 11 bar, el valor de este parámetro aumenta en 1 NTU con respecto al valor anterior. Después del análisis de permeado, se encuentra que el valor de turbidez varía de la siguiente manera:

- Para la presión de 5 bar, se obtuvo una turbidez de 0,58 NTU;
- Para la presión de 7 bar, se obtuvo una turbidez de 0,39 NTU;
- A la presión de 9 bar, la turbidez es 0,49 NTU;
- Para el último valor de presión, el 11 bar, se obtuvo una turbidez de 0,44 NTU.

Como en el caso de MCNF TiO₂ comercial y para membrana MCNFM TiO₂, la diferencia porcentual entre los dos valores de turbiedad se determinó utilizando la relación (5.1), a partir de la cual se encontró que un alto valor de la tasa de rechazo para el parámetro de turbidez es obtenidos a una presión de 11 bar y 94.5% respectivamente, y el valor más bajo es 91.71% correspondiente a la presión de 5 bar.

5.2.3. Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂), con la solución de 100 mg/l de peptona.

La velocidad de flujo cruzado (CFV) es la velocidad que se mueve tangencialmente a la superficie de la membrana. Esto tiene un papel importante en la prevención de obstrucciones en los sistemas de membranas. Cuanto más alto es el CFV, mayor es el número de Reynolds. Esto significa que el régimen de flujo es más turbulento y hay menos adherencias de materia orgánica en la membrana, ya que son "barridas" en su superficie [12].

Y dentro de este conjunto de determinaciones experimentales fue visto determinación de la variación del flujo de permeado (Qp) y la variación en la concentración del concentrado (Qr) dependiendo de tres velocidades transversales diferentes (CFV) (Figura 5.37). Se puede ver que tanto Qp como Qr varían directamente proporcional con variaciones de CFV y Qp, un aumento gradual de 70 l/h a 76 l/h y aumento de Qr de 1.050 l/h a 3.240 l/h.

La figura 5.38 muestra el efecto del CFV sobre el flujo de permeabilidad en la membrana MCNFM TiO₂. La variación del flujo de permeabilidad mantuvo la misma variación que Qr y Qp, variando de 56 a 60.8 L / m² h (Figura 5.38).

El aumento en los valores de CFV conduce a flujos más altos a medida que se reduce la concentración de polarización de la membrana y, por lo tanto, disminuye la presencia de materia orgánica en los poros de la membrana, lo que permite que el agua se cruce [12].

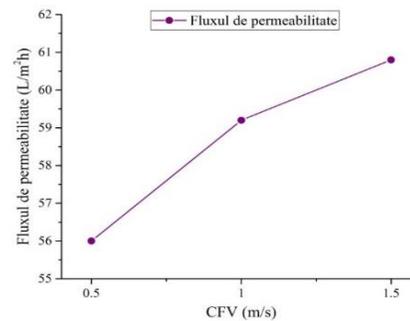
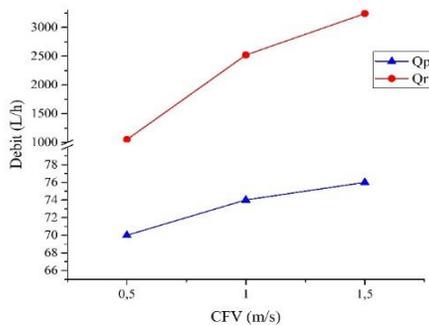


Fig. 5.37. Evolución de los caudales en función de la CFV. Fig. 5.38. Evolución del flujo de permeabilidad en función de la CFV.

La Figura 5.39 muestra la variación del grado de rechazo para el parámetro de conductividad (Figura 5.39.a) y el parámetro de turbidez (Figura 5.39.b). Las soluciones de concentrado obtenidas con esta membrana son altas a pesar del MWCO (corte de peso molecular = tamaño de poro de la membrana) y la composición concentrada de peptona [12].

Con respecto a las variaciones en los parámetros de conductividad y turbidez presentados en la figura 5.39, se puede decir que:

- La conductividad de la mezcla de entrada es la misma, por lo que se observan las mismas características para los tres valores de CFV aplicados en este conjunto de experimentos;
- Como resultado del proceso de filtración, la conductividad del permeado varía estrechamente con la variación del CFV, es decir, disminuye desde 627 $\mu\text{S} / \text{cm}$, el valor correspondiente de CFV de 0.5 m/s hasta el valor de 595 $\mu\text{S} / \text{cm}$ correspondiente al CFV 1.5 m/s;
- En el caso del grado de rechazo de la conductividad se encuentra que varía directamente proporcional con la variación del parámetro CFV;

- En el caso del parámetro de turbidez del líquido de suministro, se observa que tenía valores que oscilaban entre (6.28-6.43) NTU, y para los valores de turbidez en la salida (permeado) aumentaron directamente en proporción a los valores de CFV (0.16; 0,24; y 0,47 NTU para 0,5; 1 y 1,5 m / s CFV);
- En este caso, la diferencia porcentual entre los dos valores de turbidez se determinó utilizando la relación (5.1). Se observa que el grado de rechazo por la turbidez varía indirectamente con respecto al aumento de CFV.

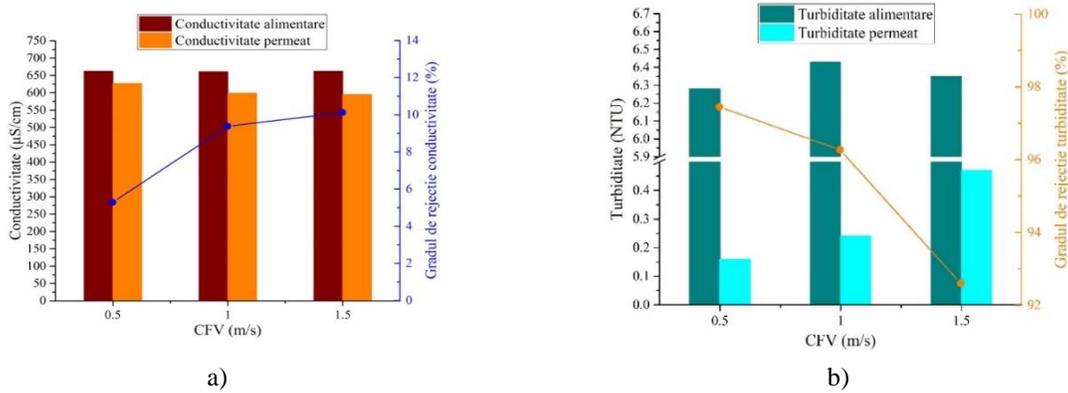


Fig. 5.39. Evolución de los valores de conductividad y turbidez y rechazos respectivos en función de la CFV.

5.2.4. Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio modificada (MCNF TiO₂).

En la figura 5.40. se muestra la variación del caudal de permeado (Qp) y el caudal del concentrado (Qr) en relación con diferentes concentraciones de ácido húmico (AH) en el agua desde la entrada a la membrana. Se puede ver que la velocidad de flujo del permeado (Qp) se incrementa en 6 l / h a 25 mg/l AH y posteriormente disminuye con cada aumento AH alcanzando 58 l / h a 100 mg/l AH. En cambio, la concentración de concentrado (Qr) permanece en el mismo valor de 1.500 l/h, independientemente de la cantidad de AH añadida durante la filtración.

La figura 5.41 muestra la variación del flujo de permeabilidad en relación con el aumento en la cantidad de ácido húmico en el agua. Tiene una variación similar a la tasa de flujo del permeado, que tiene un valor inicial de 48 l / m²h en una cantidad contaminante de 10 mg/l, aumentando a 52,80 l/m²h, una cantidad contaminante de 25 mg/l y luego disminuyendo al valor de 46.40 l / m²h en una cantidad de 100 mg/l de AH.

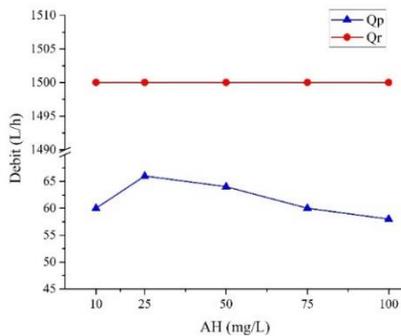


Fig. 5.40. Evolución de los caudales en función de la concentración de ácidos húmicos.

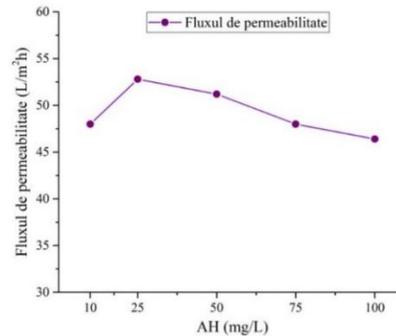


Fig. 5.41. Evolución de flujo en función de la concentración de ácidos húmicos.

Dentro de estas determinaciones experimentales (grupo cuatro) como en el caso del filtrado con MCNFM TiO₂ comercial, se analizó la variación en los parámetros de conductividad, turbidez, ultravioleta (UVA) y carbono orgánico total (COT) tanto para el agua de suministro como para el agua filtrada (permeado).

La figura 5.42 muestra la variación del parámetro de conductividad en relación con la cantidad de ácido húmico (AH) y se observa que tiene un valor promedio de $581,6^{+3,4}_{-7,6}$, y para el permeado tiene un valor promedio de $534,6^{+4,4}_{-10,6}$. El grado de rechazo de este parámetro también se determinó de acuerdo con la cantidad de ácido húmico

agregado, y se observa que este parámetro aumenta continuamente de 6.10% a un cantidad de 10 mg/l AH hasta 9.97% a una cantidad de 100 mg/l AH.

La Figura 5.43 muestra la variación del parámetro de turbidez para el suministro y el agua permeada dependiendo de la cantidad de HA progresivamente añadida. El análisis gráfico muestra que independientemente del origen de la muestra, alimento o fuente de permeado, la turbidez varía directamente con la variación en la cantidad de AH. También en este gráfico fue la variación del grado de rechazo de la turbidez y se observa que el valor máximo es 97,33% a 75 mg/l AH.

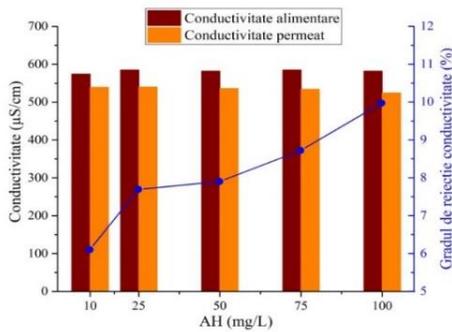


Fig. 5.42. Evolución de la conductividad en función de la concentración de ácidos húmicos.

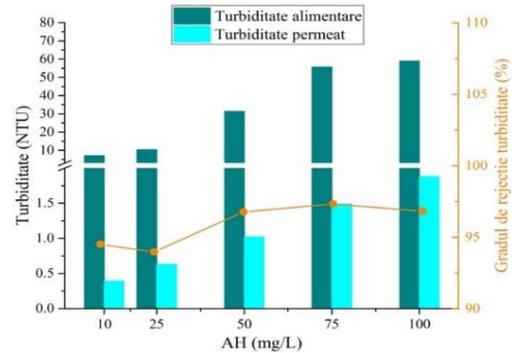


Fig. 5.43. Evolución de la turbidez en función de la concentración de ácidos húmicos.

5.2.5. Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l)

La Figura 5.46 muestra gráficamente la caudal de flujo del permeado y la caudal del concentrado al pH del agua potable contaminada con 10 mg/l AH. A partir del análisis gráfico, se observa que el caudal de permeado cae gradualmente de 78 L / h para un pH de 6 a 64 L / h para un pH de 9. Cualquiera que sea la variación de presión utilizada en este lote experimental, el mismo valor del parámetro Qr respectivamente de 1.500 L / h,.

La Figura 5.47 muestra la variación de pH del flujo de permeabilidad, donde se encuentra que tiene el mismo aliado que la variación del parámetro de flujo de permeado, con la diferencia de que los valores obtenidos son menores en promedio en 14 unidades.

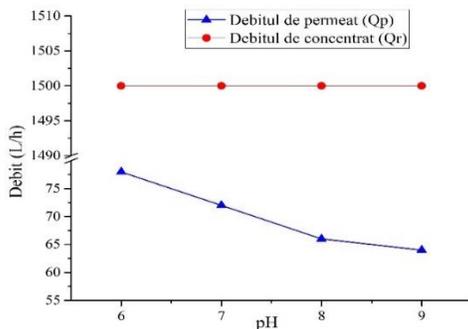


Fig. 5.46. Evolución de los caudales en función del pH.

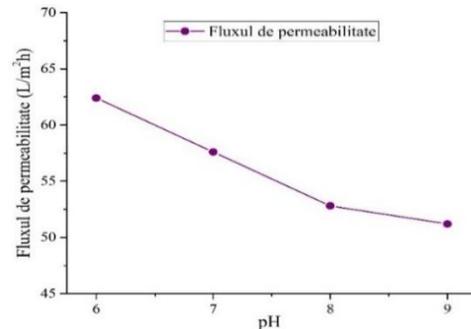


Fig. 5.47. Evolución del flujo en función del pH.

La Figura 5.49 muestra la variación del parámetro de turbidez de acuerdo con el pH de la mezcla de ácido húmico-húmico (10 mg/l) y se puede decir que:

- La turbidez de la mezcla introducida en el proceso de filtración varía inversamente con la variación del pH;
- En caso de variación de la turbidez de la permeabilidad, se observa que para el primer valor de pH de 6, se obtiene un valor de turbidez de 0,94 NTU, cuyo valor aumenta en 0,16 NTU para un valor de pH de 7, para un pH de 8 y 9, el valor de turbiedad se convierte en 2,12 NTU;
- La variación en el grado de rechazo para la turbidez, varía de manera decreciente desde pH 6 a pH 9, respectivamente, de 83.12% a 51.71%.

La Figura 5.50 representa gráficamente la variación del parámetro de color para la muestra de agua potable contaminada con 10 mg/l AH y permeado de pH. Del análisis de la figura podemos ver que:

- Para el suministro, la curva de variación de este parámetro tiene una altitud logarítmica dependiendo de la variación de pH de la solución utilizada;
- Para la muestra tomada del permeado, se encuentra que para esto no aumenta linealmente, es decir, si entre los dos primeros valores, que corresponden a un pH de 6 y 7, tenemos una diferencia entre 1.31. Entre los valores tercero y segundo, se observa un aumento de cinco veces del parámetro, que llega a 32.76. Para el último pH, el aumento es inferior a aproximadamente 40% con respecto al valor anterior;
- También en este gráfico es la variación del grado de rechazo para el parámetro de color, que disminuye de 93.44% para un pH de 6 a un valor de 35.18% para un pH de 9.

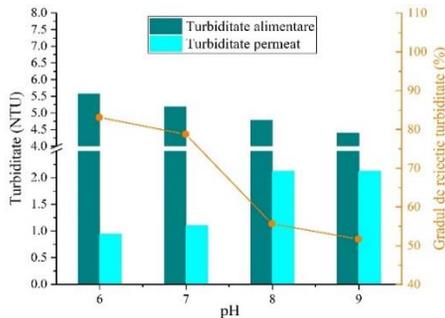


Fig. 5.49. Evolución de la turbidez en función del pH.

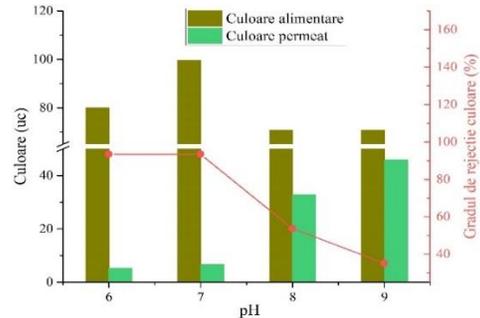


Fig. 5.50. Evolución del color en función del pH.

5.2.6. Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l)

La Figura 5.53 muestra la variación en el caudal de permeado (Qp) y caudal del concentrado (Qr) dependiendo de la concentración de Ca (1, 2, 3, 4 mmol/l) de la mezcla de agua potable y ácido húmico (AH 10 mg/l). A partir del análisis gráfico, podemos ver que los valores de Qp están aumentando, desde el valor de 72 l/h al valor de 74 l/h.

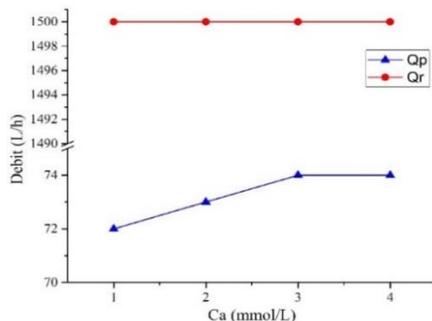


Fig. 5.53. Evolución de los caudales en función de la concentración de Calcio.

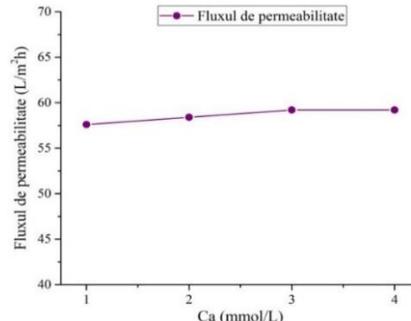


Fig. 5.54. Evolución del flujo en función de la concentración de Calcio.

En comparación con el parámetro Qp, Qr tiene un valor constante de 1.500 l/h, independientemente de la concentración de calcio añadida al agua de alimentación.

La Figura 5.54 muestra el efecto de las concentraciones de Ca (1-4 mmol/l) con una solución de 10 mg/l de AH sobre el flujo de permeabilidad. Los resultados indican que al aumentar la concentración de Ca se obtiene un ligero aumento en el flujo de permeabilidad. Esto podría estar condicionado por el exceso de iones Ca en las moléculas AH, por lo que las repulsiones son limitadas.

El injerto de membranas NF, especialmente las que utilizan la técnica de Grignard, ya ha demostrado fuertes efectos anti-obstrucción para los contaminantes típicos de las aguas superficiales y subterráneas [12, 37].

