



SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE Y
RECURSOS NATURALES



PROYECTO TC-1202.1 Disminución del costo de la remoción de metales en agua para consumo humano mediante el uso de membranas destinadas al ablandamiento del agua.

**César G. Calderón Mólgora
José de Jesús Linares Ocampo
Areli Gómez Rojas**

Jiutepec, Mor. 2012.

Resumen ejecutivo.

En estudios anteriores realizados por el IMTA se demostró que es posible producir agua potable a partir de una fuente que contiene altas concentraciones de sulfatos, arsénico, plomo y cadmio. El costo de producción de agua calculado en esa ocasión fue de \$3.13/m³.

Con la finalidad de abatir el costo de producción del agua, se propuso utilizar membranas de nanofiltración destinadas a la remoción de dureza (con rechazo nominal de 70% de NaCl) como una alternativa para producir agua potable.

Mediante pruebas de laboratorio se verificó si dichas membranas tenían la capacidad de remover eficientemente cadmio y arsénico a partir de soluciones preparadas con agua deionizada y altas concentraciones de los metales en cuestión. Las pruebas mostraron que la membrana considerada tiene la capacidad de remover dichos metales.

Una vez corroborada la capacidad de la membrana NE4040-70 para remover cadmio y arsénico, se procedió a tratar agua proveniente de la mina Fresnillo, que se localiza en la ciudad de Fresnillo, Zac. Las pruebas, llevadas a cabo a nivel semipiloto, en un banco de pruebas, mostraron que la membrana utilizada es capaz de remover tanto los metales pesados considerados en la fase de laboratorio, así como plomo, sulfatos y bicarbonatos. El agua producida satisface los requisitos de la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 (2000).

La energía específica de la membrana NE4040-70 fue de 0.17 Kwh/m³ de agua producida. Asimismo, como el rechazo de sílice (sustancia inocua para el humano) no es importante, el potencial de incrustación de la membrana está dado exclusivamente por sulfato de calcio. El tipo de agente antiincrustante que se requiere es más económico que el de sílice. Un tercer factor que tiene impacto en el costo de tratamiento del agua es la remineralización del permeado de la nanofiltración. En este caso, no es necesario remineralizar el agua, ya que tiene suficiente alcalinidad para no resultar corrosiva.

Por lo anterior, el costo de producción de agua utilizando esta membrana, con rechazo nominal de 70%, es de \$ 1.98/m³. Así, si se utiliza este tipo de membrana para tratar el agua de la mina Fresnillo, se logra una reducción del costo de producción de agua de \$1.15 con respecto a la utilización de membranas con rechazo nominal de 89%.

Contenido

1. Antecedentes	1
2. objetivo.....	3
3. Marco teórico.	4
3.1 Desarrollo histórico y estado del arte de la nanofiltración	5
3.2 Limitantes e inconvenientes del proceso.....	7
3.2.1 Optimización del pretratamiento.	8
3.2.2 Selección y modificación de las membranas.	8
3.2.3 Diseño de los módulos y las modalidades de operación.	9
3.2.4 Métodos de limpieza.....	10
3.3 Remoción de metales pesados con membranas de nanofiltración	11
3.4 Modelos matemáticos.	12
3.4.1 Modelo termodinámico irreversible de Spiegler-Kedem.	12
3.4.2 Modelo basados en ecuación extendida de Nernst-Plank.....	15
3.5 Rendimiento de las membranas en función de la química del agua.	17
3.6 Consumo energético de las membranas de ósmosis inversa y nanofiltración.	19
4. Desarrollo experimental	22
4.1 Material y métodos.....	22
4.2 Caracterización de las membranas.....	24
5. Resultados	28
5.1 Pruebas con agua sintética	28
5.1.1 Remoción de arsénico V.....	28
5.1.2 Remoción de cadmio.....	30
5.2 Pruebas con agua de mina	32
6. Proyección de una instalación.....	35
6.1 Costeo del agua producida	37
7. Conclusiones.....	41
8. BIBLIOGRAFÍA	42

Índice de tablas.

Tabla 3.1. <i>Comparación de calidad de agua producida por distintas membranas.</i>	21
Tabla 5.1 Características del agua de mina	32
Tabla 6.1. Calidades de agua en los distintos puntos del proceso (PROGRAMA CSM4PRO)	36
Tabla 6.2. Calidades de agua en las distintas corrientes del proceso (PROGRAMA ROSA).....	37
Tabla 6.3. Comparativo de costos.....	40

Índice de figuras.

Figura 3.1. Componentes del módulo enrollado en espiral. (a) sobre de membranas conectados al tubo de permeado con espaciadores de alimentación entre las hojas (Fane, 2005). (b) Líneas de flujo en el módulo (fitsol).....	6
Figura 3.2. Obtención de la permeabilidad de agua pura (L_p).....	14
Figura 4.1. Diagrama del circuito de la celda Sepa CFII (Fuente: SEPA CF Instructions Manual).....	23
Figura 4.2. Diagrama del Banco de pruebas.....	24
Figura 4.3. Potencial Z de la membrana NE70 (CSM).....	25
Figura 4.4. Potencial z de la membrana DL (GE).....	26
Figura 4.5. Potencial Z de la membrana NF270 (Filmtec).....	27
Figura 5.1. Remoción de arsénico V en función del pH de la solución.....	29
Figura 5.2. Remoción de arsénico V en función de la presión de operación.....	30
Figura 5.3. Remoción de cadmio en función de la concentración proporcional de sulfatos y cloruros en el agua.....	31
Figura 5.4. Eficiencias de remoción de sulfatos, arsénico, plomo y cadmio.....	33
Figura 6.1. Diagrama general de la planta de NF.....	35
Figura 6.2. Resultados del diseño con el programa ROSA.....	38
Figura 6.3. Cálculo de la dosis de antiincrustante con el software Avista Advisor 3.	39

1. ANTECEDENTES

La cantidad de agua que precipita anualmente sobre el territorio nacional es del orden de 1,489 km³, la mayor parte regresa a la atmósfera por procesos de evapotranspiración y aproximadamente 460 km³ son aprovechables para los diversos usos del agua incluyendo los servicios ambientales. La disponibilidad media natural per cápita de agua, que es el cociente del volumen aprovechable entre la población total, para México en el año 2009 fue de 4,263 m³/persona·año.