Analizando la tabla en el cual se presenta el análisis ultravioleta (UVA) en relación a la variación de la cantidad de Ca (fig.5.58) se puede decir:

- En el caso de la muestra de agua de suministro, el valor UVA es constante, teniendo el valor de 0.06 cm^{-1} independientemente de la cantidad de Ca;
- Para la muestra de permeato, el valor UVA es igual a 0.02 cm^{-1} excepto por el valor correspondiente de 3 mmol/l Ca , donde se obtuvo un valor de 0.03 cm^{-1} ;
- El mismo gráfico muestra la variación del grado de rechazo de UVA como una función de la cantidad de Ca, que disminuye desde 66.67% , obtenido por $1, 2, 3 \text{ mmol Ca / l}$, hasta 50.0% por la cantidad de 4 mmol Ca / l en agua contaminada.

A partir del análisis de representación gráfica de la figura 5.59, donde se presenta la variación del parámetro COT en el agua de alimentación y el permeado, dependiendo de la cantidad de Ca añadida al agua contaminada, se encuentra que:

- La variación del parámetro COT en el agua de alimentación no está relacionada con el cambio en la cantidad de Ca introducida en el líquido sometido a la operación de filtración. Este parámetro inicial aumenta de 6.67 mg/l a 6.8 mg/l (para $1, \text{ respectivamente } 2 \text{ mmol Ca / L}$), luego disminuye a 5.56 y 5.52 mg/l (para $3, \text{ respectivamente } 4 \text{ mmol de Ca / L}$);
- En permeado, los valores del parámetro COT variaron alrededor del promedio de $1,53^{+0,255}_{-0,253}$;
- También en esta figura podemos ver el cambio en el grado de rechazo para COT, que tiene una disminución gradual de 80.78% a 1 mmol/l Ca al valor de 73.81% en una cantidad de 4 mmol/l de Ca.

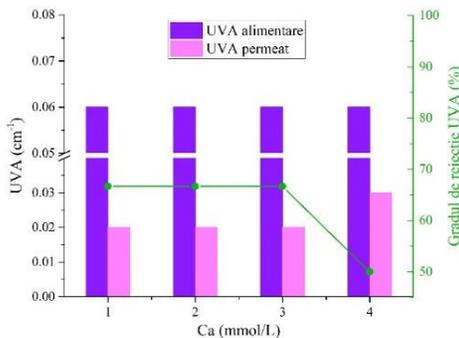


Fig. 5.58. Evolución de la absorbancia en función de la concentración de Ca.

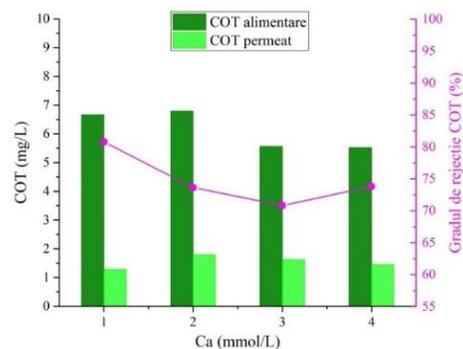


Fig. 5.59. Evolución del COT en función de la concentración de Ca.

5.3. Estudios para caracterizar la membrana polimérica de ósmosis inversa (MPOI)

5.3.1. Ensayos de permeabilidad

La Figura 5.60 muestra el caudal de permeado y caudal del concentrado como una función del cambio de presión en la entrada del líquido en la planta de MPOI.

Del análisis de esta representación gráfica se observa que con el aumento de la presión, el valor del flujo de permeado aumenta, siendo el aumento lineal. Lo mismo no puede verse a partir del análisis de variación del cambio de concentración (Q_r), que disminuye de 360 l / h a una presión de 4 bar a 258 l / h para una presión de 10 bar .

En la Figura 5, 61 se presenta para la variación del flujo de permeabilidad frente a la variación de presión donde se encuentra que también tiene un aumento gradual de $28.8 \text{ l / m}^2\text{h}$ en el caso de una presión de 4 bar a $81.6 \text{ l / m}^2\text{h}$ para una presión de 10 bar .

Al analizar el gráfico que muestra la variación de la conductividad en relación con la variación de la presión (figura 5.62), se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Independientemente del valor de la presión del fluido utilizado en estas determinaciones experimentales, el valor del parámetro de conductividad tiene aproximadamente el mismo valor, las variaciones son muy pequeñas y van de 333 a $345 \mu\text{S / cm}$;
- Lo mismo no se puede decir del mismo parámetro, analizado para el permeado, donde se observa una disminución del valor de $10,3 \mu\text{S / cm}$ correspondiente a una presión de 4 bar al valor de $8,3 \mu\text{S / cm}$ correspondiente a una presión de 10 bar ;
- A través de la ecuación matemática para rechazo (5.1), se calculó la diferencia porcentual entre los dos conductos correspondientes para alimentación y permeado y se observó que este peso aumenta gradualmente al aumentar el valor de presión de suministro del $96,9\%$ a 97.6% .

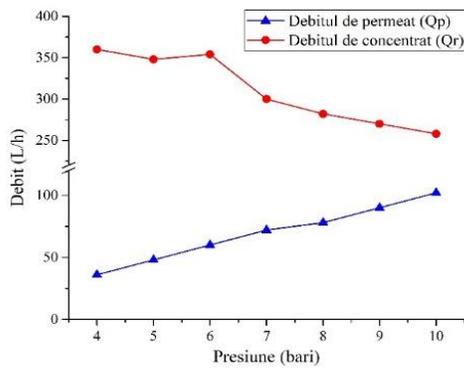


Fig. 5.60. Evolución de los caudales obtenidos del proceso de filtración de agua en MPOI según la presión.

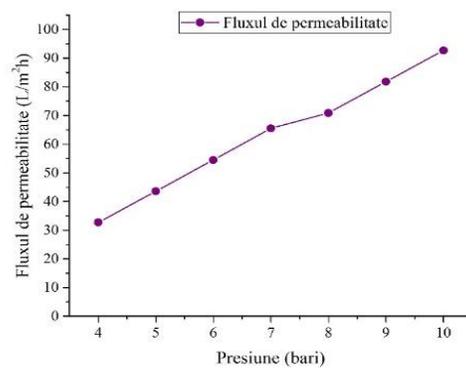


Fig. 5.61. Variación del flujo de permeabilidad a la filtración de agua en MPOI dependiendo de la presión.

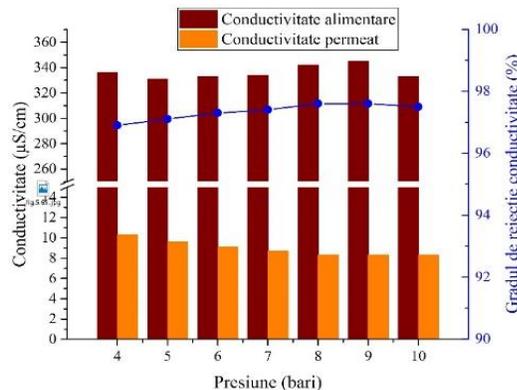


Fig. 5.62. Variación de la conductividad del agua y grado de rechazo de la conductividad a la filtración de agua en MPOI dependiendo de la presión.

5.3.2. Ensayos con la membrana cerámica de NF de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) y con una solución de peptona de 100 mg/l.

La figura 5.63 muestra la variación el caudal del permeado (Qp) y el caudal de concentración (Qr) de acuerdo con la presión de entrada de la mezcla de agua potable y peptona (100 mg/l). Tenga en cuenta que Qp tiene un aumento considerable de 36 l/h para una presión de 5 bar a 96 L/h para una presión de 11 bar. En cambio, Qr cae de 360 l/h por 5 bar a 240 l/h por 11 bar.

Del análisis de la variación del flujo de permeabilidad en relación a la variación de la presión de entrada (Figura 5.64) se encuentra que aumenta linealmente desde el valor de 32.73 l/m²h para 5 bar al valor de 87.27 l/m²h para la presión de 11 bar.

Dentro de estas determinaciones experimentales se analizó la variación de los parámetros: conductividad, turbidez y carbono orgánico total (COT) para la fracción que ingresa a la membrana de filtración y para la fracción que abandona el filtro.

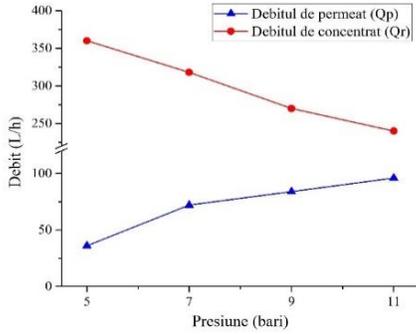


Fig. 5.63. Evolución de los caudales en función de la presión.

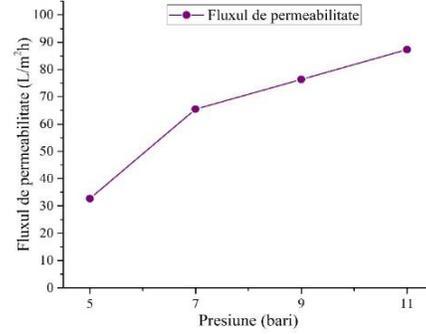


Fig. 5.64. Evolución del flujo en función de la presión.

En caso de variación del parámetro de turbidez (figura 5.66), se observa que la turbidez de la mezcla de alimentación de la planta de filtración es de 1,96 NTU para todas las presiones utilizadas en este conjunto de experimentos.

En el caso de la turbidez obtenida del análisis de permeado, se observó que para las primeras presiones de 2 y 5 bares, se obtuvo un valor de 0.13 NTU y se obtuvo un valor de 0.03 NTU para la presión de 9 y 11 bar. En este caso, la diferencia porcentual entre los dos valores de turbidez se determinó utilizando la relación (5.1), donde se encontró que el valor de la tasa de rechazo es del 93% para los dos primeros valores de presión y del 97% para los dos últimos valores de presión.

La Figura 5.67 muestra la variación del parámetro COT para la solución de alimentación y el permeado. Se puede notar que, independientemente del valor de la presión, el parámetro COT para la alimentación es de 46.8 mg/l. En lo que se refiere al valor COT permeado, hay una serie de fluctuaciones, respectivamente, para la presión de 5 bar tenemos un valor de 1.42 mg/l, que se incrementa para la presión de 7 bar a 1.63 mg/l, a las 9 bar la presión cae en 0.43 mg/l desde el valor anterior, y finalmente a 11 bar el valor era 1.30 mg/l. Además, el grado de rechazo para el parámetro COT está determinado por la presión, que varía alrededor del 97,03%.

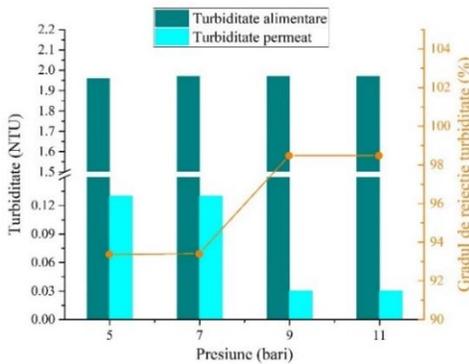


Fig. 5.66. Evolución de la turbidez en función de la presión.

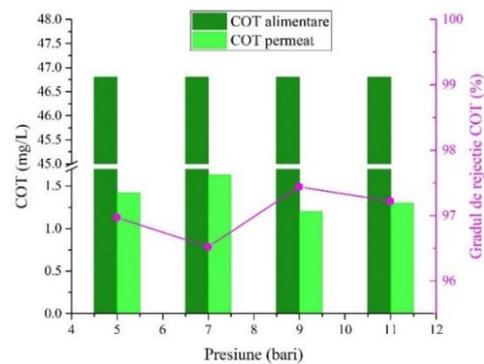


Fig. 5.67. Evolución del COT en función de la presión.

5.3.3. Efecto de la velocidad tangencial (CVF) sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂), con la solución de 100 mg/l de peptona.

La figura 5.68 muestra la variación de la caudal del permeado (Qp) y la variación caudal del concentrado (Qr) en relación con la velocidad transversal (CFV). Tenga en cuenta que Qp tiene una disminución gradual de 66 l/h a 54 l/h. Además, el parámetro Qr tiene un aumento lineal de 120 l/h a 330 l/h para la misma variación en la velocidad tangencial aplicada.

Del análisis de la variación del flujo de permeabilidad con respecto a la velocidad tangencial (CFV) (Figura 5.69), se observa que los valores del parámetro monitorizado disminuyen gradualmente, en comparación con los de las membranas cerámicas, desde 60.0 l/m²h para una velocidad tangencial de 0.027 m/s a 54.55 l/m²h para un CFV de 0.039 m/s, alcanzando 49.1 l/m²h correspondiente a una velocidad tangencial de 0.055 m/s.

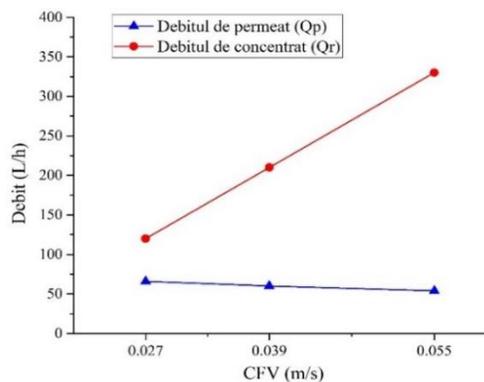


Fig. 5.68. Evolución de los caudales en función de la CFV.

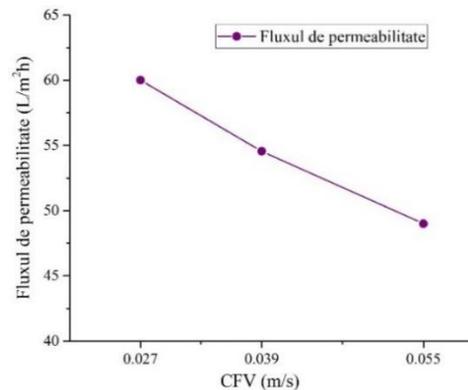


Fig. 5.69. Evolución del flujo en función de la CFV.

La Figura 5.71 muestra el gráfico con la variación del parámetro de turbidez tanto para la muestra de alimentación como para la muestra de permeado y la tasa de rechazo de turbidez calculada.

El valor de turbidez en la muestra de alimentación es aproximadamente constante para todos los valores de CFV, siendo 1.97 $\mu\text{S} / \text{cm}$. Se hace notar que la turbidez del permeado de la muestra aumenta con el aumento de la tasa de cizallamiento aplicada al valor de 0,04 mS / cm CFV de 0.027 m / s , el valor de 0,13 mS / cm a un CFV valor de 0.055 m / s . También se observa que la tasa de rechazo, calculada de acuerdo con la velocidad tangencial aplicada, tiene valores que van desde (96.2 - 96.99)%.

La Figura 5.72 muestra la variación del parámetro COT para la muestra de alimentación y permeación de acuerdo con CFV. Tiene un valor constante en el caso de la muestra obtenida a partir de la alimentación, respectivamente, 46,80 mg/l , y en el caso de la muestra obtenida en el permeado que varía en un valor de referencia muy pequeña siendo la media de 1,47 mg/l se observa que el grado de rechazo COT calculado en función del CFV más alto aplicado 97.07% corresponde a la velocidad transversal de 0.039 m / s .

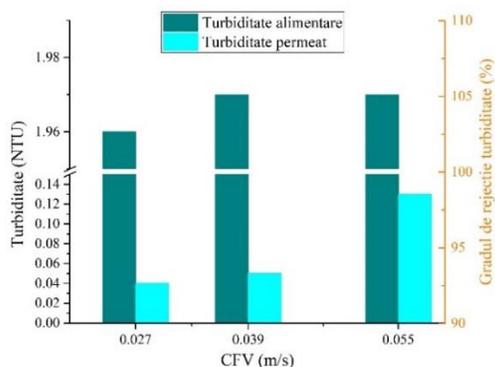


Fig. 5.71. Evolución de la turbidez en función de la CFV.

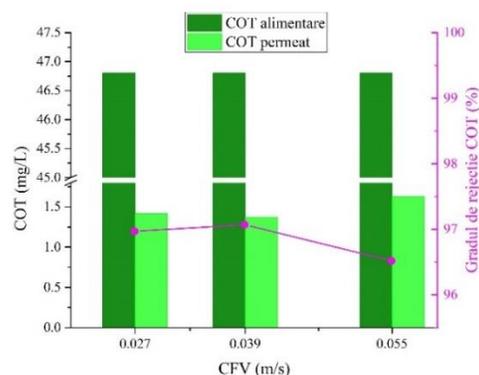


Fig. 5.72. Evolución del COT en función de la CFV.

5.3.4. Influencia de la concentración de ácido húmico en la membrana de cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio modificada (MCNF TiO_2).

La Figura 5.73 muestra la el caudal del permeado (Q_p) y la caudal del concentrado (Q_r) con respecto a la concentración de ácido húmico (AH). Se observa que la velocidad de flujo del permeado (Q_p) es la misma, independientemente de la cantidad de AH en el agua y tiene un valor de 66 L / h . Lo mismo ocurre en el caso del flujo de concentrado, permanece en el mismo valor, 318 l / h , independientemente de la cantidad de AH añadido.

La Figura 5.74 muestra la variación del flujo de permeabilidad dependiendo de la cantidad de ácido húmico en el agua y también se encuentra que tiene un valor constante de 60.0 $\text{l} / \text{m}^2\text{h}$, independientemente de la cantidad de AH añadida.

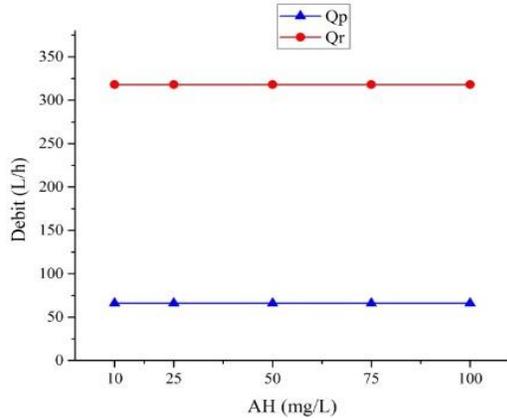


Fig. 5.73. Evolución de los caudales en función de la concentración de ácido húmico.

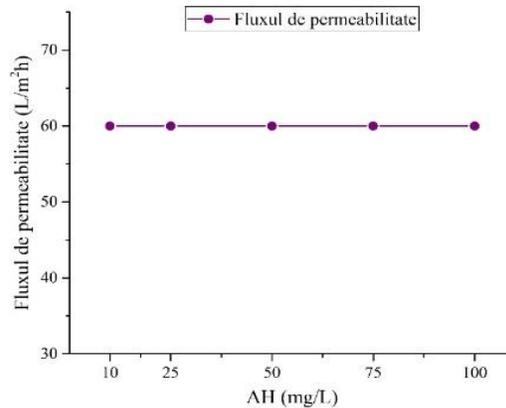


Fig. 5.74. Evolución del flujo en función de la concentración de ácido húmico.

La Figura 5.75 muestra gráficamente los valores del parámetro de conductividad para el agua de suministro y el agua filtrada (permeado) dependiendo de la cantidad de AH. En el caso de la variación en la conductividad determinada para la alimentación, se observa que tiene un aumento lento en comparación con el primer valor obtenido de 389 $\mu\text{S} / \text{cm}$ para una AH de 10 mg/l y luego aumenta gradualmente con 12 $\mu\text{S} / \text{cm}$, 15 $\mu\text{S} / \text{cm}$, 18 $\mu\text{S} / \text{cm}$ y 20 $\mu\text{S} / \text{cm}$ para los otros valores de AH.

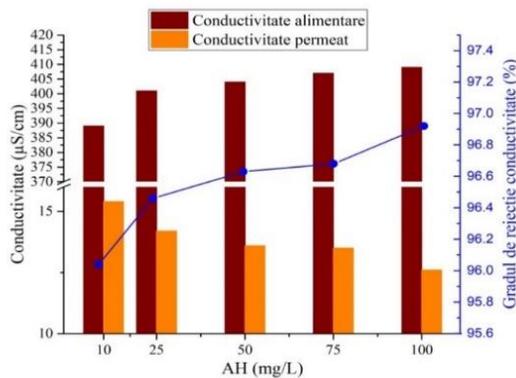


Fig. 5.75. Evolución de la conductividad en función de la concentración de ácido húmico.

Si la conductividad en el permeado, ya que aumenta la cantidad de HA en los resultados de agua de alimentación en una disminución de la conductividad del permeado, una cantidad de 10 mg tales / l AH tiene una conductividad del permeado de 15,4 mS / cm , y el una cantidad de 100 mg/l en agua tiene una conductividad de 12,6 $\mu\text{S} / \text{cm}$.

Figura 5.76 presenta la variación del parámetro de turbidez y al mismo tiempo el grado de rechazo de este parámetro sobre la base de ácidos húmicos (HA) añadió. Con respecto a la variación de la potencia de la turbidez obtenido se encuentra que varía en proporción directa a la cantidad de variación de ácido húmico.

Si se observa agua filtrada (permeado) que el valor presente de la turbidez menor de 0,06 NTU a una cantidad de 10 mg/l AH en el suministro de agua, y la turbidez de 0,18 NTU valor se corresponde con una concentraciones de 50 mg/l AH. El análisis de la gráfica se observa que el valor del grado parámetro turbidez de rechazo es de alrededor de 97,97%.

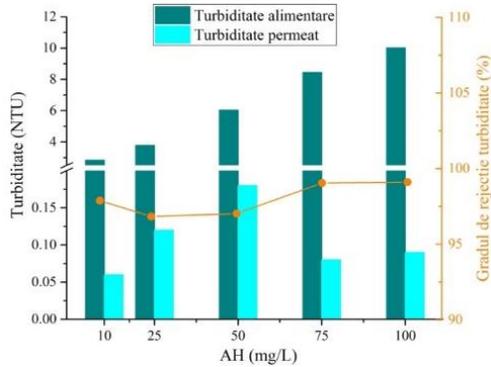


Fig. 5.76. Evolución de la turbidez en función de la concentración de ácido húmico.

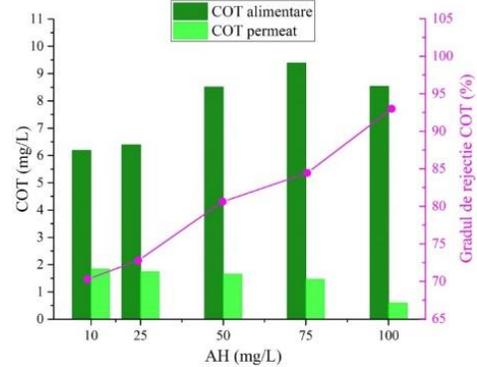


Fig. 5.77. Evolución del COT en función de la concentración de ácido húmico.

La figura 5.77 muestra gráficamente el valor del parámetro COT en el agua de alimentación y el permeado, según la cantidad de AH en el agua. Del análisis de esta representación gráfica se encuentra que:

- La variación del parámetro COT en el agua de suministro no está estrechamente relacionada con la variación en la cantidad de AH introducida en el líquido sometido a la operación de filtración. Este parámetro oscila entre 6.19 mg/l correspondiente a 10 mg/l AH, aumentando a 25 mg/l AH con 0.2 mg/l, luego aumentando a 8.51 mg/l para 50 mg/l AH. Para una AH de 75 mg/l, se obtuvo el valor más alto, el de 9.39 mg/l, y finalmente el valor del parámetro COT disminuyó en 0.85 mg/l del valor anterior;
- Con respecto al parámetro COT obtenido del análisis de permeado, se puede decir que disminuye linealmente dependiendo de la variación en la cantidad de AH;
- En cuanto al cambio en la tasa de rechazo de COT, muestra una tendencia creciente de 70.27% a 10 mg/l AH hasta 93.00% a 100 mg/l AH.

5.3.5. Efecto del pH sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) y una solución de ácido húmico (10 mg/l)

La figura 5.78 fue representada gráficamente caudal de permeado y caudal de concentrado de acuerdo con el pH del agua. A partir del análisis gráfico, podemos ver que tanto el flujo desconcentrado (318 l/h) como el caudal de permeado (60 L/h) tienen un valor constante independientemente del pH del agua.

La figura 5.79 muestra la variación de pH del flujo de permeabilidad, donde se observa, al igual que con los flujos, que tiene un valor constante de 54.55 L/m²h.

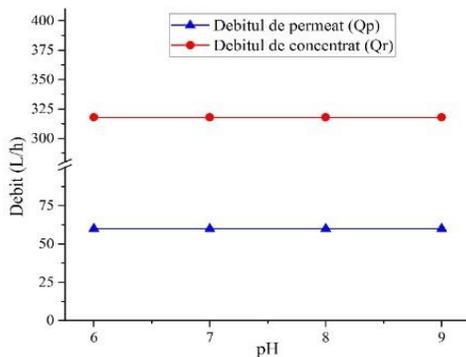


Fig. 5.78. Evolución de los caudales en función del pH.

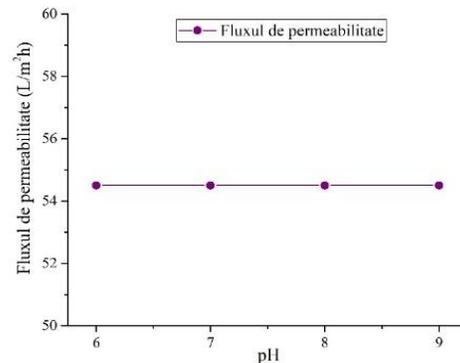


Fig. 5.79. Evolución del flujo en función del pH.

Figura 5.81 presenta la variación del parámetro de turbidez en función del pH de la mezcla de ácido-agua húmico (10 mg/l) y el cambio en el grado de turbidez de la muestra, a saber:

- Si se observa turbidez que la variación del parámetro para los tres primeros valores de pH de 6, 7 u 8, la turbidez de la mezcla de alimentación a la instalación de filtro se aumenta desde 1,05 hasta 5,08 NTU NTU, y para el último valor de pH de 9, el valor de este parámetro disminuye en 1,29 NTU respecto del valor anterior;

- Si la turbidez del permeato obtenido a partir del análisis, se observa que varía sinusoidalmente, respectivamente, los valores de pH de 6, 7, 8 y 9, la turbidez fue de 0,08 NTU 0,02 NTU 0,11 NTU y 0.9 NTU;

- En cuanto al cambio de turbidez en el grado de rechazo, y tiene un número de fluctuaciones de valor, y por un pH de 6 se obtuvo un valor de 92,38%, un pH de 7 a tener el valor de 99,01% y El pH de 8 y 9 obtuvo valores cercanos de, respectivamente, 97.83% y 97.63%.

La Figura 5.82 muestra la variación del parámetro COT para el agua de alimentación y el permeado en función del pH. Se observa que el COT tiene el valor más alto para la muestra de alimentación de 6.09 mg/l que corresponde a un pH de 7 y para la muestra de permeado de 1.20 mg/l que corresponde a un pH de 6. Los valores más pequeños se obtuvieron a una alimentación de 4.24 mg/l para un pH de 8 y permeado de 0.53 mg/l para un pH de 9. Con respecto al grado de rechazo COT, un aumento del valor de 74.68% (pH 6) a 87.65% (pH 9) a medida que aumenta el pH.

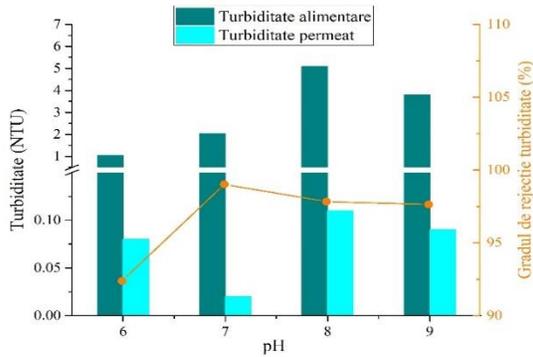


Fig. 5.81. Evolución de la turbidez en función del pH.

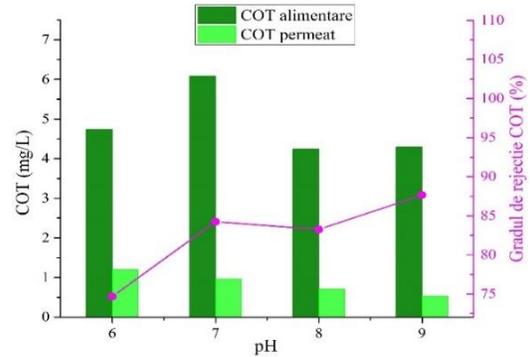


Fig. 5.82. Evolución del COT en función del pH.

5.3.6. Efecto de la concentración de calcio sobre la membrana cerámica de nanofiltración de dióxido de titanio comercial (MCNF TiO₂) con una solución de ácido húmico (10mg/l)

La figura 5.83 muestra el cambio caudal de permeado (Qp) y caudal del concentrado (Qr) basada en la concentración de Ca, la mezcla de agua potable y 10 mg/l AH. Del análisis gráfico podemos ver que los valores para Qp muestran un aumento plano a 48 L / h en el valor de 60 L / h y la variación del parámetro Qr está en contraste con el parámetro Qp, este rango de 330 L / h a 312 L / h, estos valores se obtienen para la variación del Ca.

La figura 5.84 muestra la variación del flujo de permeabilidad en relación con la cantidad de Ca donde se encuentra que el parámetro perseguido tiene el mismo valor, tanto a 1 mmol/l como a 2 mmol/l de Ca y 43.64 L / m²h, pero a 3 y 4 mmol/l, el flujo de permeabilidad muestra un aumento del valor de 49.09 L / m²h al valor de 54.55 L / m²h.

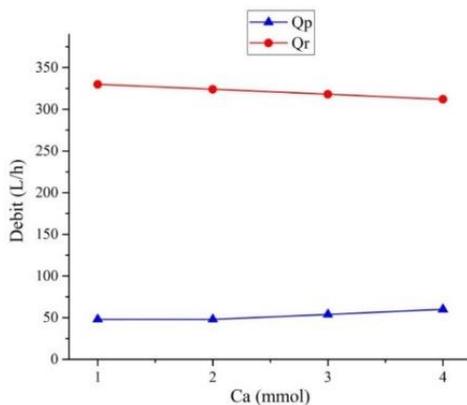


Fig. 5.83. Evolución de los caudales en función de la concentración de Ca.

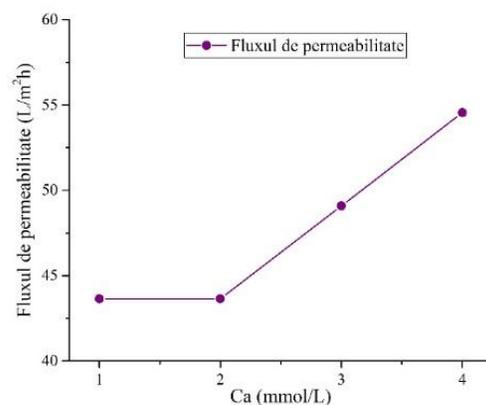


Fig. 5.84. Evolución del flujo en función de la concentración de Ca.

La figura 5.85 representa gráficamente la variación en la conductividad del agua contaminada con 10 mg/l de AH, dependiendo de la concentración de Ca, que aumenta linealmente tanto para la solución de alimentación como para el permeado. La variación en el grado de rechazo de Ca-Conductivity disminuye de 96.40% a 95.29% para una variación en la cantidad de Ca de 1 mmol/l a 4 mmol/l.

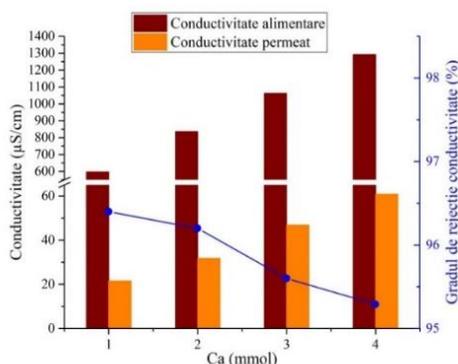


Fig. 5.85. Evolución de la conductividad en función de la concentración de Ca.

5.4. Análisis comparativo de membranas cerámicas de nanofiltración de dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO₂) y modificada (MCNFM TiO₂)

El análisis comparativo entre las dos membranas debe estar relacionado con el hecho de que cualquier parámetro de operación más alto en MCNFM TiO₂ se debe a la mejora de la superficie de filtración activa mediante el procedimiento presentado en el subcapítulo 4.2.1. El aumento en el valor de un parámetro de funcionamiento en MCNFM TiO₂ en relación con MCNF TiO₂ también se informará para aumentar la superficie activa. La comparación de las dos membranas se realizó en términos de flujo de permeabilidad.

5.4.1. Flujo de permeabilidad de las membranas cerámicas de NF con una solución de 100 mg/l de peptona

Como se ha visto en la bibliografía, la tecnología de filtración de membrana jugará un papel cada vez más importante porque:

- Se puede proporcionar agua para diferentes requisitos en regiones con escasez de agua dulce;
- Los procesos modernos de tratamiento de aguas residuales se pueden aplicar en el contexto de la recirculación del agua a través de la recirculación del agua;
- Aumenta la calidad del agua, reclamado para requisitos especiales;
- Reducir el consumo de energía;
- Aumenta la eficacia del filtro, etc.

Sin embargo, los nuevos desarrollos en los materiales a partir de los cuales se diseñan las membranas conducen a un nuevo escenario de mejora del rendimiento. Los resultados de los experimentos obtenidos muestran una comparación entre dos tipos de membranas de nanofiltración cerámicas de TiO₂: MCNF TiO₂, con una superficie de filtración de 1.25 m² y una modificada MCNFM TiO₂, con una superficie de filtración mayor a 1.25 m². Ambas membranas tienen la misma composición y proceso de fabricación, pero una de ellas se modificó para cambiar su estructura superficial mediante la aplicación de ácidos fosfóricos y técnicas de injerto de Grignard.

Las membranas se sometieron a las mismas condiciones de trabajo para estudiar su rendimiento utilizando contaminantes que simulan la materia orgánica natural (MON). También se estudiaron influencias ejercidas sobre el proceso de filtración por iones de Ca⁺, pH y velocidades de flujo cruzado (CFV).

Los siguientes son una serie de parámetros gráficos que están diseñados para resaltar las diferencias entre las dos membranas.

La figura 5.88 muestra la variación del flujo de permeado para ambas membranas en las mismas condiciones de operación con agua de la red (Figura 5.88.a) y con una solución de 100 mg de peptona/l (Figura 5.88.b).

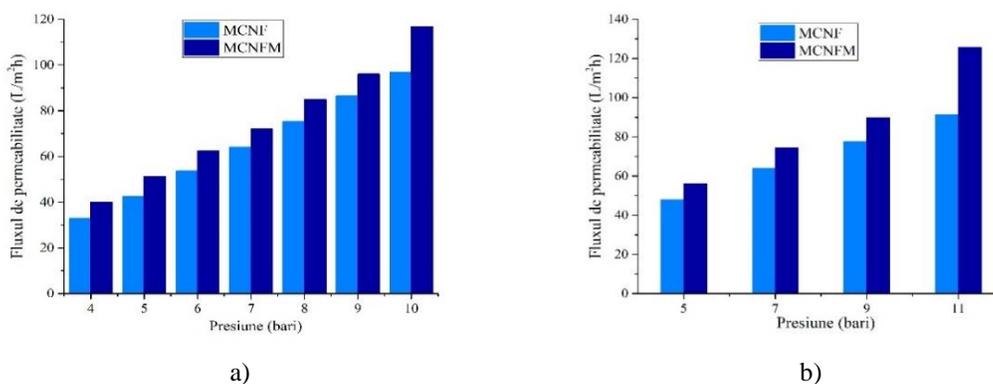


Fig. 5.88. Evolución del flujo de las membranas estudiadas:
a) Permeabilidad del agua b) con 100 mg/l de solución de peptona.

Del análisis de las representaciones gráficas se encuentra que el flujo de permeabilidad aumenta de acuerdo con el aumento de la presión en ambas membranas en 2.9 veces, y la membrana modificada es más grande que la membrana sin modificar, independientemente del valor de presión aplicado. Las diferencias varían entre (11 - 22)%, con un promedio de 16.4% en agua y en el rango (15 - 37)%, con un promedio de 21.5% para solución de peptona (100 mg/l).

5.4.2. Efecto del pH sobre el flujo en presencia de ácidos húmicos (10 mg/l).

En la figura 5.89. es la variación de las corrientes de permeabilidad para ambas membranas con AH (10 mg/l) a diferentes valores de pH. La solución de ácido húmico Aldrich® se tituló mediante la adición de NaOH y HCl a 23 ± 1 °C. Cuando el pH cambia, AH sufre cambios superficiales que alteran la estructura y la carga, y pueden alterar su interacción con la superficie de la membrana.