Como el volumen de agua es más o menos estable y la población continuara creciendo, se estima que para 2030 la disponibilidad se reducirá a 3,800 m³/persona·año (CONAGUA 2011). De acuerdo con la clasificación del Programa Hídrico Internacional de la UNESCO, una disponibilidad anual media entre 2,000 y 5,000 m³/persona·año es baja.

Esto implica que en la medida en que aumente la población en el país se tendrán que utilizar más eficientemente los recursos hídricos y será necesario aprovechar fuentes de agua que en otras condiciones no se considerarían como opciones de suministro. Ejemplo de ello son las instalaciones de tratamiento avanzado que ha instalado PEMEX en Cadereyta, N.L., y la Central Termoeléctrica Naco-Nogales en las que se obtiene agua de alta pureza, a partir de agua residual tratada, para alimentar calderas de alta presión.

A nivel municipal, también es previsible que las fuentes actuales de suministro no sean suficientes en el corto o mediano plazo y sea necesario recurrir a otras fuentes no convencionales. En ciudades como Fresnillo, Zac., Pachuca, Hgo., o Parral, Chih., que se ubican en zonas en que la disponibilidad del agua es menor que la media nacional y donde hay minería activa tanto en el interior de la ciudad como en los alrededores. El agua que se extrae de las minas, para poder continuar con la explotación mineral, es una fuente potencial de abastecimiento.

En la mayoría de los casos, el agua que proviene de yacimientos minerales presenta una calidad no apta para consumo humano directo. El agua al entrar en contacto con los minerales los disuelve en mayor o menor medida (USGS, 1999). De esta forma, el agua proveniente de las vetas minerales contendrá parte de los minerales que conforman el yacimiento y, dependiendo de la composición, puede ser que contenga metales pesados y altas concentraciones de aniones como bicarbonatos, cloruros, fluoruros y sulfatos, así como alta dureza.

En 2010 el IMTA llevó cabo pruebas de tratabilidad de agua en Fresnillo, Zac., en la mina del mismo nombre que se encuentra dentro de la cabecera municipal. En

esa ocasión se utilizó un proceso de nanofiltración con membranas de rechazo nominal de 89% (NaCl).

Se eligió la nanofiltración como sistema de tratamiento dado que el agua contiene arsénico, cadmio, dureza, fluoruros y sulfatos en concentraciones superiores a los límites máximos permisibles señalados en la Modificación de la NOM-217-SSA1-1994 (2000). Si bien los contaminantes presentes en el agua podrían ser removidos por diversos procesos tales como precipitación química, coagulación floculación, intercambio iónico, además de los procesos de membrana. Dada la complejidad del agua a tratar, se tenían que usar trenes de tratamiento que involucraban dos o tres de dicho procesos. Esto implicaba una mayor inversión y considerando el manejo de los lodos producidos, los costos de producción serían muy elevados.

El agua producida, mediante el sistema de nanofiltración fue de carácter potable y se calculó que los costos de producción del agua, sin incluir la amortización de la inversión, eran de \$3.27/m³ (Calderón *et al.* 2010). Sin embargo, para el organismo operador de la ciudad, el costo de producción todavía resultaba muy elevado.

Con el fin de abatir los costos de producción de agua a partir de la mina Fresnillo se planteó llevar a cabo pruebas de tratabilidad para la remoción de metales pesados utilizando membranas de nanofiltración con rechazo nominal menor o igual que 70% de NaCl. Este tipo de membranas, normalmente son utilizadas para remoción de dureza.

2. OBJETIVO

Determinar si membranas de nanofiltración con rechazos nominales menores o iguales que 70% de NaCl son factibles técnica y económicamente para la eliminación de metales pesados del agua destinada para consumo humano.

3. MARCO TEÓRICO.

La nanofiltración ha sido definida como un proceso de membrana que se ubica entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración.

La selectividad característica de las membranas define a la ósmosis inversa como la encargada de la separación de sales monovalentes, mientras que la ultrafiltración se ocupa de los solutos orgánicos con peso molecular mayor que 1,000 Da. El intervalo comprendido entre estos dos procesos abarca tanto las sales divalentes, parcialmente las monovalentes y los solutos orgánicos con peso molecular menor o igual que 1000 Da; el proceso de membrana que actúa en este intervalo es conocido como nanofiltración.

El término nanofiltración fue acuñado hasta la segunda mitad de la década de 1980, pero tales membranas existen desde la década de 1960, periodo en que se denominaban como membranas de ósmosis inversa abierta, ósmosis inversa holgada o de ultrafiltración ceñida (Linder y Kedem, 2005).

Las membranas de nanofiltración, tal como lo explican Moulder y colaboradores (2005), pueden ser clasificadas como poliméricas o inorgánicas con base en los materiales de elaboración.

La mayoría de las membranas poliméricas son no porosas y con la presencia de un grupo iónico. Debido a la fuerte interacción con el agua, las membranas se hinchan, este fenómeno le confiere propiedades específicas.

Las membranas inorgánicas, por su parte, presentan meso poros discretos con diámetros de 1 a 15 nm. Este tipo de membranas no sufren modificación morfológica en presencia del agua, por lo que permanecen igual estando secas o hidratadas (Yu, 2006).

El desempeño de las membranas porosas y no porosas puede ser el mismo, sin embargo, los mecanismos de separación de los solutos del agua son diferentes. Para las membranas porosas ocurre un cribado, mientras que para las membranas no porosas el mecanismo de solución-difusión sería el principal, aunque este último también se presenta en las membranas porosas.

Cuando los solutos son iónicos, es probable que la exclusión por el efecto Donnan sea el principal mecanismo de retención de los iones en el lado de alimentación de la membrana, pero los otros mecanismos sigan estando presentes (Moulder *et al.* 2005).

3.1 **Desarrollo histórico y estado del arte de la nanofiltración**

La nanofiltración (NF) es un proceso de membrana cuyo intervalo de separación se ubica entre la ósmosis inversa (OI) y la ultrafiltración (UF). El desarrollo de dicho proceso está íntimamente ligado al de la OI, de hecho, el vocablo Nanofiltración se acuñó hasta 1984, y si bien el objetivo era denominar al proceso de membrana que cubría el intervalo de separación de solutos entre las sales monovalentes (OI) y compuestos orgánicos con pesos moleculares de 1000 Da. La razón principal para buscar un nombre específico para el proceso fue de carácter comercial, ya que el término “ósmosis inversa holgada”, que era una de las formas como se denominaba a ese intervalo de separación, creaba la impresión de una fuga involuntaria de solutos. Otro término que se había considerado era el de membranas híbridas de OI/UF. Ninguno de los términos se traducía bien al japonés e incluso la palabra híbrido tenía una connotación negativa en dicho idioma (Petersen, 2005).

En 1962 Loeb y Sourirajan desarrollan la primer membrana de ósmosis inversa se trató de una membrana asimétrica de acetato de celulosa.

Los primeros módulos de membranas enrollados en espiral (Figura 3.1) aparecen en el mercado en 1963 (Ridgway, 2008). Esta configuración es la más popular y es el forma más económica de empacar membranas de ósmosis inversa y de nanofiltración (Bartels *et al.* 2007).

Linder y Kedem (2005) señalan que para 1970 había una amplia gama de membranas disponibles comercialmente que incluían lo que años más tarde se denominó como nanofiltración. El material de que estaban hechas tales membranas eran acetato de celulosa, que ofrecían buena capacidad de separación, pero su estabilidad química y biológica era baja y se reflejaba en cambios continuos en la capacidad de rechazo y en pérdida de flux por efecto de la compactación.

También estaban disponibles en el mercado unas membranas anisotrópicas de complejos polielectrolíticos fabricadas mediante la acción electrostática de polianiones fuertemente ácidos y policationes fuertemente básicos. Estas membranas abarcaban toda el intervalo de separación desde ósmosis inversa y ultrafiltración incluyendo membranas con pesos moleculares de corte de 1000, 500 y 380 Da., es decir de nanofiltración. Sin embargo, no alcanzaron gran difusión quizá por su baja resistencia mecánica, la pérdida de flux por compactación y la variabilidad en el rechazo cuando se aplicaban a soluciones de fuerza iónica elevada.

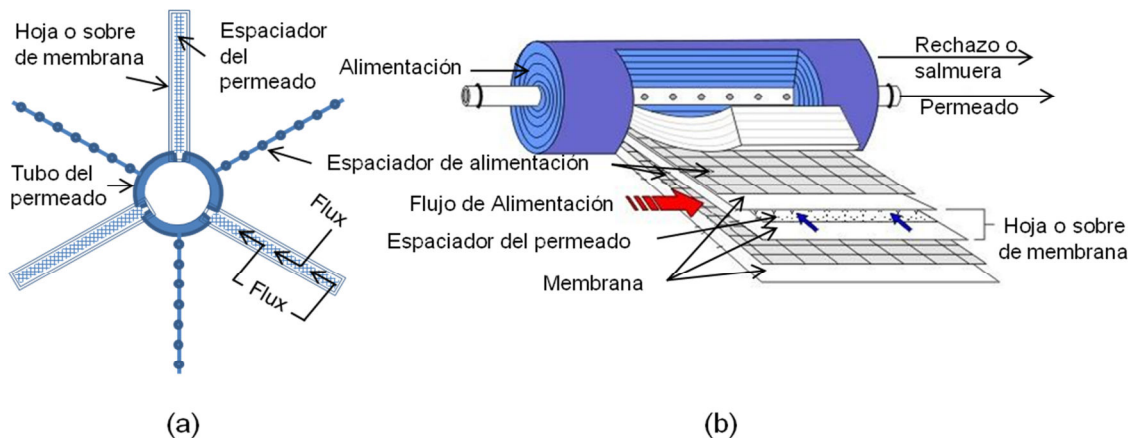


Figura 3.1. Componentes del módulo enrollado en espiral. (a) sobre de membranas conectados al tubo de permeado con espaciadores de alimentación entre las hojas (Fane, 2005). (b) Líneas de flujo en el módulo (fitsol).

En 1972 John Cadotte y colaboradores desarrollan la primer membrana de película delgada compuesta (TFC por sus siglas en inglés) (Ridgeway, 2008). Este tipo de membranas ofrecían una gran ventaja sobre las membranas asimétricas integralmente recubiertas, ya que tanto el soporte como la barrera selectiva podían ser optimizadas de forma independiente.

En 1976 John Cadotte y colaboradores combinaron piperazina con cloruro de trimesoil y lo entreveraron con cloruro de isoftaloil para producir una serie de membranas compuestas de película delgada con fluxes muy altos y con alta permeabilidad a los cloruros en solución acuosa pero con alto rechazo de sulfatos. La oficina de investigación y tecnología del agua de los Estados Unidos, que financió el proyecto, no consideró útiles a tales membranas, pero un fabricante (Filmtec) vio en ellas posibilidad para aplicaciones industriales (Petersen, 2005).

Durante el resto de la década de 1970 y la de 1980 se investigó en la aplicación de diversos materiales poliméricos como policarbonato, PVC, poliamida, PVDF, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, polisulfona o poliestersulfona (PES) ya fueran como soporte o para el desarrollo de la película selectiva.

Comercialmente, las membranas de nanofiltración del tipo TFC no estuvieron disponibles hasta 1980. Fueron lanzadas al mercado inicialmente por Filmtec, pero muy pronto casas como PCI y Toray ofrecieron también membranas de este tipo. Las aplicaciones fueron para la desalación del suero, ablandamiento del agua, remoción de materia orgánica en aguas superficiales, remoción de sulfatos en agua de mar, reciclado de tintas y colorantes, reciclado de pinturas aniónicas

electroforéticas basadas en melamina para acabados de superficies de aluminio, así como la remoción de radio en aguas subterráneas.

Las tendencias recientes para la fabricación de membranas son el uso de polímeros altamente entrecruzados con el fin de obtener estabilidad en las membranas a pH bajo o alto, a temperaturas altas o con solventes orgánicos. Las membranas de NF contienen grupos funcionales que pueden estar cargados, dependiendo del pH de la solución en contacto con la membrana. Normalmente, las membranas tienen una carga eléctrica negativa en pH neutro, con el punto isoeléctrico alrededor de 3 a 4 (Van der Bruggen y Geens, 2008).

Con el fin de mejorar las propiedades de las membranas se han incorporado nanopartículas de zeolitas en el tejido polimérico de la capa activa y es un claro ejemplo de membranas de película delgada nanocompuesta. Este tipo de membranas se encuentran disponibles comercialmente y están enfocadas directamente a la desalinización de agua de mar, las ventajas que ofrecen (de acuerdo con la información del fabricante) son requerir hasta 20% menos presión que las membranas convencionales para desalinizar agua de mar, o en su defecto tener mayor flux con la misma presión aplicada. Sin embargo, estas innovaciones todavía no se incorporan en forma comercial a las membranas de nanofiltración.