Como resultado del análisis de la variación del flujo de permeabilidad, se puede ver que, independientemente del tipo de membrana utilizada, varía inversamente con la variación de pH de la solución utilizada. Los valores más altos se obtuvieron para la membrana modificada, pero la diferencia significativa se obtuvo para un pH de 6.

El valor de pH de la solución AH (10 mg/l) influye negativamente en el flujo de permeabilidad en ambas membranas, el aumento de pH disminuye en promedio un 8% en MCNF y una disminución del 22% en MCNFM, pero en la membrana modificada, los valores del flujo de permeabilidad fueron en promedio un 8% más alto que la membrana no modificada, se registraron mayores diferencias a valores de pH más bajos.

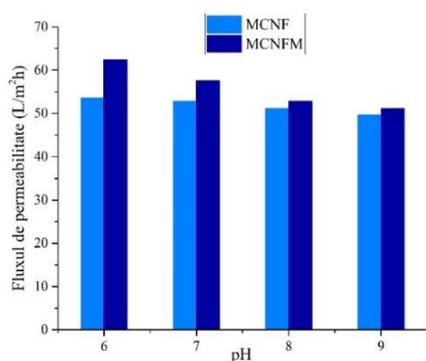


Fig. 5.89. Evolución del flujo en función del pH en presencia de AH (10 mg/l).

5.4.3. Efecto de la concentración de calcio en presencia de ácidos húmicos.

La figura 5.90 muestra la variación del flujo de permeabilidad en comparación con los dos tipos de membranas utilizadas en diferentes cantidades de Ca. A partir del análisis de variación gráfica, puede decirse que la cantidad de Ca para la misma membrana no afecta significativamente el flujo de permeabilidad, pero la membrana modificada tiene un flujo de permeabilidad mayor con un promedio de 20.5% sobre la membrana no modificada y se

ve mucho más afectado por el crecimiento de la cantidad de Ca en presencia de AH, ya que estas moléculas son modificadas por estos iones, reduciendo su carga negativa, y así la deposición en la membrana reduce el flujo.

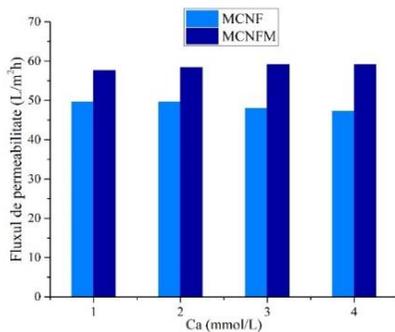


Fig. 5.90. Evolución del flujo en función de la concentración de Ca.

5.4.4. Efecto de la velocidad tangencial sobre el flujo en presencia de peptona (100 mg/l)

La figura 5.91 muestra la evolución del flujo de permeabilidad a diferentes valores de CFV y una cantidad constante de 100 mg/l de peptona utilizada como agente de obstrucción. Tenga en cuenta que la peptona es un extracto de carne utilizado como sustituto de la materia orgánica natural (MON).

Para ambos tipos de membranas, se observa que el flujo de permeado aumenta con el aumento del valor de CFV. En este caso, también se encuentra que los valores obtenidos para la membrana no modificada son más pequeños en comparación con la membrana modificada. La membrana modificada tiene un flujo de permeabilidad mayor de 10.5% (en promedio).

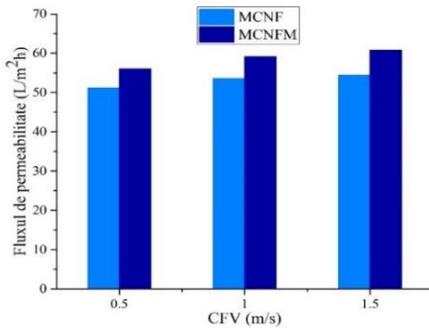


Fig. 5.91. Evolución del flujo para diferentes CFV (peptona: 100 mg/l).

La Figura 5.92 muestra la variación de la tasa de rechazo de turbidez para ambas membranas de acuerdo con la variación de la velocidad de flujo transversal. Los valores para cada uno son ascendentes y cercanos, y en la membrana modificada son más altos en un 2.5% (en promedio).

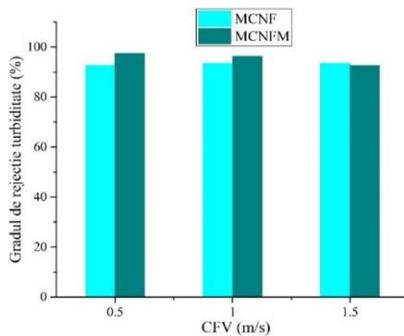


Fig. 5.92. Evolución del rechazo de la turbidez (%) a diferentes CFV (peptona: 100 mg/l).

5.4.5. Influencia de diferentes cantidades de ácido húmico (AH) sobre la conductividad y el flujo

Aumentar la cantidad de AH en la solución de filtración (alimentación, con un pH de 7 y una presión de filtración de 7 bares) también da como resultado un aumento en la cantidad de AH en el concentrado. El grado de rechazo de conducción aumenta a medida que la cantidad de AH en la solución de filtración aumenta en más del 50% en la membrana no modificada y en más del 60% en la membrana modificada y la membrana modificada, el grado de rechazo de conductividad aumentó en más del 55% (en promedio) a la membrana no modificada (Figura 5.93).

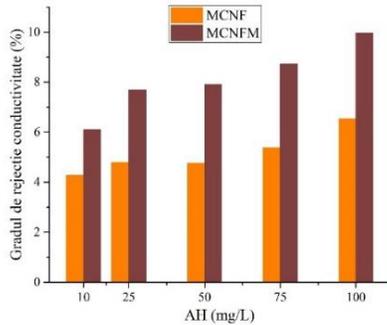


Fig. 5.93. Evolución de la concentración de ácidos húmicos sobre el rechazo de la conductividad

Si se analiza la influencia de la cantidad de AH en la solución de alimentación, se observó una ligera disminución de este parámetro en ambas membranas en el flujo de permeabilidad, pero la membrana modificada tuvo valores promedio más altos en un 10,5% (Figura 5.94).

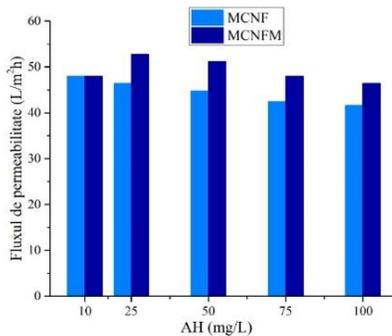


Fig. 5.94. Evolución de la concentración de ácidos húmicos sobre el flujo.

5.5. Aplicación de la espectroscopía de excitación-emisión (EEM) en el monitoreo y control del ácido húmico (AH) en el agua

El objetivo de este estudio fue destacar, con espectroscopía EEM, solo la presencia de AH en agua antes y después del proceso de NF. Se utilizaron dos membranas de nanofiltración de cerámica (NF) de TiO₂ con las mismas características, un patrón comercial y un prototipo modificado que usa reactivos de Grignard (GR) en su superficie activa [8]. Para los experimentos, AH se usó con agua destilada en diferentes condiciones de trabajo, con pH variable y diferentes cantidades de Ca.

Para llevar a cabo los experimentos se usaron diferentes cantidades de AH (10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l y 100 mg/l) y se prepararon soluciones con 50 l de agua ultrapura de Millipore Milli-Q sistema para cada experimento individual (en un tanque de 100 L de capacidad). Para las condiciones de operación, se observó una temperatura constante de 20 °C con un enfriador (JULABO FL601).

Además, se cumplió el valor 7 para el pH, se proporcionó una presión constante de 7 bar y una velocidad de flujo cruzado de 0,7 m/s.

Siguiendo las condiciones de trabajo establecidas, se realizaron experimentos para cada cantidad de AH en parte, dejando que la planta trabaje con los parámetros apropiados durante 15 minutos por cada cantidad de AH.

Los análisis de fluorescencia de EEM se realizaron usando el espectrofluorímetro FP-8300 [105].

Las muestras cosechadas fueron analizadas con el software Spectra Manager II en una intensidad de fluorescencia (unidades arbitrarias), con una longitud de onda de emisión (nm) entre 460 y 640 nm y una longitud de onda de excitación (nm) de 350 a 600 nm.

5.5.1. Aplicación de la espectroscopía de matriz de emisión de excitación (EEM) para agua filtrada con membrana de cerámica de nanofiltración con dióxido de titanio, comercial (MCNF TiO₂)

5.5.1.1. Filtración de la solución con diversas cantidades de ácido húmico (AH) en MCNF TiO₂

La figura 5.95 muestra la variación de intensidad de fluorescencia I.F. (a.u.) para una muestra que tiene una AH inicial de 10 mg/l en la fase inicial. Del análisis de los resultados obtenidos, utilizando el espectrofluorímetro FP-8300, se encuentra que la muestra utilizada para el suministro de la planta NF tiene un valor máximo de 71,60 a.u. (Figura 5.95.a). Este valor corresponde a una longitud de onda de emisión de 440 nm y una longitud de onda de excitación de 350 nm y, siguiendo el proceso de NF, este valor, medido a partir del permeado, disminuye a 33,90 a.u. (Figura 5.95.b).

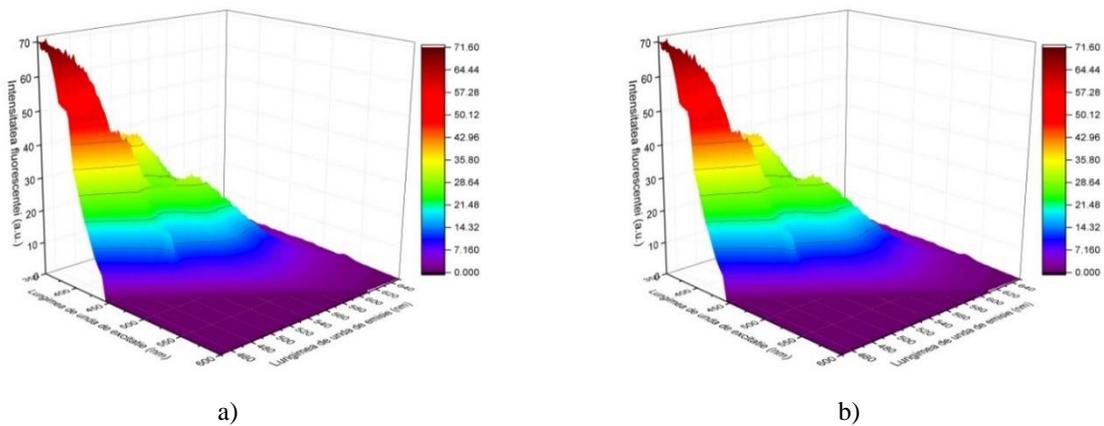


Fig. 5.95. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) usando 10 mg/l AH en MCNF TiO₂: a) en la alimentación; b) en el permeado.

5.5.1.2. Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes concentraciones de Calcio con MCNF TiO₂

En caso de análisis correspondiente a 10 mg/l AH y 1 mmol/l Ca se obtuvo una intensidad máxima del espectro de fluorescencia para la solución del proceso de nanofiltración (NF) de 144,5 a.u. (figura 5.100.a), y en caso de permeado ha resultado una intensidad de fluorescencia de hasta 50 a.u. (Figura 5.100.b).

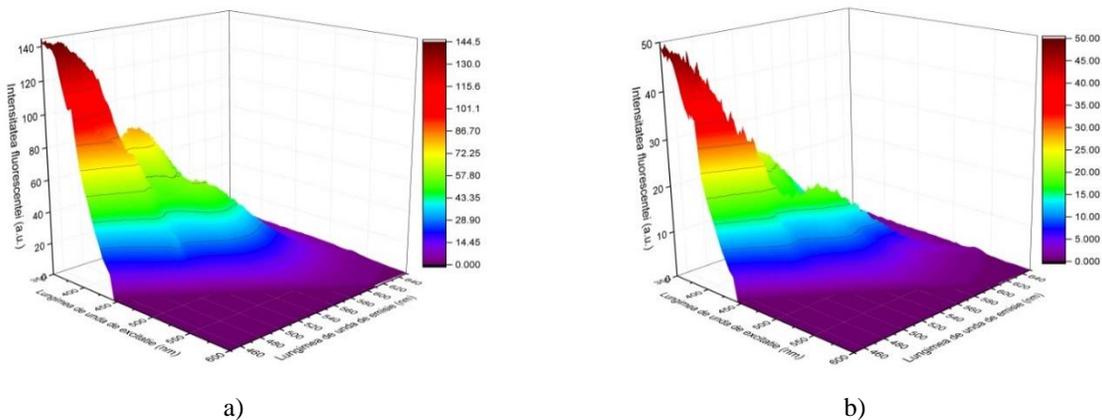


Fig. 5.100. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) en MCNF TiO₂ con una solución de 10 mg/l AH y 1 mmol/l Ca: a) alimentación; b) permeado.

5.5.1.3. Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes valores de pH, con MCNF TiO₂

La figura 5.104 muestra la intensidad de fluorescencia para una muestra que tiene una AH inicial de 10 mg/l y pH 6. En la fase inicial, la muestra utilizada para alimentar la planta de NF tiene una intensidad de fluorescencia máxima 129,5 au (Figura 5.104.a). Este valor corresponde a una longitud de onda de emisión de 440 nm y una longitud de onda de excitación de 350 nm, y después del proceso de NF, esta intensidad de fluorescencia de valor disminuye a 36,50 a.u. (Figura 5.104.b) para la misma longitud de onda de emisión y la misma longitud de onda de excitación.

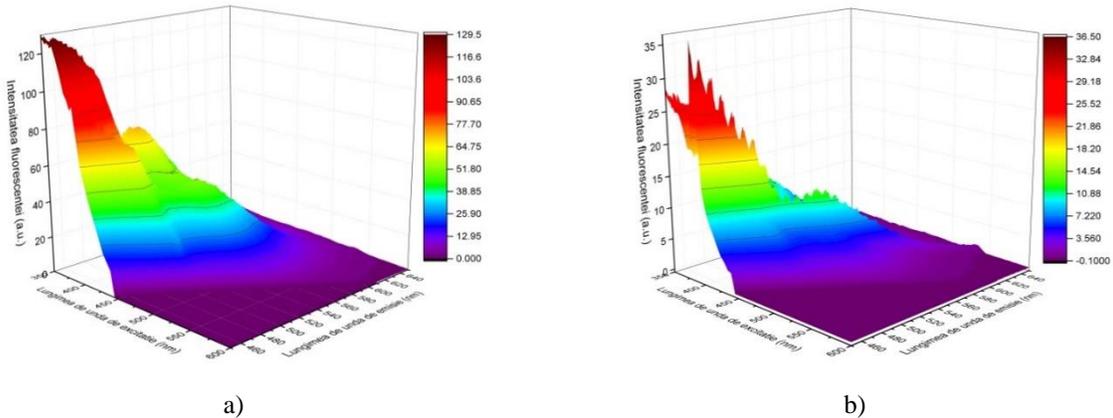


Fig. 5.104. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) en MCNF TiO₂ con una solución de 10 mg/l AH y pH 6: a) en la alimentación; b) permeado.

5.5.2. Aplicación de la espectroscopía de matriz de emisión de excitación (EEM) para agua filtrada con membrana de cerámica nanofiltración con dióxido de titanio, modificada (MCNFM TiO₂)

5.5.2.1 Filtración de la solución con diversas cantidades de ácido húmico (AH) en MCNFM TiO₂

En el caso de los resultados obtenidos para 100 mg/l AH presentes en la muestra de alimentación, existe una gran diferencia entre la intensidad de fluorescencia obtenida en la muestra inicial y 379 a.u. (Figura 5.112.a), y entre la intensidad de fluorescencia obtenida en la muestra de permeado, después de la filtración con la membrana cerámica (67,20 a.u., respectivamente, en la Figura 5.112.b)

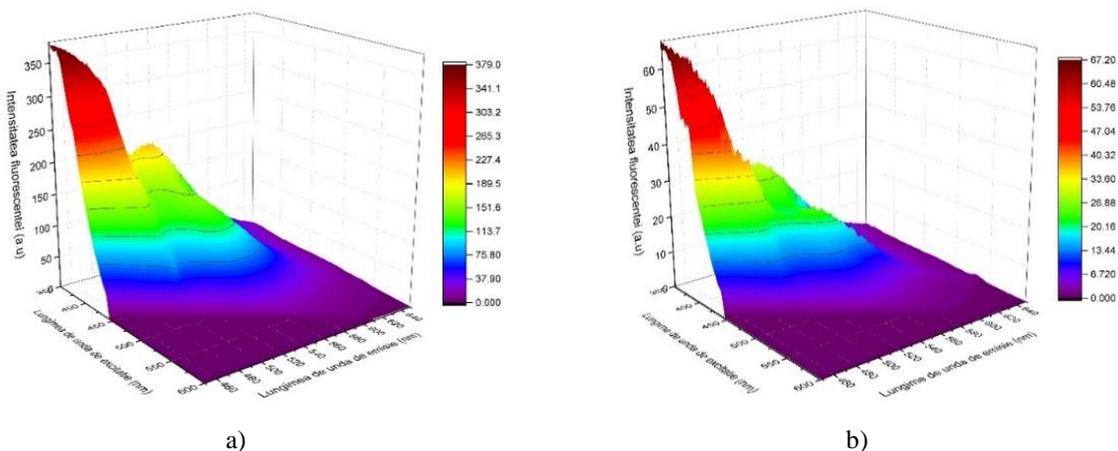


Fig. 112. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) en MCNFM TiO₂ a 100 mg/l AH: a) alimentación; b) permeado

5.5.2.2. Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes concentraciones de Calcio en MCNF, con MCNFM TiO₂

En el caso de los resultados obtenidos para 10 mg/l AH y 4 mmol/l de Ca presentes en la muestra de alimentación, hay una diferencia significativa entre la intensidad de fluorescencia obtenida en la muestra inicial y 63,80 a.u. (Figura 5.116.a), y entre la intensidad de fluorescencia obtenida en la muestra de permeado, después de la filtración con membrana de cerámica, respectivamente de 33,40 a.u. (Figura 5.116.b).