3.2 Limitantes e inconvenientes del proceso.

En las revisiones del estado del arte hecha por diversos investigadores, el ensuciamiento de las membranas de NF y OI es uno de los mayores inconvenientes que enfrentan ambos procesos (Van der Bruggen and Geens, 2008, Goncharuk *et al.* 2011, Van der Bruggen *et al.* 2008, Maleb and Ayoub 2011).

El ensuciamiento es el proceso que resulta en la merma del desempeño de una membrana debido a la acumulación de sustancias particuladas o disueltas ya sea sobre la superficie externa (activa), en la embocadura de los poros o en el interior de los mismos (Koros *et al.* 1996).

Schäfer y sus colaboradores (2005) hicieron una extensa revisión de la literatura concerniente al ensuciamiento en la nanofiltración y señalan que los factores que contribuyen al ensuciamiento son diversos y están fuertemente interrelacionados. Las principales categorías de ensuciamiento son: orgánico, inorgánico, particulado y biológico. Asimismo anotan que mientras que los trabajos de investigación se centran en un mecanismo o categoría de ensuciamiento a la vez, en la mayoría de las instalaciones industriales y municipales de nanofiltración el ensuciamiento ocurre por efecto de las cuatro categorías.

Las estrategias para prevenir el ensuciamiento incluyen: 1) la optimización del pretratamiento, 2) la selección y la modificación de las membranas, 3) el diseño de los módulos junto con las modalidades de operación y 4) los métodos de limpieza.

3.2.1 Optimización del pretratamiento.

El objetivo del pretratamiento es acondicionar el agua para proteger a las membranas y permitir que trabajen, de acuerdo con las características del agua a tratar, a su máximo desempeño y durante el mayor tiempo posible.

Para ello es necesario remover materiales abrasivos que pudieran causar daño mecánico a las membranas; remover materia coloidal y particulada para evitar que tapone a las membranas; modificar las condiciones fisicoquímicas del agua para evitar que se formen cristales de sales insolubles que terminen incrustando a las membranas; evitar la colonización bacteriana de las membranas y; evitar la presencia de sustancias oxidantes como cloro u ozono que puedan dañar la superficie activa de la membrana.

3.2.2 Selección y modificación de las membranas.

En general las membranas poliméricas de nanofiltración presentan una carga eléctrica negativa $pH > 4$ y el punto isoeléctrico se encuentra alrededor de 3.3. Al contar con esta carga eléctrica negativa, existe una tendencia natural a atraer sustancias con carga positiva, ya sea un catión, o bien una partícula suspendida que termine adhiriéndose a la superficie de la membrana. Esto puede marcar la pauta para que ocurra el atascamiento de la membrana.

La modificación de las membranas es, potencialmente, la mejor solución para obtener membranas resistentes al ensuciamiento mediante la inserción de grupos hidrofílicos en la estructura polimérica de tal manera que el material sea menos hidrofílico y menos propenso al ensuciamiento orgánico (Al Almoudi *et al*, 2006).

Se acepta que las membranas con una superficie rugosa son más susceptibles al atascamiento. Al modificar la rugosidad de la membrana disminuye la susceptibilidad al ensuciamiento. Louie y su equipo (2006), utilizaron PEBA1657 un elastómero termoplástico hecho de polieter flexible y poliamida rígida para recubrir membranas comerciales. Cuando el recubrimiento se aplicó a una membrana para desalinización de agua de mar SWC4 (Hydranautics) la disminución en la tasa de ensuciamiento compensó la pérdida del flux, pero la reducción de flux que se observó en una membrana de OI para agua salobre (ESPA, Hydranautics que tiene un flux mayor que la membrana para agua de mar) no fue compensada por la reducción en la tasa de ensuciamiento.

Es previsible que al recubrir una membrana de nanofiltración, que tiene una permeabilidad al agua pura mayor que la de las membranas de ósmosis inversa, se observe un decremento de flux todavía mayor que el de la membrana de agua salobre.

La síntesis de membranas de nanofiltración de poliamida amfifílica dendrítica (PAD) que se obtiene a partir de la disolución de dendrímeros en metanol y la subsecuente percolación de la solución sobre las capas de soporte (Sanz de Jubera *et al.* 2012), arroja como producto una membrana con una rugosidad menor que las elaboradas por polimerización interfacial; el espesor de la capa activa es aproximadamente 1/10 de las membranas TFC y la selectividad agua/soluto es ajustable. Pero las membranas PAD todavía no están disponibles comercialmente.

En UCLA sintetizaron membranas nanocompuestas de nanopartículas de zeolita dispersadas en película de poliamida (Jeong *et al.* 2007). Estas membranas ya fueron escaladas a nivel comercial a través de la marca NanoH₂O. Una de las ventajas que ofrecen es una recuperación casi total del flux inicial después de la limpieza química de las membranas. Asimismo, en el contrato de desempeño de las membranas (<http://www.nanoh2o.com/products/membrane-performance-contract>) garantizan ahorros en energía e incremento en la productividad. A la fecha, todavía no manufacturan membranas para agua salobre ni de nanofiltración.

Como puede deducirse de las líneas anteriores, la modificación de membranas puede ser una solución muy atractiva, sin embargo, en proyectos de aplicación, esto no es viable por lo que la labor del diseñador debe enfocarse en la selección adecuada de la membrana a utilizar.

3.2.3 Diseño de los módulos y las modalidades de operación.

Entre los avances que se han implementado en los módulos o elementos de las membranas comerciales están las mejoras hechas a las mallas o entramados del acarreador del permeado y al espaciador de alimentación. Este último, como se trata de una malla cuya función es mantener un canal para el flujo de alimentación/salmuera entre las dos fases (caras) de una membrana plana en el elemento enrollado en espiral.

El espaciador tiene varias funciones en los elementos enrollados en espiral: provee una trayectoria evidente para que el agua fluya a través del elemento; genera turbulencia para que el mezclado de la salmuera minimice la concentración de polarización; minimiza la pérdida de carga del agua que se desplaza de forma tangencial a la superficie de la membrana. Normalmente se utilizan espaciadores

de 26 a 31 milésimas de pulgada de espesor, que presupone que el agua de alimentación tiene un potencial de ensuciamiento bajo.

Si el agua de alimentación no tiene la calidad requerida, la capacidad de ensuciamiento es mucho mayor y puede resultar en el taponamiento más rápido del espaciador de alimentación, esto se manifiesta en presiones de operación mayores y limpiezas químicas más frecuentes.

La introducción del espaciador de 34 milésimas de pulgada (0.8636 mm) de espesor, que se logró por las mejoras en la tecnología de manufactura de los elementos enrollados en espiral, permite optimizar las funciones del espaciador y con ello se pueden tratar mediante membranas de NF y OI aguas con mayor potencial de ensuciamiento como aguas superficiales con un pretratamiento convencional (coagulación-floculación-sedimentación-filtración) o efluentes de tratamientos biológicos secundarios y con filtración multimedia (Bates *et al.* 2008)

La elección del tipo de espaciador, o mejor dicho, de la membrana que contenga uno u otro tipo de espaciador, estará en función de la calidad del agua a tratar, mientras mayor sea el potencial de ensuciamiento del agua, tendrá que elegirse la membrana con mayor espaciador.

3.2.4 Métodos de limpieza.

Existen diversos reactivos para llevar a cabo la limpieza de las membranas. En muchos casos los fabricantes de membranas están asociados con algún fabricante de reactivos para limpieza y a través de esta alianza establecer el método de limpieza más apropiado para las membranas en cuestión.

Sin embargo, el protocolo de limpieza no solo es específico de la membrana, sino que depende del agente que causa el ensuciamiento.

La limpieza alcalina es con frecuencia la más importante, ya que las aguas superficiales y las residuales contienen materia orgánica, o en su defecto, coloides inorgánicos recubiertos de materia orgánica. El objetivo principal de la limpieza alcalina es la remoción de los ensuciantes orgánicos de la superficie de la membrana o de los poros de la misma.

La limpieza ácida busca disolver las sales precipitadas incrustadas en la superficie de la membrana. En los agentes ácidos se formulan con base en ácido nítrico, ácido cítrico, ácido fosfónico y ácido fosfórico. Por lo general también incluyen un detergente catiónico o no iónico y un agente secuestrante.

La limpieza enzimática con frecuencia puede ser llevada a cabo a pH más cercanos a la neutralidad. Las enzimas se consideran para la limpieza de

membranas cuando se cree que haya bioensuciamiento o cuando la causa del ensuciamiento sea por polisacáridos. Las enzimas son muy específicas en su actuar y se utilizan para una condición de suciedad en particular o cuando los otros agentes de limpieza (alcalina o ácida) han fallado.

3.3 Remoción de metales pesados con membranas de nanofiltración

La remoción de metales pesados a través de la nanofiltración ha sido estudiada por diversas razones, quizá la más recurrente sea para evitar la contaminación ambiental de cuerpos de agua (Qdais and Moussa 2003, Ballet *et al.* 2004, Mohammad *et al.* 2004, Taleb Ahmed *et al.* 2008, Murthy and Chaudhari 2009, Al-Rashdi *et al.* 2012) y para la recuperación de sales metálicas disueltas en corrientes ácidas (Tanninen *et al.* 2006). En forma menos frecuente, también se han reportado aplicaciones para potabilización (Sato *et al.* 2002, Yoon *et al.* 2005, Kim *et al.* 2006, Akbari *et al.* 2010).

Para las membranas poliméricas de nanofiltración, las eficiencias de remoción de metales pesados reportadas en la literatura, están en estrecha relación con el rechazo nominal de la membrana utilizada, el pH del agua a tratar y el tipo de contraión asociado con el metal pesado. Esto último es especialmente importante cuando el pH del agua es mayor que el punto isoeléctrico de la membrana.

Metales pesados como Cd, Ni, Pb o Hg suelen estar asociados directamente con aniones ya sean monovalentes (Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-) o polivalentes (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Como las membranas poliméricas tienen una carga eléctrica negativa a partir de $\text{pH} \approx 3.3$, el rechazo por efecto electrostático es sobre los aniones y por lo mismo, en la medida que el anión sea rechazado, el catión lo será para que tanto el agua de alimentación como el permeado conserven su condición de electroneutralidad.

El arsénico y el cromo en sus formas solubles suelen formar, en conjunto con el oxígeno, aniones y en consecuencia su rechazo se ve favorecido por el pH, mientras mayor sea, mayor será el rechazo de arsenatos y cromatos.

Sato y colaboradores (2002) reportaron una eficiencia de remoción de arsénico V (arsenato) entre 85 y 86% para una membrana de rechazo nominal de 70% (NTR-7250), el rechazo fue de la misma magnitud para muestras sintéticas que para agua subterránea.

Ballet y su equipo (2004) reportaron eficiencias de remoción de distintas sales de cadmio que oscilaban de 40% (sal utilizada $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a un flux de $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$) hasta 80% (sal utilizada CdSO_4 a un flux de $80 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$).

Qdais y Mousa (2004) reportan una eficiencia de remoción de sulfato de cobre de 97.6%, pero no especifican las características ni la marca de la membrana de nanofiltración que utilizaron.

Murthy y Chaudhari (2009) experimentaron con una membrana con un peso molecular de corte de 300 Da y reportaron eficiencias de remoción de níquel de 99% y de cadmio de 95%, ambos metales asociados con sulfatos.

Rashdi *et al.* (2012) reportan eficiencias de remoción cercanas a 100% para cobre, utilizando una membrana NF270 (rechazo nominal de 70%), 60% para cadmio y 50% para plomo. Las pruebas las llevaron a cabo a pH 5 (± 0.2), el anión asociado con los metales fue nitrato (NO_3^-).

En general, se puede decir que las membranas de nanofiltración con rechazos nominales de 70% son aptas para la remoción de metales pesados. Casi todas las pruebas antes citadas fueron preparadas y contenían uno o dos de los metales pesados.

3.4 Modelos matemáticos.

El proceso de nanofiltración es complejo, involucra diversos mecanismos y por lo mismo la modelación matemática puede ser demasiado compleja. Con el objetivo de describir el proceso y predecir con un buen nivel de confiabilidad los resultados que ofrecerá para la remoción de diversas sustancias, especialmente las iónicas, diversos investigadores han formulado modelos matemáticos.