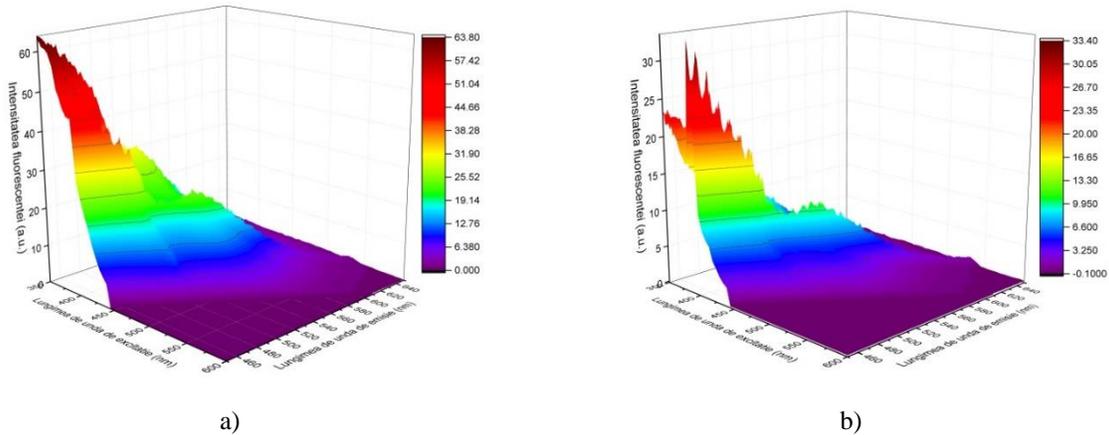


Fig. 5.116. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) en MCNFM TiO₂ con una solución de 10 mg/l AH y 4 mmol/l Ca: a) alimento; b) permeado

5.5.2.3. Filtración de la solución con 10 mg/l de ácido húmico (AH) a diferentes valores de pH, con MCNFM TiO₂

La Figura 5.120.a muestra la variación de intensidad de fluorescencia para la muestra de alimentación con 10 mg/l ah y pH 9, cuyo valor máximo es 93 a.u., un parámetro que disminuye como resultado del análisis de la muestra de filtrado hasta 45 a.u. (Figura 5.120.b).

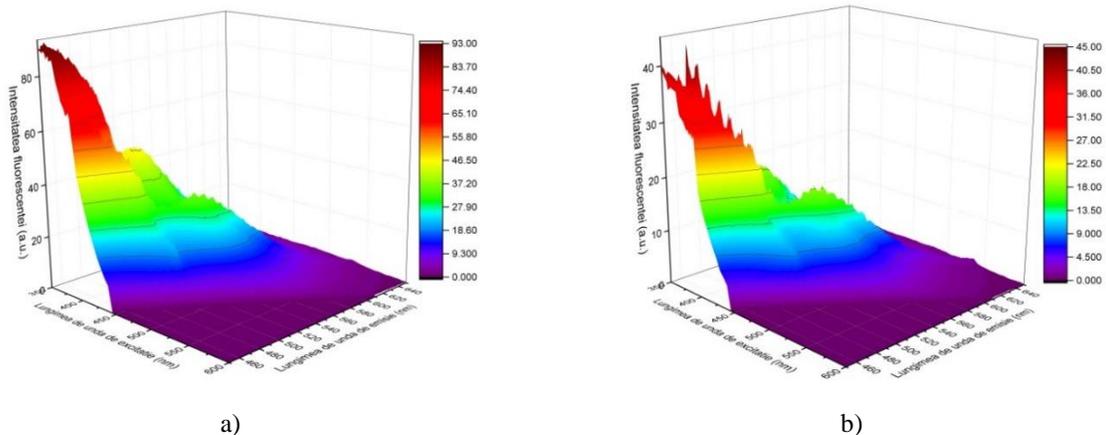
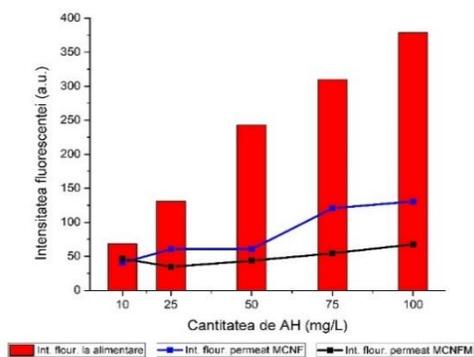


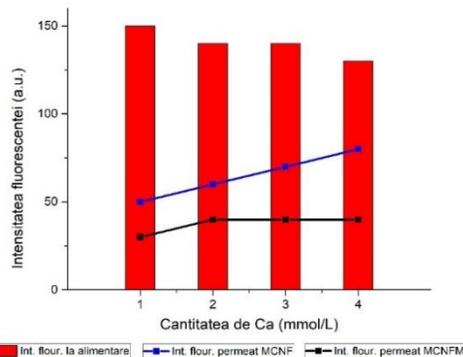
Fig. 5.120. Variación del valor de la intensidad de fluorescencia (a.u.) en MCNFM TiO₂ con una solución de 10 mg/l AH y pH 9: a) alimentación; b) permeado.

5.5.3. Comparación de resultados entre MCNF TiO₂ y MCNFM TiO₂

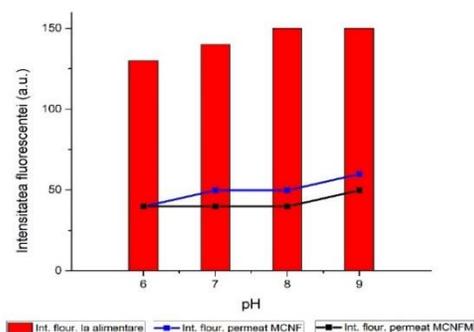
En las mismas condiciones de alimentación (AH, la cantidad de Ca y pH), la membrana modificada registra valores más bajos de intensidad de fluorescencia (permeado) (figura 1.121), lo que significa que la cantidad de AH presente en el permeado es menor y se verifica con los resultados en las figuras anteriores (Figura 5.94 - Figura 5.120).



a)



b)

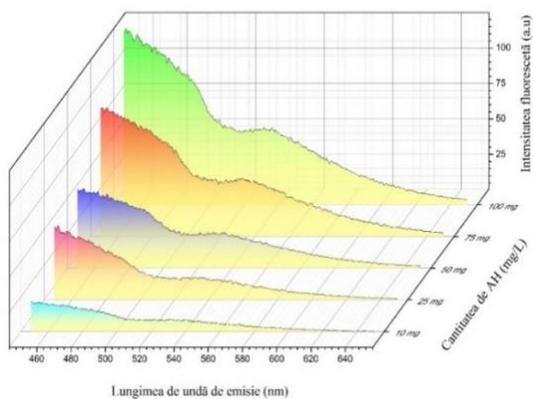


c)

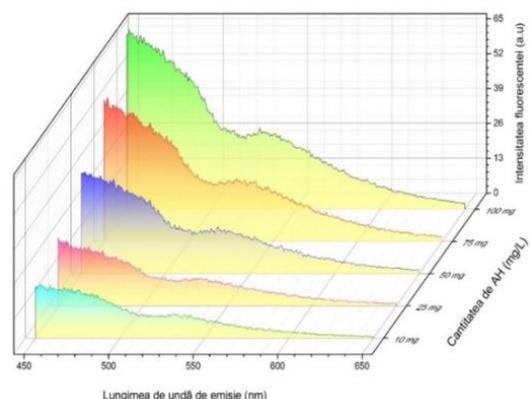
Fig. 5121. Evoluția de la intensitatea de fluorescență în alimentația și permeabilizare pentru MCNF și MCNFM: a) când crește concentrația de AH în soluția de alimentație; b) în funcție de concentrația de calciu în soluția de alimentație conținând 10 mg/l de AH; c) în funcție de variația pH în soluția de alimentație care conține 10 mg/l de AH.

La mismo se ha demostrado, es decir, la mejora del proceso de filtración realizado con MCNFM, y en las representaciones gráficas de las Figuras 5.122, 5.123 y 5.124. El análisis se realizó para la solución de alimentación y el permeado.

Se observa que la intensidad de fluorescencia fue mucho menor a MCNFM (disminuye, en promedio, de 45%) a variaciones en la cantidad de AH y a la variación en Ca (disminuye en promedio de 40%). En el caso de la variación de pH de la solución, se encontró que la intensidad de fluorescencia disminuía menos, en promedio en un 15%. Esto significa que la membrana modificada retiene mucho más de la AH de la solución, es decir, pasa mucho menos en el permeado.



a)



b)

Fig. 5.122. Evoluția de la intensitatea de fluorescență a permeabilizării utilizând diferite cantități de AH (10, 25, 50, 75, 100 mg/l): a) după filtrarea cu MCNF TiO₂; b) după filtrarea cu MCNFM TiO₂.

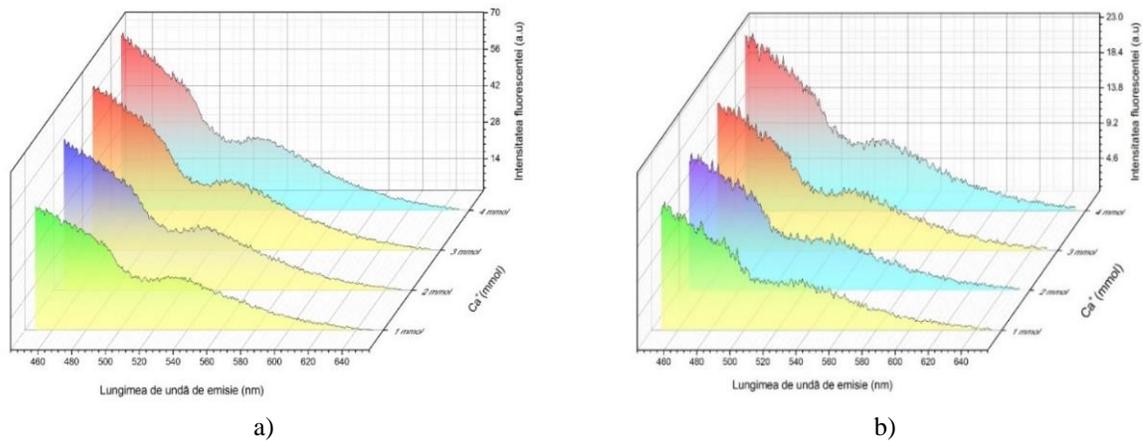


Fig. 5.123. Evolución de la intensidad de fluorescencia del permeado usando diferentes cantidades de Ca (1, 2, 3 y 4 mmol/l): a) después de la filtración con MCNF TiO₂; b) después de la filtración con MCNFM TiO₂.

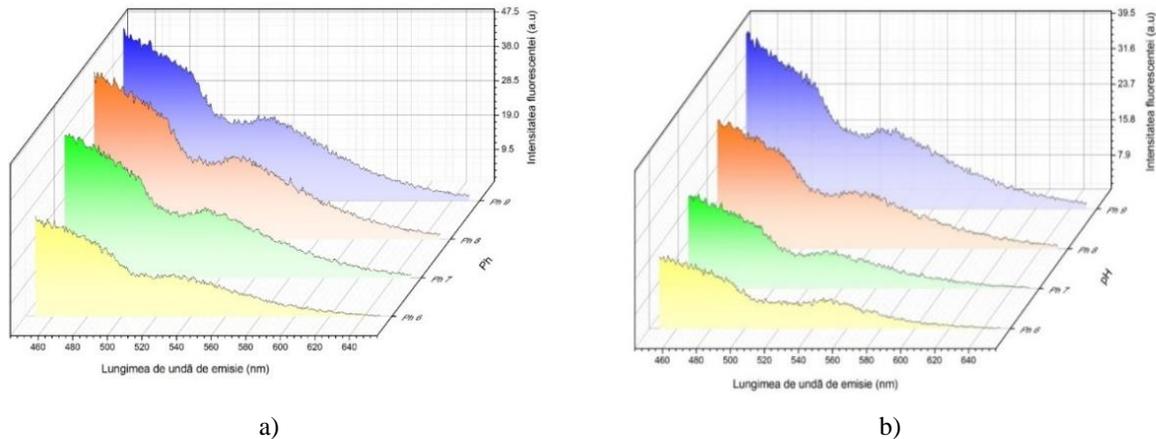


Fig. 5.124. Evolución de la intensidad de fluorescencia del permeado, usando diferentes valores de pH (6, 7, 8, 9): a) después de la filtración con MCNF TiO₂; b) después de la filtración con MCNFM TiO₂.

5.5.4. Estudio del ensuciamiento de una membrana en una célula de flujo

Para analizar el proceso de obstrucción de una membrana durante el proceso de filtración, se eligió un análisis visual de este proceso. Para este propósito, se ha utilizado la metodología presentada en el subcapítulo 4.2.3.1. Se usó una instalación de célula de flujo en la cual una membrana de corte de la membrana polimérica comercial de osmosis inversa tipo ULP 1812-50.

Después de analizar las películas y los marcos correspondientes a cada minuto, se realizaron una serie de representaciones gráficas con el objetivo de revelar el espectro de color, respectivamente la obstrucción del material de filtro mediante la deposición de partículas de color sólido sobre la superficie de filtrado.

Para empezar, se tomó un conjunto de imágenes a intervalos de 5 minutos para lograr para ellas la representación del histograma, que se realizó para una presión de suministro de 2,5 bar y para una cantidad de partículas sólidas de 5 g. Del análisis de los histogramas así obtenidos (figura 5.125) se observa que existen diferencias entre la aleación gráfica y también entre los valores incluidos en este tipo de representaciones gráficas.

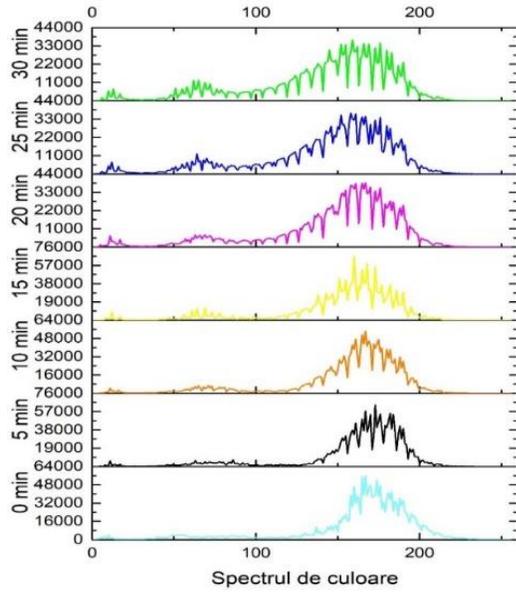
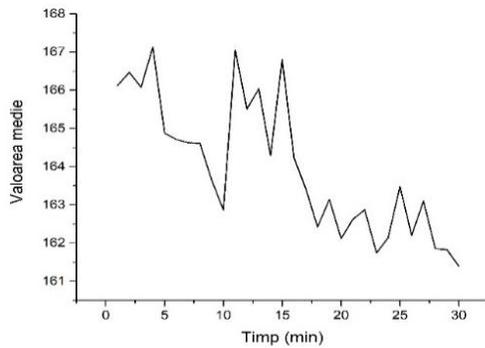
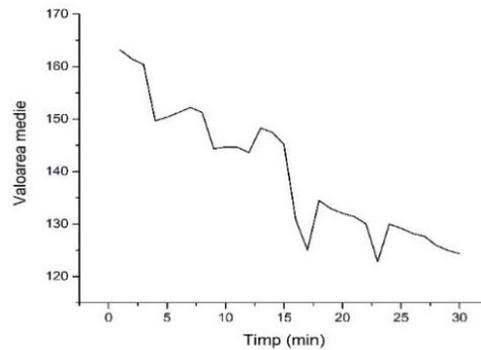


Fig. 5.125. Evolución del espectro de color (uc) para diferentes intervalos de tiempo.

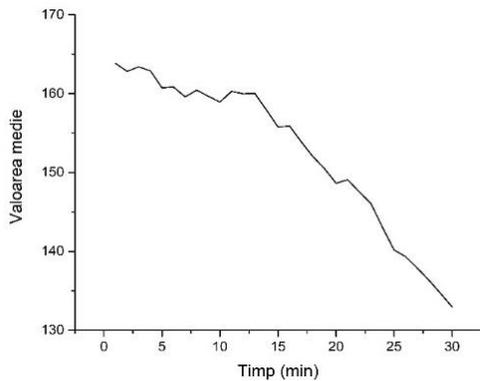
Teniendo en cuenta la metodología de trabajo presentada en el Capítulo 4, se obtienen los resultados, respectivamente, las variaciones en el tiempo de los valores promedio del espectro de color, para una presión de suministro de 4 bar (fig.5.127):



a)



b)



c)

Fig. 5.127. Evolución del tiempo de los valores medios del espectro de color correspondientes a una presión de alimentación de 4 bar: a) para la cantidad de partículas sólidas de 5 g; b) para la cantidad de partículas sólidas de 10 g; c) para la cantidad de partículas sólidas de 25 g.

Del análisis de las representaciones gráficas en las figuras presentadas en este subcapítulo se encuentra que:
 - Se puede usar el método de visualización del proceso de obstrucción a través del análisis de imágenes, pero este método está influenciado por una serie de factores:

- La variación de la intensidad de la luz, que juega un papel importante, y esto da como resultado las variaciones en los valores promedio del espectro de color, el parámetro que se está estudiando en este caso. Esto se destaca en la Figura 5. 126.b. y la Figura 5. 127.b. y c. donde el espectro de color promedio es menor que el espectro de color promedio detalles de las partículas usadas, respectivamente, de menos de 155,9 cc;
- Estos conjuntos de experimentos se realizaron durante un período de 30 minutos, tiempo insuficiente para completar el proceso de obstrucción total;
- El método para obtener los datos necesarios para resaltar el proceso de obstrucción utilizó un software técnico, concretamente Mathcad, en el que se podían analizar más imágenes consecutivamente y se podía hacer lo siguiente: histograma y variación del valor medio del espectro de color con el tiempo;
- Independientemente de los parámetros de funcionamiento del equipo utilizado o la cantidad de material utilizado, se observa que el valor medio del espectro de color tiene una tendencia decreciente a lo largo del tiempo, lo que indica que las partículas sólidas se depositan en la superficie de filtrado y obstruyen.

5.6. Conclusiones sobre las membranas estudiadas a partir de los estudios realizados

A continuación, se presentan las principales conclusiones extraídas a partir de los resultados experimentales.