Como se señaló en los apartados previos, la NF está directamente relacionada con la OI, así, no es sorpresa que en buena medida la modelación matemática de la NF parte de las investigaciones hechas para OI.

Hay dos grupos de modelos principales, los basados en la termodinámica irreversible y los que se basan en la ecuación de Nernst-Planck.

3.4.1 Modelo termodinámico irreversible de Spiegler-Kedem.

El modelo termodinámico irreversible de Spiegler-Kedem(SK), trata a la membrana como una caja negra porque no toma en cuenta las características propias de la membrana, simplemente considera que los fluxes de soluto y solvente están

directamente relacionados con las diferencias del potencial químico en ambos lados de la membrana. El gradiente del potencial químico es causado por la concentración o por el gradiente de presión (Ahmad et al 2005).

Las ecuaciones fundamentales de dicho modelo fueron propuestas por Kedem y Katchalsky en 1956 y son las siguientes:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\Pi) \quad (1)$$

$$J_s = P_s\Delta C + (1 - \sigma)J_v C \quad (2)$$

Donde

J_v = flux volumétrico del solvente (agua); J_s = flux del soluto
 σ = Coeficiente de reflexión de Staverman; L_p = permeabilidad del agua pura
 P_s = permeabilidad del soluto; C = concentración del soluto

Este modelo tiene la ventaja de describir el comportamiento de soluciones acuosas binarias mediante 3 parámetros de transporte que pueden determinarse a partir de experimentos simples de permeabilidad (Gupta *et al.* 2007): permeabilidad del agua pura (L_p), coeficiente de reflexión de Staverman (σ), y permeabilidad del soluto (P_s).

En ausencia del soluto la presión osmótica es nula, y la ecuación (1) adquiere la forma

$$J_v = L_p\Delta P \quad \rightarrow \quad L_p = \frac{J_v}{\Delta P}$$

La permeabilidad del agua pura se determina graficando la presión de alimentación contra el flux del permeado, la pendiente es L_p (Figura 3.2).

El coeficiente de reflexión de Staverman se define como el impedimento del paso de un soluto a través de una membrana semipermeable y representa el rechazo máximo posible de un soluto dado por una membrana (Van der Bruggen *et al.* 2008). El intervalo del coeficiente es $0 \leq \sigma \leq 1$.

$\sigma = 1$ Semipermeabilidad perfecta, la membrana es impermeable para el soluto y permeable para el solvente. La reflexión ocurre.

$\sigma = 0$ No hay reflexión, la membrana es permeable para el soluto y el solvente.

La permeabilidad del soluto P_s es una medida del transporte de una molécula por difusión

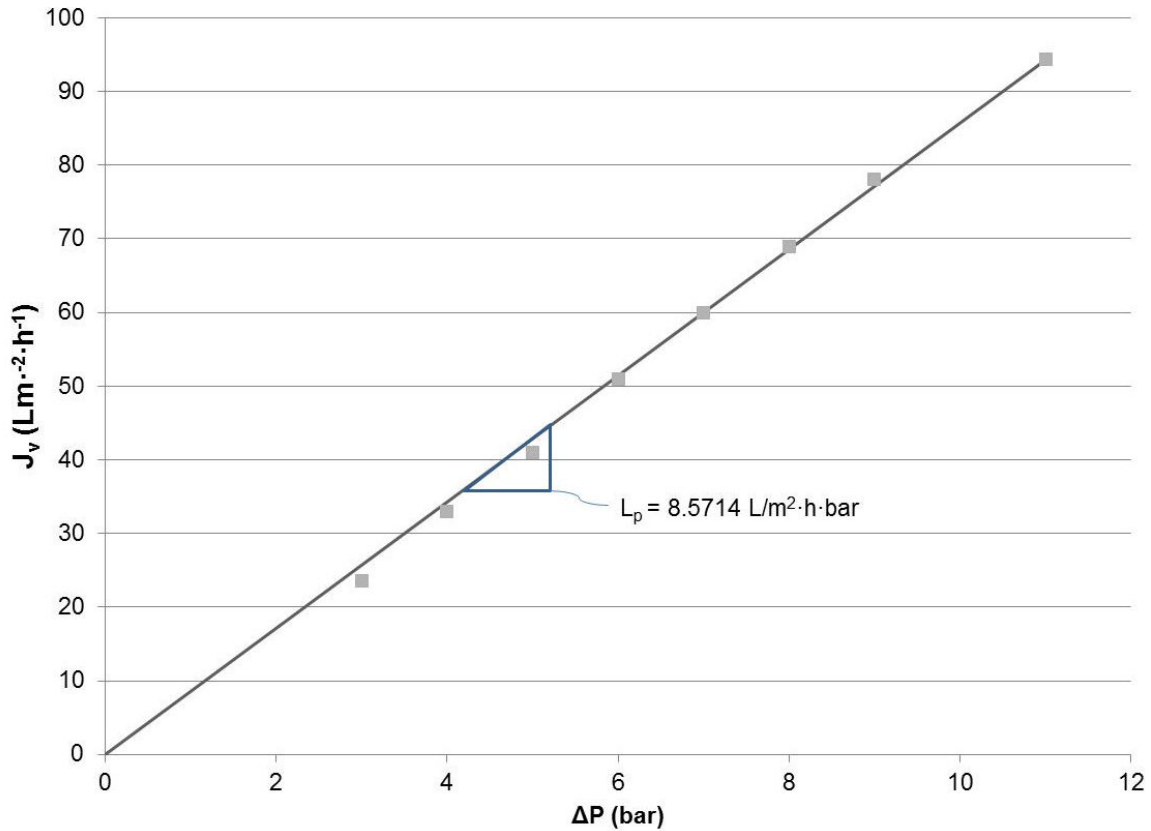


Figura 3.2. Obtención de la permeabilidad de agua pura (L_p).

Fuente: Ballet et al. 2004.

Spiegler y Kedem utilizaron las ecuaciones anteriores (1 y 2) y obtuvieron una expresión de la tasa de rechazo del soluto relacionado con el flux hidrodinámico.

$$R_{obs} = \sigma \frac{\left(1 - e^{-\left(\frac{1-\sigma}{P_s} J_v\right)} \right)}{\left(1 - \sigma e^{-\left(\frac{1-\sigma}{P_s} J_v\right)} \right)}$$

(3)

R_{obs} es el rechazo observado, que equivale a la proporción de solutos removidos tomando en cuenta la concentración del soluto en el agua de alimentación y el permeado.