1. Para el conjunto de experimentos en los que se incrementó la presión (4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 bares) con una velocidad tangencial de 1.5 m/s y a una temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, en la que se pretendía estudiar la permeabilidad de las membranas se sacaron las siguientes conclusiones:

- Se observa que, independientemente del tipo de membrana utilizada, el caudal de permeado varía de forma directamente proporcional a la presión utilizada.
- Si en caso de MCMF el valor de Q_r es constante, no se puede decir lo mismo sobre las otras membranas utilizadas, donde se observa una disminución de esta variable con el aumento de la presión de alimentación. La variación más distintiva es la opción MPOI.
- Para la permeabilidad, se observa la misma dependencia que para el caudal de rechazo.
- Para las membranas cerámicas, la capacidad de rechazo observada es menor que para las membranas poliméricas, en este caso alcanza valores notablemente altos.
- Independientemente del valor de conductividad del agua de entrada y de la membrana utilizada, se observa que la conductividad del permeado disminuye a medida que aumenta la presión.

2. Para los ensayos que emplearon peptona como modelo de agente ensuciante y donde la presión de trabajo varió desde los 5, 7, 9 y 11 bares se han extraído las siguientes conclusiones:

- El caudal de permeado aumenta con el aumento de la presión y lógicamente disminuye el del rechazo.
- La conductividad del permeado tiende a disminuir al aumentar la presión de trabajo para todas las membranas estudiadas. De igual manera el rechazo de las partículas coloidales, expresados en un unidades de turbidez también es elevado y sigue la misma tendencia.

3. Para el conjunto de ensayos en el que se empleó 100 mg/l de peptona, con una presión constante de 7 bares y en la que se modificó la velocidad tangencial se han extraído las siguientes conclusiones:

- Los valores de caudal de permeado y de rechazo varían en función de los valores de velocidad tangencial y lo hacen de forma inversa. Para las membranas de NF el caudal de permeado aumenta, mientras que en el caso de las membranas de OI disminuye.
- Para la conductividad, no se observa una modificación importante con el aumento de la CFV. Al igual ocurre con las turbidez, aunque con la membrana MCNF existe un cierto descenso.
- En el caso de la membrana de OI el descenso de COT en el permeado es muy elevado respecto de la alimentación, indicando un elevado rechazo de la materia orgánica por parte de la membrana.

4. En los experimentos donde la concentración de ácidos húmicos se incrementó desde los 10, 25, 50 y 100 mg/l con una presión constante de 7 bares y un pH ajustado de 7,0 se extrajeron las siguientes conclusiones:

- El caudal de permeado Q_p muestra valores constantes para las membranas MCNFM y MPOI, y en el caso de MCNF este variable cambia inversamente con la variación de la cantidad de AH introducida en el agua.

- Si para MCNF se observa que la velocidad de flujo del permeado muestra un aumento, para MCNFM inicialmente hay un aumento seguido de una disminución, y para MPOI los valores obtenidos son los mismos independientemente de la variación en la cantidad de AH.
- Con respecto a la variación de la conductividad de la alimentación, se observa que está directamente influenciada por la cantidad de AH utilizada. En el caso de MCNFM y MPOI, la permeabilidad varía inversamente con la variación en la cantidad de HA utilizada, y para la MCNF la variación es directamente proporcional.
- Al igual que la conductividad, la turbidez de alimentación muestra la misma variación con respecto a la cantidad de AH. En el caso del permeado, para MCNF y MCNFM aumenta al crecer la concentración de AH. Independientemente del tipo de membrana, la diferencia entre la turbidez en la alimentación y la del permeado es de al menos el 94%;

5. En los experimentos donde se estudia el efecto del cambio de pH (6, 7, 8 y 9) sobre una concentración de ácidos húmicos de 10 mg/l con una presión constante de 7 bar se extraen las siguientes conclusiones:

- Al aumentar el pH disminuye ligeramente el caudal de permeado debido a las transformaciones que sufren los ácidos húmicos que hacen que se depositen sobre la membrana impidiendo la permeación. Esto solo ocurre para MCNF y MCNFM, mientras que para MPOI, se obtuvo un valor constante;
- Para todos los tipos de membrana, se observa que el valor de conductividad en la alimentación aumentó al aumentar el pH al igual que ocurre en los valores obtenidos para el permeado.
- Si para MCNF y MCNFM la variación de la turbidez en la alimentación es inversamente proporcional a la variación de pH, no se puede decir lo mismo sobre la variación de este parámetro en MPOI donde la dependencia es directa.
- Esta diferencia entre valores también se mantiene para el permeado, donde para MCNF y MCNFM los valores de turbidez aumentan al aumentar el pH, y para MPOI, los valores permanecen aproximadamente constantes.
- En MPOI, el valor del parámetro COT en la muestra de alimentación permanece aproximadamente constante. En el caso de los permeados de las membranas cerámicas se observa que disminuye el rechazo del COT al aumentar el pH. Probablemente es debido a la desnaturalización de los ácidos húmicos y a que las membranas se vuelven algo más permeables con el aumento del pH.

6. En la sexta serie de experimentos donde se estudia la influencia de la concentración de calcio (1, 2, 3, 4 mmol/l) sobre una concentración constante de ácidos húmicos (10 mg/l) y a una presión constante de 7 bares y un pH de 7,0 se han extraído las siguientes conclusiones:

- El caudal de permeado aumentó para MCNFM y MPOI, y hubo un descenso para MCNF.
- Para todos los tipos de membrana, el valor de conductividad, tanto en la alimentación como en el permeado, aumentó con el aumento de la cantidad de Ca utilizado. Esto se debe a que el calcio precipita con el ácido húmico y aumenta la concentración de ácidos húmicos sobre las membranas y por ello aumenta la concentración de polarización; disminuyendo el permeado y el rechazo salino.

7. La comparativa entre las membranas MCNF y MCNFM muestra que en todos los casos la membrana modificada (MCNFM) tuvo una mejora en todos las variables, respecto de la no modificada en un rango de porcentaje entre el 2,5 y el 56%. En general, se observa que las características de rechazo de la membrana modificada químicamente son mayores que en la no modificada.

8. En los experimentos en los que se usó la espectroscopía de matriz de excitación-emisión (EEM) como forma de evaluar el rechazo de las membranas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Independientemente de las variables que fueron modificadas (AH, Ca y pH), se puede observar que en el permeado obtenido en ambas membranas, la intensidad de fluorescencia aumentó con el aumento de dicha variable.
- En la membrana modificada (MCNFM), la intensidad de fluorescencia del permeado fue mucho menor que la de la membrana no modificada (MCNF), lo que indica la mayor capacidad de rechazo que le proporciona la modificación química.
- Este método proporciona una indicación cualitativa que resulta muy útil para la evaluación rápida de las muestras de agua de permeado y alimentación.

9. En el análisis de imágenes del proceso de ensuciamiento de la membrana se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Al igual que con el método de espectroscopía de análisis de imágenes, no es posible determinar la cantidad de los componentes depositados sobre la membrana, pero sí se puede resaltar su existencia.
- El proceso de ensuciamiento fue resaltado por valores de espectro de color en unidades de color (0 uC- color negro y 255 uC - para color blanco);
- Como principales ventajas sobre el método espectroscópico, este método puede:
 - Resaltar la variación de un parámetro, en nuestro caso del valor espectral promedio, a lo largo del tiempo.
 - Para la determinación del valor espectral promedio, no se requiere de un equipo costoso, solo una cámara, un receptáculo bien iluminado y un ordenador con un programa de imágenes.
 - Es posible, dada su sencillez que pueda ser utilizado en procesos industriales para controlar el ensuciamiento de las membranas.

CAPÍTULO 6 MODELOS MATEMÁTICOS

6.1. El desarrollo del modelo matemático

Los resultados obtenidos a partir de las determinaciones experimentales han puesto de relieve que el proceso de filtración por OI y NF está influido, tanto por las características de funcionamiento de las instalaciones utilizadas en los ensayos, como por los contaminantes utilizados en estos lotes experimentales.

Los siguientes programas fueron utilizados para generar los modelos matemáticos:

1. Microsoft Excel para generar modelos matemáticos de tipo 2D;
2. TableCurve 3D usado para generar ecuaciones lineales y no lineales de tipo 3D.

Los modelos matemáticos empleados ha tenido en cuenta la representación de los parámetros estudiados, tal y como se presenta en el Capítulo 4.

6.2. Elaboración de modelos matemáticos de tipo 2D con respecto al primer lote experimental

6.2.1. Modelo matemático para la filtración del agua

En la Figura 6.1. se presenta el modelo matemático generado por el programa Microsoft Excel. Es un modelo lineal que describe la dependencia entre el caudal de permeado obtenido y la presión de entrada del líquido en la planta, es decir la permeabilidad de la membrana.

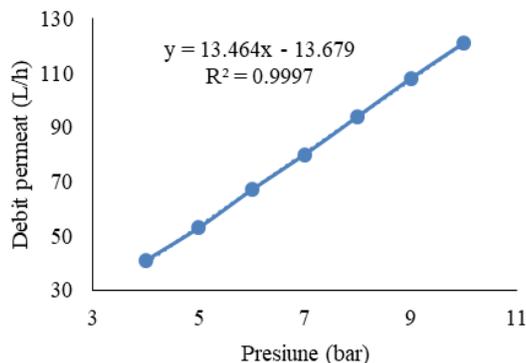


Fig. 6.1. Variación del caudal de permeado en función de la presión de alimentación.

La variación del parámetro estudiado se caracteriza por la ecuación de la forma:

$$y = a + b x \quad (6.1)$$

donde:

x es la presión de alimentación de la planta;
y - el parámetro determinado, L / h;
a, b - constantes.

6.2.2. El modelo matemático para la filtración de agua contaminada con 100 mg/l de peptona

Dentro de este lote experimental se obtuvieron las siguientes ecuaciones (6.2, 6.3, 6.4) en respuesta a la variación de los parámetros estudiados:

$$y = a + b x \quad (6.2)$$

$$y = a + b x + c x^2 \quad (6.3)$$

$$y = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (6.4)$$

donde:

x representa la presión de alimentación de la planta;
y - el parámetro determinado, L / h;
a, b, c y d - los coeficientes de las ecuaciones.

6.2.3 Modelo matemático de influencia la velocidad tangencial (CFV)

Dentro de este grupo experimental, se obtuvieron las mismas ecuaciones matemáticas que describen la variación de los parámetros estudiados como en el caso anterior.

6.2.3.1. Elaboración de modelos matemáticos de tipo 3D

En la Figura 6.2. aparece recogida la superficie de respuesta obtenida utilizando el programa de modelado matemático 3D de TableCurve que describe la variación de la conductividad dependiendo de la cantidad de ácido húmico y la conductividad de la mezcla líquido-sólido a la entrada de la planta de filtración.

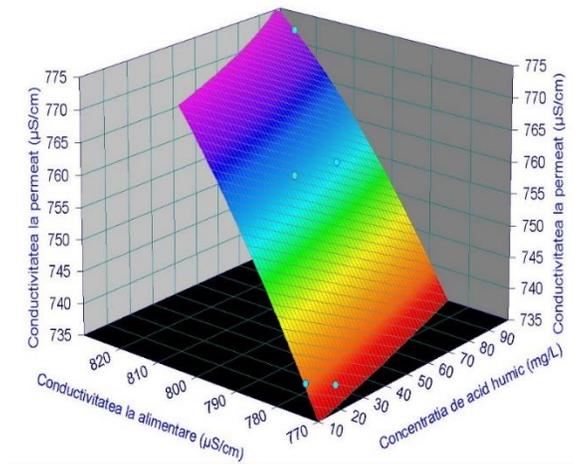


Fig. 6.2. Variación de conductividad del permeado dependiendo de la cantidad de ácido húmico y la conductividad de la mezcla líquido-sólido a la entrada de la planta de filtración

Este superficie de respuesta corresponde a la ecuación de la forma:

$$z = a + bx + cy + dy^2 \quad (6.5)$$

donde:

z es la variación de la conductividad del permeado;
x - la cantidad de ácido húmico;
y - la conductividad de la mezcla líquido-sólido a la entrada de la planta de filtración;
a, b, c, d - los coeficientes de las ecuaciones.

6.3. Elaboración del modelo matemático del lote experimental II para el análisis espectroscópico

Dentro de este conjunto de modelos matemáticos se utilizaron los datos obtenidos en el segundo grupo de experimentos polifactoriales. Vale la pena mencionar que se han obtenido un número de 20.450 valores, que se han utilizado para desarrollar modelos matemáticos.

En la figura 6.3. el área de respuesta obtenida de la variación de intensidad de fluorescencia (a.u.) se presenta según la variación de la longitud de onda de emisión (nm) y la variación de la longitud de onda de excitación (nm) para la membrana comercial en el caso de aumentar el contenido de ácido húmico.

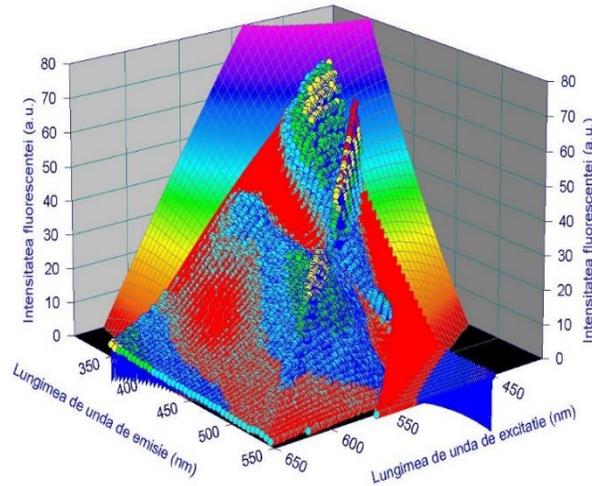


Fig. 6.3. Variación de la intensidad de fluorescencia (a.u.) según la variación de la longitud de onda de emisión (nm) y la variación de la longitud de onda de excitación (nm) para la membrana comercial.

Esta superficie corresponde a la siguiente ecuación:

$$z = a + b \ln x + \frac{c}{y} + d (\ln x)^2 + \frac{e}{y^2} + \frac{f \ln x}{y} \quad (6.6)$$

donde:

- z representa la variación de intensidad de fluorescencia (a.u.);
- x - variación de la longitud de onda de emisión (nm);
- y - varianza de la longitud de onda de excitación (nm);
- a, b, c, d, e, f - los coeficientes de la ecuación.

6.4. Comprobación de los modelos matemáticos

Los modelos matemáticos generados con Microsoft Excel y TableCurve 3D fueron objeto de verificación, y los valores obtenidos para el primer lote experimental de polifactoriales se presentan en las Tablas 6.13-6.14 de la tesis doctoral. Para el segundo lote de experimentos polifactoriales, y debido a que el número de valores a verificar para cada experimento es demasiado alto, sus resultados se presentan en el Anexo 1 de la Tesis Doctoral.

Los siguientes parámetros también se presentan en estas tablas:

- La diferencia entre los dos valores, X_{expe} experimental y matemáticamente obtenido X_{mat} ;
- Error relativo determinado por la relación:

$$e = \frac{X_{\text{mat}} - X_{\text{expe}}}{X_{\text{expe}}} \cdot 100 \quad (6.7)$$

6.5. Conclusiones sobre la modelización matemática

1. Se han utilizado dos modelos matemáticos, a saber, Microsoft Excel y el programa especializado TableCurve 3D;

2. Se ha utilizado el programa de trabajo Microsoft Excel para generar los modelos matemáticos para la dependencia de un único parámetro, a saber, crear una representación 2D, obteniendo así modelos lineales y polinomios de grado 2 y 3;

3. Con el software TableCurve 3D, se han desarrollado las ecuaciones que describen la dependencia entre dos parámetros de entrada que son variables y los parámetros analizados. Se ha pretendido que las ecuaciones obtenidas pudieran pertenecer a la misma categoría. Si en el caso del lote experimental 1 no fue posible determinar las ecuaciones comunes que presentan la variación de los parámetros monitoreados, para el lote no. 2 los experimentos han obtenido ecuaciones comunes que son características para los parámetros analizados para la alimentación y la descarga (es decir, características del permeado);

4. Los coeficientes de correlación correspondientes a las ecuaciones elegidas son:

a. Para el lote no. 1 de experimentos:

- i. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de caudal de permeado, el coeficiente de correlación está entre 0.956 - 0.999;
- ii. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de conductividad ($\mu\text{S} / \text{cm}$), el coeficiente de correlación está entre 0,761 - 0,999;
- iii. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de grado de rechazo conductividad (%) el coeficiente de correlación está entre 0,729 - 0,997;
- iv. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de turbidez (NTU), el coeficiente de correlación está entre 0.335 - 0.999;
- v. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de grado de rechazo turbidez (%), el coeficiente de correlación está entre 0.504 - 0.999;
- vi. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro COT (mg/l), el coeficiente de correlación está entre 0.808 - 0.999;
- vii. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro del grado de rechazo COT (%), el coeficiente de correlación está entre 0,789 - 0,996;
- viii. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro UVA (cm^{-1}), el coeficiente de correlación varía de 0.851 - 0.999;
- ix. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro del grado de rechazo de UVA (%), el coeficiente de correlación está entre 0,762 - 0,999;
- x. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de color (uc), el grado de correlación está entre 0.805 - 0.993;
- xi. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de grado de rechazo de color (%), el coeficiente de correlación está entre 0.885 - 0.999;
- xii. para los modelos matemáticos correspondientes a la variación del parámetro de flujo de permeabilidad ($\text{L} / \text{m}^2\text{h}$), el coeficiente de correlación está entre 0.934 - 0.999;

b. Para el lote no. 2 de experimentos:

- i. Para la membrana comercial, el coeficiente de correlación correspondiente al parámetro de intensidad de fluorescencia (a.u.) tenía valores en los rangos:
 - En caso de variación de pH:
 - en la alimentación: 0,905 - 0,915;
 - en permeado: 0.887-0.903;
 - Para la variación del contenido de ácido húmico (mg/l):
 - en la alimentación: 0,896 - 0,908;
 - en permeado: 0.848 - 0.917;
 - En caso de variación en el calcio (mmol/l):
 - en la alimentación: 0,910 - 0,913;
 - en permeado: 0.915 - 0.931;
- ii. Para la membrana modificada:
 - En caso de variación de pH:

- en la alimentación: 0,902 - 0,907;
- en permeado: 0.804 - 0.888;
- Para la variación del contenido de ácido húmico (mg/l):
 - en la alimentación: 0,901 - 0,911;
 - en permeado: 0,571 - 0,922;
- En caso de variación en el calcio (mmol/l):
 - en la alimentación: 0,902 - 0,904;
 - en el permeado: 0.887 - 0.863;

5. Los valores de los coeficientes de correlación se encuentran dentro del rango de valores más cercano al valor 1, lo que demuestra que las ecuaciones han sido bien identificadas y han dado forma al fenómeno físico de la forma más verdadera posible.

CONCLUSIONES GENERALES

A continuación, se presentan las principales conclusiones derivadas de los resultados obtenidos y expuestos en la presente tesis doctoral.

- Los estudios realizados con las membranas cerámicas de NF han demostrado que poseen una elevada permeabilidad, siendo el flujo obtenido varias veces mayor que el de las membranas poliméricas de OI estudiadas.
- Las membranas cerámicas, especialmente la modificada en su superficie, han mostrado un buen funcionamiento en términos de caudal y rechazo, incluso en condiciones de ensuciamiento severo cuando se han empleado elevadas concentraciones de agentes ensuciantes.
- El uso de agentes ensuciantes (concentración de ácidos húmicos, concentración de peptona y concentración de calcio) y el efecto de las condiciones de operación (pH, presión y CFV,) sobre las distintas membranas estudiadas han permitido evaluar el grado de ensuciamiento de estas de forma satisfactoria y rápida, lo que ha permitido también comparar los tipos de membranas usadas.
- Valores altos de velocidad tangencial, en el caso de las membranas de NF, son muy importantes para minimizar la deposición de materiales sobre la membrana y el desarrollo del ensuciamiento.
- La membrana de OI posee una elevada capacidad de rechazo, mayor que las membranas de NF, pero sus flujos y resistencia al ensuciamiento son inferiores a aquellas.
- El uso de software de simulación ha sido una herramienta muy útil para poder calcular la sección transversal de paso de agua de la membrana de OI.
- La espectroscopía de fluorescencia de excitación-emisión es una herramienta comparativa muy útil y rápida para evaluar el ensuciamiento de las membranas cuando se emplean ácidos húmicos como agentes modelo de ensuciamiento.
- Mediante técnicas de filmación se ha podido apreciar la deposición de los materiales sobre las membranas y se ha evaluado el ensuciamiento usando software de tratamiento de imágenes.

Capitalización de la investigación realizada

I. Artículos publicados en revistas con clasificación ISI:

1. Narcis Barsan, Ion Joita, Marius Stanila, Cristian Radu, **Mihaela Dascalu**, *Modelling wastewater treatment process in a small plant using a sequencing batch reactor (SBR)*, Environmental Engineering and Management Journal, 2014, Vol.13, Nr. 7, 1561-1566, IF = 1,096;
2. Mariana Turcu, Narcis Bârsan, Emilian Moşneguţu, **Mihaela Dascălu**, Dana Chiţimuş, Cristian Radu, *Application of the flocculation process for the industrial wastewater treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Ianuarie 2016, Vol. 16, Nr. 1, IF = 1,096;
3. **Mihaela-Elena Dascalu**, David AmayaVias, Valentin Nedeff, Juan Antonio López-Ramírez, *Characterization studies of a new ceramic nanofiltration membrane with fouling resistant properties for efficient water treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 15, 2016, Nr. 7, IF = 1,096.
4. **Mihaela-Elena Dascălu**, Juan Antonio López-Ramírez, Valentin Nedeff, Emilian Mosneguţu, Dragos Rusu, *Application of excitation emission matrixes spectroscopy to study humic acids rejection with TiO₂*

nanofiltration membrane with en larged area, Scientific Study&Research – Chemistry&Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, Vol.19, Nr. 3, (aceptado, aparece en septiembre 2018).

II. Artículos publicados en revistas indexadas en bases de datos internacionales:

1. **Mihaela-Elena Dascălu**, Emilian Moşneguţu, Valentin Nedeff, Alexandra-Dana Chiţimuş, Narcis Bârsan, *Studies concerning the behavior of the suspended solids in the mixing process*, Journal of Engineering Studies and Research, Vol. 21, 2015, No. 4.

III. Los artículos presentados en congresos y publicados en actas de conferencias:

Conferencias Internacionales en el Extranjero:

1. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Juan Antonio López Ramírez, *Caracterización del funcionamiento de una nueva membrana cerámica de nanofiltración modificada en su capa activa*, modo de publicación: extendido (presentación), 24 - 25 Noviembre, 2015, Cádiz, España;
2. **M.E., Dascalu**, V., Nedeff, J.A. LópezRamírez, Comparison of foulingresilience of two ceramic nanofiltrationmembranes of TiO₂ with enlarged surface, The 13th IWA LeadingEdgeConference on WaterandWastewater Technologies, modo de publicación: extendido (póster, presentación), 13-16 Junio, 2016, Jerez de la Frontera, España.

Conferencias internacionales en el país (Rumania):

1. **Mihaela-Elena Dascălu**, Valentin Nedeff, Emilian Moşneguţu, Mirela Panainte-Lehăduş, Oana Irimia, *Studies concerning the methods of evaluation of the mixing process efficiency*, Second International Conference of Natural andAnthropicRisks (ICNAR), modo de publicación: resumen (presentación), 04 - 07 Junio 2014, Bacău, Rumania;
2. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Juan Antonio Lopez Ramirez, *Effect of operating conditions on newkind of increased surface ceramic nanofiltration membranes*, The 11th International Conference OPROTEH, modo de publicación: abstracto (póster), 4 - 6 Junio, 2015, Bacău, Rumania;
3. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu, *Studies concerning the behavior of the suspended solids in the mixing process*, The 11th International Conference OPROTEH, modo de publicación: abstracto (póster), 4 - 6 Junio, 2015, Bacău, Rumania;
4. **Dascalu Mihaela-Elena**, Mosnegutu Emilian, Valentin Nedeff, Lopez-Ramirez Juan Antonio, *Application of excitation-emission matrix spectroscopy for humic acids removal with two TiO₂ ceramic nanofiltration membranes with increased surface*, The 12th International Conference OPROTEH, modo de publicación: abstracto (póster), 2 – 4 Junio, 2016, Bacău, Rumania;
5. **Dascalu Mihaela-Elena**, Mosnegutu Emilian, Nedeff Valentin, Lopez-Ramirez Juan Antonio, *Use of EEM spectroscopy to assess humic acids rejection with a ceramic nanofiltration membrane*, OPROTEH 2018 The International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building, modo de publicación: abstracto (póster), Junio 27-29, 2018, Bacău, Rumania;
6. F. M. Nedeff, **M.E. Dascalu**, C. Tomozei, A. Fînaru, *Etude concernant les proprietes acoustiques des materiaux recyclables*, COFRROCA, modo de publicación: abstracto (póster), Junio 27-29, 2018, Bacău, Rumania.

IV. Participación de cursos / seminarios / módulos de estudio / módulos de investigación:

1. **EBSCOhostResearchDatabases Trening Session**, 4 Noiembre 2013, Universitatea „Vasile Alecsandri” de Bacău, Rumania;
2. **Jornada de edificacion y ruido**, 5 Marzo 2015, Ayuntamiento de Malaga, Spania;

V. Contratos de investigación:

1. Contrato no 8 / 02.11.2016, recopilación de datos de tráfico para el Plan de Movilidad Urbana Sostenible Bacău, (miembro del equipo);

VI. Becas de doctorado y pasantías

1. *02 Febrero – 29 Mayo 2015*: Realización de una colocación Erasmus en la Universidad de Cádiz, España - "Documentación sobre el proceso de mezcla en el tratamiento y depuración del agua ";
2. *31 Julio - 18 Diciembre 2015*: Realización de una colocación Erasmus en la Universidad de Cádiz, España – "Prácticas de laboratorio en membranas de nanofiltración";

3. 18 Febrero - 13 Mayo 2016: Realización de una colocación Erasmus en la Universidad de Cádiz, España - "Prácticas de laboratorio en membranas de nanofiltración";

VII. Proyectos presentados

1.	<i>Utilización de las tecnologías con membranas para mejorar el tratamiento de agua potable (23.07.2015)</i>
2.	Fijación de la base técnica de averiguación para la tema: <i>Estudios de caracterización funcional e hidrodinámica de membranas de nanofiltración en tratamiento de aguas (01.02.2016)</i>
3.	Resultados experimentales obtenidos para la tema: <i>Estudios de caracterización funcional e hidrodinámica de membranas de nanofiltración en tratamiento de aguas (12.07.2016)</i>

VIII. Exámenes aprobados

1.	<i>Modelación física y principios respecto la adquisición y el tratamiento de los datos experimentales;</i>
2.	<i>Nociones y normas de legislación de los derechos de propiedad intelectual y de ética en la investigación;</i>
3.	<i>Modelación matemática y principios respecto a la simulación numérica;</i>
4.	<i>Management de proyectos de averiguación científica;</i>
5.	<i>El inglés técnico.</i>

Plan de investigación de tesis doctoral:

- Estudios y averiguaciones respecto a la formación de las mezclas en los procesos de tratamiento y purificación de las aguas residuales (presentación Bacau 2014).*
- Estudio comparativo entre membranas cerámicas de nanofiltración y de ósmosis inversa para el tratamiento eficiente del agua (presentación a través de Skype para Cádiz 2017).*

REFERENCIAS

- Andronic Luminița, Duță Anca, Analize fizico-chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate, Universitatea Transilvania din Brașov, Brașov, 2013;
- Ashbolt Nicholas J. , Microbial Contamination of Drinking Water and Human Health from Community Water Systems, Curr Envir Health Rpt, 2, 2015, 95–106;
- Bădăluță Minda Codruța, Crețu Gheorghe, Bazele gospodăririi apelor, Orizonturi Universitare, 2010;
- Bârsan Narcis, Nedeff Valentin, Moșneagu Emilian, Lazăr Gabriel, Epurarea apelor uzate menajere în stații de epurare de capacitate mică, Editura Alma Mater Bacău, ISBN 978-606-527-213-2;
- Bellona Christopher, Membrane Filtration – Reverse Osmosis and Nanofiltration, Department of Civil and Environmental Engineering - Clarkson University, online:http://www.rit.edu/affiliate/nysp2i/sites/rit.edu.affiliate.nysp2i/files/nys2pi_metal_roundtable_bellona.pdf;
- Bhuta Haresh, Advanced Treatment Technology and Strategy for Water and Wastewater Management, XH2O Solutions Pvt. Ltd., Ahmedabad, India, Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse, 2014, Elsevier Ltd;
- Bick Amos, Gillerman Leonid, Manor Yossi, Oron Gideon, Economic Assessment of an Integrated Membrane System for Secondary Effluent Polishing for Unrestricted Reuse, Water 4, 219-236, 2012;
- Chen Li, Yu Yang, Ye Liu, Li-an Hou, Removal of PhACs and their impacts on membrane fouling in NF/RO membrane filtration of various matrices, Journal of Membrane Science 548, 439–448, 2018;
- Chun Youngpil, Zaviska François, Sung-Jo Kim, Dennis Mulcahy, Euntae Yang, In S. Kimb, Linda Zou, Fouling characteristics and their implications on cleaning of a FO-RO pilot process for treating brackish surface water, Desalination, 394, 2016, 91-100;
- Chuyang Y. Tang, Young-Nam Kwon, James O. Leckie, Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid—Effects of solution composition and hydrodynamic conditions, Journal of Membrane Science 290, 2007, 86–94;
- Cîrșină Daniela, Studiu asupra unor tehnologii de denitrificare a apei potabile, Analele Universității “Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu, Seria Inginerie, Nr. 1/2009;

12. Dascălu Mihaela-Elena, Vías David Amaya, Nedeff Valentin, López-Ramírez Juan Antonio, Characterization studies of a new ceramic nanofiltration membrane with fouling resistant properties for efficient water treatment, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, Vol. 15, Issue 7, 1629-1634, 2016;
13. Deac A., Iacob C.A., Reverse osmosis, the optimal solution for water treatment with membranes technology, *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, Vol. 10, 59, Special Issue, No. 1 – 2017;
14. Díez González Teresa, Cristina de la Macorra García, Utilización de membranas como tratamientos terciarios para regeneración de aguas residuales: MEMBRANAS CERÁMICAS, *Revista Tecnología@ y desarrollo*, Volumul XII, UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO - Escuela Politécnica Superior Villanueva de la Cañada (Madrid), ISSN: 1696-8085, 2014
15. Enev Vojtěch, Pospíšilová Lubica, Klučáková Martina, Liptaj Tibor and Doskočil Leoš, Spectral Characterization of Selected Humic Substances, *Soil & Water Res.*, 9, 2014 (1): 9–17;
16. García-Vaquero M.N., López-Ramírez J.A., Influence of organic fouling and operating conditions on nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in natural waters, *Water Science & Technology: Water Supply*, 11, 2011, 473-480;
17. García-Vaquero N., Lee E.N., Jiménez Castañeda R., Cho J., López-Ramírez J.A., Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility, *Desalination*, 347, 2014, 94–102;
18. Hertia (Roman) Cornelia Diana, Evaluarea expunerii la trihalometani din apa potabilă și riscurile asupra stării de sănătate, *Universitatea „Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca, Facultatea de Ştiinţa şi Ingineria Mediului, Cluj Napoca*, 2013, [http://enviro.ubbcluj.ro/cercetare/CUANTUMdoc%20pdf/Hertia%20\(Roman\)%20Cornelia%20Diana%20rezumat%20teza%20de%20doctorat.pdf](http://enviro.ubbcluj.ro/cercetare/CUANTUMdoc%20pdf/Hertia%20(Roman)%20Cornelia%20Diana%20rezumat%20teza%20de%20doctorat.pdf);
19. Hosseinabadi S. Rezaei, Wyns K., Meynen V., Carleer R., Adriaensens P., Buekenhoudt A., Van der Bruggen B., Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 454, 496–504, 2014;
20. Hosseinabadi Sareh Rezaei, Wyns Kenny, Buekenhoudt Anita, Van der Bruggen Bart, Ormerod Dominic, Performance of Grignard functionalized ceramic nanofiltration membranes in Separation and Purification Technology, 2015, 147, 320-328;
21. Hotchkies W. James, P.Eng., Immersed membrane technology eliminating barriers to land development, General Manager - Land Development Systems, ZENON Municipal Systems Inc., 3239 Dundas Street West, Oakville, Ontario L6M 4B2 Canada, September 2000;
22. Ianculescu Ovidiu, Gheorghe Ionescu, Raluca Racoviteanu, *Epurarea apelor uzate*, Editura MATRIX ROM Bucuresti, ISBN: 9736853330, 2001;
23. International Water Association, <https://www.thesourcemagazine.org/new-web-tool-launched-track-surface-water/>, februarie 2018
24. Jinescu, Gh., ş.a., *Dinamica fluidelor reale în instalațiile de proces*, Editura SemnE, Bucureşti, 2001;
25. Johnson Jon, Markus Busch, *Engineering Aspects of Reverse Osmosis Module Design*, Lenntech bv, 2009;
26. Khan Sardar, Shahnaz Maria, Jehan Noor, Rehman Shafiqur, M. Tahir Shah, Islamud Din, Drinking water quality and human health risk in Charsadda district, Pakistan, *Journal of Cleaner Production* 60, 2013, 93-101;
27. Kim Sewoon, Kyoung Hoon Chu, Yasir A.J. Al-Hamadani, Chang Min Park, Min Jang, Do-Hyung Kim, Miao Yu, Jiyong Heo, Yeomin Yoon, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal* 335, 2018, 896-914;
28. Lee B.-M., Seo Y.-S., Hur, J.: Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide using fluorescence EEM-PARAFAC in: *Water Research*, 2015, 73, 242-251;
29. Li, W.T., Chen, S.Y., Xu, Z.X., Li, Y., Shuang, C.D., Li, A.M.: Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study in: *Environmental Science Technoogy*, 2014, 48 (5), 2603-2609;
30. Liu, T., Chen, Z.L., Yu, W.Z., You, S.J.: Characterization of organic membrane foulants in a submerged membrane bioreactor with pre-ozonation using three-dimensional excitationemission matrix fluorescence spectroscopy in: *Water Research*, 2011, 45 (5), 2111-2121;
31. Lopez-Ramirez J.A., Sahuquillo S., Sales D., Quiroga J.M., Pre-treatment optimisation studies for secondary effluent reclamation with reverse osmosis, *Water Research* 37 (2003) 1177–1184, January 2002;