Tanto σ como P_s pueden obtenerse por ajuste de curvas utilizando métodos como el de Levenberg-Marquandt o el de Box- Kanemasu (Murthy and Gupta 1997).

En principio el modelo Spiegler-Kendem se limita a sistemas acuosos de sales binarias (Bowen *et al.* 2000). Sin embargo, en 2005 Ahmad y su equipo presentaron una modificación del modelo para que fuera aplicable a soluciones acuosas de solutos múltiples tanto iónicos como neutros. Así tanto el modelo SK inicial, como la versión ampliada, han sido utilizado para describir el comportamiento de membranas de nanofiltración para remover sustancias no iónicas como la lactosa con bastante precisión (Cuartas-Uribe *et al.* 2007). Incluso la remoción negativa, transporte de un ión monovalente en contra de su gradiente de concentración, ha sido descrita mediante este modelo (Vakili-Nezhaad y Akbari 2011).

3.4.2 Modelo basados en ecuación extendida de Nernst-Plank.

Los modelos basados en la ecuación de Nernst-Plank, como el denominado Modelo Donnan de Partición por Estericidad (DSPM por sus siglas en inglés ec. 4) consideran que las membranas de nanofiltración pueden caracterizarse con base en tres parámetros: el radio efectivo del poro (r_p) el cociente del espesor efectivo de la membrana (Δx) y la porosidad (A_k , cociente $=\Delta x/A_k$) y una densidad efectiva de carga de la membrana $X_d(\text{mol}/\text{m}^3)$, que determinarán la capacidad de rechazo de iones y sustancias neutras, y son a su vez base del modelo matemático.

$$J_s = -D_{i,p} \frac{dc_i^m}{dx} - z_i c_i^m D_{i,p} \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i^m J_v \quad (4)$$

Donde

$D_{i,p}$ Es el coeficiente de difusión del soluto en el poro de la membrana y que depende de la difusividad del soluto en la solución de alimentación ($D_{i,\infty}$)

C_i^m Es la concentración de soluto en la membrana.

z_i Es la valencia o carga eléctrica del soluto.

K_{ic} Es el factor de oposición a la transferencia de masa dado por el efecto de las paredes de los poros sobre las especies (solutos) en movimiento.

Ψ Potencial electrostático

J_v Flux del agua

J_s Flux del soluto

El flux del agua pura puede conocerse a partir del coeficiente de permeabilidad del agua pura, o bien se puede obtener experimentalmente, tal como se mostró en la Figura 3.2. Una vez conocido el flux de agua a una presión dada y conociendo el radio de poro, se puede utilizar la ecuación de Hagen-Poiseuille (5) para determinar $\Delta x/A_k$:

$$J_v = \frac{r_p^2 \Delta P}{8\mu(\Delta x/A_k)} \quad (5)$$

donde

r_p radio del poro

Las ecuaciones siguientes son complementarias del DSPM.

$$K_{i,d} = 1.0 - 2.3\lambda_i + 1.154\lambda_i^2 + 0.224\lambda_i^3 \quad (5)$$

$$K_{i,c} = (2 - \phi_i)(1 + 0.054\lambda_i - 0.998\lambda_i^2 + 0.44\lambda_i^3) \quad (6)$$

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (7)$$

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (8)$$

donde

λ_i Es la relación entre el radio del soluto y radio del poro

r_i Es el radio de la sustancia o soluto

K_{id} Es el factor de oposición a la transferencia de masa dado por el efecto del poro para reducir el coeficiente de difusión soluto-solvente por debajo de su valor en la solución del agua de alimentación a la membrana.

Φ_i Es el coeficiente de partición por estericidad.

Ambos grupos de modelos han sido utilizados con cierto éxito para describir los resultados de membranas de nanofiltración. Sin embargo, cuando se estudia el proceso de NF para la remoción simultánea de diversas sustancias, como es el caso de la mayoría de las aguas subterráneas y superficiales, la aplicabilidad de los modelos se ve limitada; ya se por la alta demanda computacional de los modelos, especialmente el DSPM, o por la imprecisión del modelo SK para predecir el comportamiento de solutos múltiples, o para reproducir con fidelidad el comportamiento del flux del agua cuando se tratan solutos orgánicos.

3.5 Rendimiento de las membranas en función de la química del agua.

La recuperación de agua que se puede lograr mediante un sistema de ósmosis inversa y de nanofiltración está delimitada por la concentración de sólidos disueltos en el agua a tratar y por el tipo de sustancias disueltas, así como por la materia particulada.

El potencial de ensuciamiento del agua sobre la membrana está definido por la presencia de materia coloidal, turbiedad y por la presencia de microorganismos. El agua a tratar solo debe ser alimentada a las membranas si presenta un índice de ensuciamiento (SDI por su siglas en inglés) menor que 5, si el agua excede este límite es necesario que el sistema cuente con un pretratamiento que permita reducir dicho límite a niveles aceptables ($SDI \leq 5$). Los valores comunes son entre 3 y 5. Mientras mayor sea el índice, se debe disminuir el rendimiento de las membranas para evitar su taponamiento acelerado.

Para el control de los microorganismos es necesario que el agua se desinfecte. Como la mayoría de las membranas no son resistentes a los agentes oxidantes, es conveniente que periódicamente, se agregue un desinfectante no oxidante al agua de alimentación a la membrana.

El potencial de incrustación está asociado con las sustancias disueltas. En los sistemas que tratan agua salobre, la recuperación de agua está limitada por la concentración inicial de ciertos compuestos de baja solubilidad que al ser rechazados por la membrana aumentan su concentración en la salmuera a niveles

mayores que su producto de solubilidad. Esto provoca que dichos compuestos precipiten dentro del elemento (membrana enrollada en espiral) e inicie la incrustación. Las sustancias con alto potencial de incrustación son varias, entre las de mayor ocurrencia se encuentran la sílice (SiO_2), sulfatos de calcio, bario magnesio y estroncio (CaSO_4 , BaSO_4 , MgSO_4 y SrSO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), y fluoruro de calcio (CaF_2), y es frecuente que más de una de ellas se encuentren presentes en el agua a tratar y en la salmuera o rechazo (CSM Technical Manual, 2010).