32. López-Ramírez Juan Antonio, Diego Sales Márquez, José María Quiroga Alonso, Comparison studies of feedwater pre-treatment in a reverse osmosis pilot plant, *Desalination* 144 (2002) 347–352;
33. Lungar N., Bodor K., Pacala A., Landi D., Vlaicu I., Manea F., Drinking water treatment using a groundwater source-assessment of three technological variants through pilot-scale investigations, *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, Vol 209, ISSN 1743-3541 (on-line), 2016;
34. Mămăligă Ioan, Curs tehnici de separare a sistemelor omogene, http://www12.tuiasi.ro/users/110/Curs_Tehnici%20moderne%20de%20separare.pdf;
35. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N., Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects in *Desalination*, 2015, 356, 226–254.
36. Mustafa G., K. Wyns, P. Vandezande, A. Buekenhoudt, V. Meynen, Novel grafting method efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 470, 2014, 369–377.
37. Mustafa Ghulam, Wyns Kenny, Buekenhoudt Anita, Meynen Vera, Antifouling grafting of ceramic membranes validated in a variety of challenging wastewaters, *Water Research* 104, 2016, 242-253;
38. Naoko Ogawa, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Membrane fouling in nanofiltration/reverse osmosis membranes coupled with a membrane bioreactor used for municipal wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*, 18, 2010, 292–296;
39. Nedeff V., Măcărescu B., Geamăn V., *Ingineria și protecția mediului în industrie*, Editura Tehnică - Info, Chișinău, 2003;
40. Nerger Bryan A., Peiris Ramila H., Moresoli Christine, Fluorescence analysis of NOM degradation by photocatalytic oxidation and its potential to mitigate membrane fouling in drinking water treatment, *Chemosphere* 136 140–144, 2015;
41. Peña-Méndez Eladia M., Havel Josef, Patočka Jiří, Humic substances □ compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine, *Journal of Applied Biomedicine*, 3:13-24, 2005;
42. Pontié Maxime, Awad Sary, Tazerout Mohand, Chaouachi Oumaïma, Chaouachi Béchir, Recycling and energy recovery solutions of end-of-life reverse osmosis (RO) membrane materials: A sustainable approach, *Desalination* 423, 30–40, 2017;
43. Popa g. Melania – Dana, Metode neconvenționale, ecologice, de epurare a apelor uzate, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca, Facultatea de Zootehnie și Biotehnologii, Cluj-Napoca, 2011;
44. Puhlfürß P., Voigt A., Weber R., Morbé M., Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da, *Journal of Membrane Science*, 174, 2000, 123–133;
45. Qianhong She, Wang Rong, Fane Anthony G., Tang Chuyang Y., Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review, *Journal of Membrane Science* 499, 201–233, 2016;
46. Quang, V.L., Kim, H.-C., Maqbool, T., Hur, J.: Fate and fouling characteristics of fluorescent dissolved organic matter in ultrafiltration of terrestrial humic substances in *Chemosphere*, 2016, 165, 126-133;
47. Racovițeanu Gabriel, *Teoria decantării și filtrării apei*, Matrix Rom București ISBN 973-685-541-4, Ediția 2003;
48. Rădulescu Delia Mihaela, „Modelarea și simularea unui sistem cu rezervoare folosit la neutralizarea pH-ului apei uzate”, Universitatea Politehnică București, *Revista Română de Informatică și Automatică*, vol. 21, nr. 1, 2011;
49. Rîstea Mihail, „Contribuții la studiul procesului de separare aerodinamică a amestecurilor solide cu aplicații în industria alimentară”, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, Bacău 2014;
50. Rodríguez F.J., Schlenger, P., García-Valverde M.: A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances in: *Science of the Total Environment*, 476–477, 2014, 718–730;
51. Rogoveanu (Radosavlevici Iuliana), Dan Niculae ROBESCU, *Epurarea apelor uzate utilizând tehnologii membranare*, Universitatea Politehnica București, *Ecoterra*, no. 29, 2011;
52. Ruiz-García A., Melián-Martel N., Mena V., Fouling characterization of RO membranes after 11 years of operation in a brackish water desalination plant, *Desalination* 430, 180–185, 2018;
53. Saint-Jacques Nathalie, Parker Louise, Brown Patrick and Dummer Trevor JB, Review: Arsenic in drinking water and urinary tract cancers: a systematic review of 30 years of epidemiological evidence, *Saint-Jacques et al. Environmental Health* 2014, 13:44;

54. Shao, S., Liang, H., Qu, F., Yu, H., Li K., Li, G.: Fluorescent natural organic matter fractions responsible for ultrafiltration membrane fouling: Identification by adsorption pretreatment coupled with parallel factor analysis of excitation–emission matrices in: *Journal of Membrane Science*, 2014, 464, 33-42;
55. Spiridon Razvan, Desalinizarea apei, Revista online GREENLY, 2012, online la: <http://greenly.ro/apa/desalinizarea-apei>;
56. Strathmann H., Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment, Institute of Chemical Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, Sustainability Science and Engineering, Elsevier B.V., Volume 2 ISSN 1871-2711, 2010;
57. Tejedor Carlos, Módulo Desalación - Introducción a la Desalación por ósmosis inversa. Conceptos Básicos, Edición 2008.
58. Țîrșoacă (Irimia), Oana Mirela Panainte, Gabriel Lazăr, Coordonator: Valentin Nedeff, Colecția: Procedee și tehnici de protecția mediului, Editura Alma Mater Bacău 2014;
59. Tzotzi Ch., Pahiadaki T., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., Andritsos N., A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes, *Journal of Membrane Science* 296, 171–184, 2007;
60. Urdă A., Angelescu E., Săndulescu I. – *Chimie Tehnologică Generală*, partea I, Editura Universității din București, 2002 (reeditată 2005), http://www.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2013/iun/05_13_03_31tema_5.pdf;
61. Valencia, S., Marín, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H.: Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid in: *Science of the Total Environment*, 2013, 207-214;
62. Wongsasuluk Pokkate, Srilert Chotpantararat, Wattasit Siriwong, Mark Robson, Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand, *Environ Geochem Health*, 2014, 36, 169–182;
63. Yukiko Senga, Satoshi Moriai, Chika Naruoka, Ryoma Nedachi, Shigeharu Terui, Characterizing the photochemical degradation of aquatic humic substances from a dystrophic lake using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in: *The Japanese Society of Limnology*, 2016.
64. Zhuonan Song, Mahdi Fathizadeh, Yi Huang, Kyoung Hoon Chu, Yeomin Yoon, Lei Wang, Weiwei L. Xu, Miao Yu, TiO₂ nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification in: *Journal of Membrane Science*, 2016, 510, 72–7.
65. ***Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi, http://old.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2012/dec/18_14_03_57tema_6_-_alcani.pdf;
66. ***Buletin informativ HYDAC Romania, Nr. 1 / 2009, http://www.hydac.ro/resurse/formulare/HYDAC_News.pdf, online la 17.04.2018;
67. ***GLOBAL WATER CRISIS: THE FACTS, <http://inweh.unu.edu/wp-content/uploads/2017/11/Global-Water-Crisis-The-Facts.pdf>, 2017.
68. ***Hotărârea de Guvern nr. 100/2002 – calitatea apelor de suprafață utilizate pentru potabilizare, online la http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/21-LEGISLATIE_MEDIU_HG_100_2002_Calitate_Ape_suprafata_potabilizare.pdf;
69. ***http://adevarul.ro/news/societate/desalinizarea-apei-mare-8211-solutie-secetei-1_50abd9f87c42d5a6638148f5/index.html;
70. ***<http://cesamancam.ro/hidroxid-de-sodiu-e524.html>
71. ***<http://cito.cellnet.org/PressRoom/graphics/flatsheetmembranebioreactors/pages/03-FlatSheetMembrane03.htm>.
72. ***<http://cv-water.ro/statii-tratare-apa-proces/instalatii-de-osmoza-inversa-pentru-industrie/>
73. ***<http://echipamentedelaborator.ro/produs/balanta-analitica-kern-abj-220-4nm/>;
74. ***<http://energy-center.ro/actualitate-news/prima-statie-de-desalinizare-prin-osmoza-inversa-din-lume-alimentata-din-surse-regenerabile-de-energie/>, 2016;
75. ***<http://omicron.ch.tuiasi.ro/IDEI368/docs/sintezaID368-2009-1.pdf>;
76. ***<http://publications.europa.eu/webpub/eca/special-reports/drinking-water-12-2017/ro/>
77. ***<http://ro.skalar.com/produse/analizoarele-pentru-carbon-organic-total-si-azot-total/>;
78. ***<http://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/polymeric-membranes-porous-non-porous/>
79. ***<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552e.pdf>, The United Nations World Water Development Report 2017, accessed February 17, 2018;
80. ***<http://wikiminiforchem.blogspot.ro/2014/10/ultrafiltration-nanofiltration-and.html>
81. ***<http://www.accion-a-agua.com/areas-of-activity/projects/dc-water-treatment-plants/swro/carboneras/>

82. ***<http://www.analiticlaboratory.ro/phmetre-portabile-seria-profiline/>
83. ***<http://www.apafiltrata.com/notiuni-generale-despre-apa-potabila-date>
84. ***<http://www.apafiltrata.com/osmoza-inversa-explicatii-principiu-ultrafiltrare-explicatii->
85. ***<http://www.apetratate.ro/ro/consultanta;>
86. ***http://www.ascomi.ro/pc/media/NOBEL_osmoza.pdf
87. ***<http://www.asynt.com/wp-content/uploads/2014/03/100.pdf?x54455>
88. ***<http://www.bastechinternational.com/es/bastech-patentes.php>
89. ***http://www.bio.uaic.ro/studenti/cursuri/biofizica/docu/LAB_4_spectrofotometrie.pdf
90. ***<http://www.biofac.dk/products/peptone/>
91. ***<http://www.chimiamediuului.ro/2009/09/04/apa-potabila/>
92. ***<http://www.computerica.ro/edraw-mind-map-creare-diagrame-scheme-bloc/>
93. ***<https://www.wwdmag.com/monitoring-systems/practical-solution-real-time-organic-monitoring>
94. ***<http://www.cttecotech.ro/pdf/fisamembrane.pdf>
95. *** <http://www.processinstruments.ro/produse/analizor-uv254/>
96. ***<http://www.e-learn.ro/tutoriale/gimp/41.htm;>
97. ***http://www.elearning.masterprof.ro/lectiile/primara/lectie_02/distribua_apei_la_nivelul_globului.html
98. ***http://www.elearning.masterprof.ro/lectiile/primara/lectie_02/distribua_apei_la_nivelul_globului.html;
99. ***<http://www.gandul.info/magazin/cum-va-arata-lumea-in-2050-15-motive-de-ingrijorare-14951744,>
online in 13.04.2018
- 100.***<http://www.giangrandi.ch/soft/spiral/spiral.shtml>
- 101.***<http://www.humicin.com.ro/despre/acidul-humic/>
- 102.***http://www.hydac.ro/resurse/formulare/HYDAC_News.pdf
- 103.***<http://www.inopor.com/en/products/ceramic-nanofiltration.html>
- 104.***http://www.isim.ro/nucleu/nucleu204/documente/PN204%20-%20Raport%20faza%201%20_site.pdf
- 105.***<http://www.jasco.ro/produse/spectroscopie/fp-8000-spectrofluorimetre>
- 106.***http://www.katalin-nohse.ro/tratare_ape.php;
- 107.***http://www.labfriend.com.au/content/images/thumbs/0602097_portable-ph-meter-ph-3210-ph-3310.jpg
- 108.***<http://www.labsavers.com.au/images/spectra2.png>
- 109.***<http://www.lenntech.com/membrane-systems-management.htm>
- 110.***<http://www.meat-milk.ro/tehnologii-neconventionale-de-membranare-pentru-prelucrarea-laptelui/>
- 111.***<http://www.nitech.ro/produse/aparate-multi-parametru-de-laborator/multi-9310-9420-ids-9430-ids-566.html>
- 112.***<http://www.nitech.ro/produse/conductometre-portabile/profiline-cond-3110-3210-3310-107.html>
- 113.***<http://www.nitech.ro/produse/ph-metre-portabile/profiline-ph-3110-3210-3310-290.html>
- 114.***<http://www.nitech.ro/produse/turbidimetre-portabile/turb-430-ir-342.html>
- 115.***<http://www.ocio.net/estilo-de-vida/la-mejor-y-peor-agua-del-grifo-de-espana-segun-la-ocu/2/>, 2015;
- 116.***<http://www.punctulcritic.ro/ecaterina-matoi-deficitul-de-apa-in-mena-sursa-de-conflict-sau-cauza-amigratiei.html>
- 117.***<http://www.qatarisbooming.com/article/qatar-achieves-desalination-breakthrough-first-renewable-energy-wind-farm,> 2016.
- 118.***<http://www.rasfoiesc.com/educatie/geografie/ecologie/TEHNOLOGII-AVANSATE-DE-TRATARE19.php>
- 119.***<http://www.riekemetals.com/highly-reactive-metals-and-organometallic-reagents>
- 120.***<http://www.romedic.ro/fotometru-nova-60-nova-spectroquant-aprobare-de-model-emis-de-brml-0H64504;>
- 121.***<http://www.scientia.ro/blogul-scientiari/3457-cata-apa-este-pe-terra.html>
- 122.***http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Procedee_separare/Cap_5.pdf
- 123.***<http://www.soil-biotics.com/files/7373-soilbiotics-humicacid.pdf;>
- 124.***<http://www.tetrapak.com/mx/processing/membrane-filtration/technology>
- 125.***<http://www.topfiltreapa.ro/cartuse-pentru-filtre-de-apa/membrane-pentru-osmoza-inversa/membrana-nanofiltru-purepro-nf-100-gpd/NF100;>
- 126.***http://www.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2013/iun/05_13_03_31tema_5.pdf, 2013;
- 127.***<http://www.wabag.com/the-company/the-wabag-group/wabag-romania/>
- 128.***http://www.wabag.com/wp-content/uploads/2012/04/WABAG_image_ro_2011_rev04_webversion.pdf
- 129.***<http://www.wateronline.com/doc/nanofiltration-the-up-and-coming-membrane-process-0001,> online 22octombrie 2015;

- 130.***<http://www.wesselmann-eng.de/index.php/en/products-energy/cross-flow-filtration>
- 131.***http://www12.tuiasi.ro/users/110/Curs_Tehnici%20moderne%20de%20separare.pdf
- 132.***<https://5.imimg.com/data5/PK/KQ/MY-863101/soya-peptone-250x250.jpeg>
- 133.***https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_unei_statii_de_epurare.jpg
- 134.***<https://cormedic.ro/wp-content/uploads/2018/01/DISTILATOR-APA-GFL-2-4-LITRI-1.pdf>
- 135.***<https://despretot.info/ph-definitie/>
- 136.***https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_chloride#Water_treatment
- 137.***https://en.wikipedia.org/wiki/Grignard_reaction
- 138.***https://en.wikipedia.org/wiki/TableCurve_3D
- 139.***<https://filtro.ro/blog/totul-despre-apa-potabila-legi-parametrii-si-valori-maxime-admise>
- 140.***<https://hipertextual.com/2015/12/calidad-agua-de-grifo, 2015;>
- 141.***https://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/Global%20Programme%20Water%20Strategy%202017-2020_final.pdf
- 142.***https://ro.wikipedia.org/wiki/Acid_clorhidric
- 143.***https://ro.wikipedia.org/wiki/Calitatea_apei
- 144.***https://ro.wikipedia.org/wiki/Hidroxid_de_sodiu
- 145.***https://ro.wikipedia.org/wiki/Reactivi_Grignard
- 146.***<https://water.usgs.gov/edu/watercycleromanian.html#global>
- 147.***<https://www.amex-lab.ro/balanta-analitica-kern-abj-220-4nm.html>
- 148.***<https://www.clubulfoto.com/nikon-d5200-in-test/>
- 149.***<https://www.gimp.org/>
- 150.***<https://www.kelp4less.com/shop/humic-acid-omri/>
- 151.***<https://www.knowreviewtip.com/specs-price/nikon-d5200/>
- 152.***https://www.nikon.ro/ro_RO/product/discontinued/digital-cameras/2016/d5200
- 153.***<https://www.prest.ro/produse/componente/membrane-osmotice/>
- 154.***<https://www.scribd.com/document/98104405/TEHNICI-DE-SEPARARE-CU-MEMBRANE>
- 155.***<https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/TOC/C391-E079D.pdf, 2014>
- 156.***Lege nr. 311 din 28/06/2004 pentru modificarea si completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile Publicat in Monitorul Oficial, Partea I nr. 582 din 30/06/2004, online la <http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/20->
- 157.***Lege nr. 458 din 8 iulie 2002 privind calitatea apei potabile Publicat in Monitorul Oficial, Partea I nr. 552 din 29 iulie 2002, online la [http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/19-legea_458_din_8-06-2002_calitatea_apei_potabile\(1\).pdf;](http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/19-legea_458_din_8-06-2002_calitatea_apei_potabile(1).pdf;)
- 158.***Legea nr. 311 din 28 iunie 2004 pentru modificarea si completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile, http://www.rowater.ro/dacrisuri/Documente%20Repository/Legislatie/gospodarirea%20apelor/LEGE%20311_28.06.2004.pdf online in 16.02.2018;
- 159.***Legea nr. 458 din 8 iulie 2002 privind calitatea apei potabile, <https://foraje-pentru-apa.ro/download/lege-458-calitate-apa-potabila.pdf> online in 27.01.2018;
- 160.[http://aqua-monitor.appspot.com/;](http://aqua-monitor.appspot.com/)
- 161.***Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene Update and SDG Baselines 2017, <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/launch-version-report-jmp-water-sanitation-hygiene.pdf>, accessed February 21, 2018;
- 162.***Raport proiect de cercetare exploratorie ID 368 - Procese combinate de epurare avansata a apelor uzate pentru eliminarea poluantilor organici persistenti si imbunatatirea biodegradabilitatii apelor uzate, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, 2009, [http://omicron.ch.tuiasi.ro/IDEI368/docs/sintezaID368-2009-1.pdf;](http://omicron.ch.tuiasi.ro/IDEI368/docs/sintezaID368-2009-1.pdf)
- 163.***Safely managed drinking water - thematic report on drinking water 2017, <https://data.unicef.org/wp-content/uploads/2017/03/safely-managed-drinking-water-JMP-2017-1.pdf>, 2017;
- 164.***Scientific and technical conference - Water services and the new energy challenges, Palace of Parliament - Bucharest Romania, 2013;
- 165.***SNF Floerger Romania, POTABILIZAREA APEI, <http://www.floerger.ro/certificate/Potabilizarea%20apei.pdf>, 2014;
- 166.***Sterlitech Corporation, SEPA CF Cell Assembly and Operation Manual, USA, www.sterlitech.com, 2015;

- 167.***Tehnologii neconventionale de purificare a apei in vederea potabilizarii, online la:
<http://cttecotech.ro/pdf/fisapotabilizare.pdf>, 2013;
- 168.***TRATAREA MODERNA A APEI, PROIECTE ITT,
<http://www.danex.ro/prezentari/furnizorisiparteneri/40%20TRATAREA%20MODERNA.pdf>, 2011;
- 169.***Water for Africa » Initiative Consultancy Assignment, 2017
http://www.worldwatercouncil.org/sites/default/files/Thematics/Water_for_africa_2017_EN.pdf
- 170.***www.cttecotech.ro/pdf/fisapotabilizare.pdf;
- 171.***www.wabag.com/the-company/the-wabag-group/wabag-romania.
- 172.Oana Țirțoacă (Irimia), Valentin Nedeff, Mirela Panainte, Gabriel Lazar. “Potabilizarea apelor. Procedee și tehnici de filtrare”, Editura Alma Mater, Bacau, 2014, ISBN 978-606-527-355-9.
- 173.Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E. F., Cornelissen E.R., (2011), Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, Separation and Purification Technology, 79, 365–374.
- 174.Wenzheng Yu , Teng Liu, John Crawshaw, Ting Liu, Nigel Graham, Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH, Water Research 139, 353-362, 2018.
- 175.***SEPA CF CELL ASSEMBLY & OPERATION MANUAL,
<https://cdn.thomasnet.com/ccp/10096818/249377.pdf>;