Por lo anterior es muy difícil definir un nivel de recuperación típico de las aguas salobres. En México es frecuente que el agua subterránea contenga concentraciones de sílice mayores que 60 mg/L, la recuperación de agua en este caso puede ser entre 72 y 75%, dependiendo del antiincrustante que se utilice.

Para la desalinización de agua de mar, el nivel de recuperación oscila entre 30 y 45%, este nivel está dado principalmente por la presión osmótica de la salmuera porque una membrana típica para agua de mar resiste presiones de hasta 69 bar (CSM Technical Manual 2010).

Las membranas de nanofiltración rechazan la sílice en menor medida que las de ósmosis inversa y por lo mismo, la concentración de dicha sustancia en el rechazo es menor. De tal forma que al tratar agua con una concentración dada de sílice, el nivel de recuperación que se puede esperar de una membrana de nanofiltración es mayor que el de una membrana de ósmosis inversa.

En consecuencia, al tener una demanda de energía hasta tres o cuatro veces menor que la ósmosis inversa para aplicaciones como el reuso potable indirecto (Bellona and Drewes, 2007), al requerir menor cantidad de reactivos tanto para evitar la incrustación como para la remineralización y al ofrecer un potencial de recuperación de agua mayor, el costo de potabilización de agua a través de la nanofiltración tiene un costo menor que a través de la ósmosis inversa.

Esto es consistente con la descripción que Hilal y colaboradores formularon en 2004 sobre las ventajas que ofrece la nanofiltración: baja presión de operación, flux elevado, alta retención de sales con aniones multivalentes y compuestos orgánicos con peso molecular superior a los 300 Da., costos de inversión y de operación relativamente bajos.

Así, la nanofiltración se perfila como una alternativa tecnológica y asequible para potabilizar agua de fuentes cuya calidad del agua no sea apta para consumo humano.

3.6 Consumo energético de las membranas de ósmosis inversa y nanofiltración.

Para los procesos de nanofiltración y ósmosis inversa que utilizan membranas comerciales estandarizadas, uno de los principales insumos es la energía eléctrica requerida para presurizar el sistema.

Cuanto mayor es el rechazo nominal de la membrana, mayor es la oposición que presenta al paso del agua y requiere mayor presión para que el sistema opere y en consecuencia demanda más energía para efectuar el tratamiento del agua.

Asimismo, cuanto mayor es la concentración de sustancias disueltas en el agua, mayor es la presión osmótica del agua a tratar. Por ello, es necesario aumentar la presión de alimentación al sistema para vencer la presión osmótica y lograr que el agua fluya a través de la membrana. Este incremento también se traduce en mayor demanda de energía (Bellona et al.).

La presión de operación de un sistema estará dado por las características propias de la membrana utilizada y por la concentración de sólidos disueltos totales del agua a tratar.

Las membranas de ósmosis inversa para aguas salobres se diseñan y manufacturan para remover iones monovalentes como Na^+ y Cl^- . Los niveles de rechazo oscilan entre 99.0% (membranas de ultrabaja energía para agua salobre, como la XLE440 de Filmtec o la 8040-ACM4-UWA de Trisep) y 99.7% (membranas de alto desempeño para agua salobre como CPA5-LD de Hydranautics, BW30HR-440i de Filmtec y RE8040-BE de CSM). Por su parte, las membranas de ósmosis inversa para agua de mar alcanzan niveles de rechazo tan altos como 99.82%(SWXHR-440i de Filmtec)¹.

En las membranas de nanofiltración, el rechazo de aniones con una valencia mayor que 1, tales como sulfatos (SO_4^{2-}) o fosfatos (PO_4^{3-}), es virtualmente absoluto y el rechazo de cloruro de sodio varía entre 0 y 70% (Schäfer *et al*, 2005), y pueden alcanzar hasta 90% en modelos como NF90 de Filmtec, NE90 de CSM, TS80-UWA de Trisep.

Dentro de las membranas comerciales de nanofiltración, hay un grupo de membranas que presenta rechazos nominales de compuestos sulfatados (MgSO_4 o Na_2SO_4), del orden de 90 a 97% (por ejemplo XN45-UWA de Trisep, NF270 de Filmtec y NE70 de CSM) y con rechazos nominales de NaCl de 30 al 70%.

¹Los rechazos indicados son los valores máximos que expresan los fabricantes en las hojas de datos de las membranas.

Cuando este tipo de membranas han sido utilizadas para tratar agua que combina aniones monovalentes y polivalentes, se han observado y reportado rechazos negativos de los iones monovalentes, especialmente cloruros (Mohammad y Takrif, 2003; Vakili-Nezhaad y Akbari, 2012; Schäfer *et al.* 2005), pero también en fluoruros y nitratos.

Mientras que el anión monovalente en el permeado, o su contraión (catión) no excedan la concentración máxima permisible para el uso específico del agua, el flujo inverso de los iones no representa un problema ya que no compromete la calidad del agua producida.

Una de las ventajas de utilizar membranas con bajo rechazo nominal de NaCl radica en que son las que menor demanda de energía presentan, lo que contribuye a abatir el costo de producción de agua.

La tabla 2.1 es un ejercicio comparativo entre diferentes tipos y marcas de membranas comerciales de ósmosis inversa para agua salobre y de nanofiltración. El interés del ejercicio es mostrar la energía que se requiere para producir un metro cúbico de agua tratada y la concentración de SDT en el permeado. Las membranas están agrupadas por casa fabricante y con la siguiente secuencia: ósmosis inversa, nanofiltración ceñida (mayor rechazo nominal) y nanofiltración abierta (menor rechazo nominal), de la columna del rechazo nominal se puede deducir de que proceso se trata.

La calidad de agua de alimentación considerada para el ejercicio es la misma para todas las membranas y se muestra en la parte baja de la Tabla 3.1.

En la tabla se observa que la energía específica disminuye en la medida en que la presión de alimentación lo hace. En contraste, hay un aumento en el contenido de sólidos disueltos totales del permeado.

En el caso de las membranas de ósmosis inversa, la concentración de sólidos disueltos totales es tan baja ($7.63 \leq \text{SDT} \leq 23.70$) que el agua resulta corrosiva y requiere ser remineralizada si se piensa distribuir en las redes municipales de agua potable. Para ello se agregan minerales tales como hidróxido de calcio, compuestos cálcico-carbónicos o sódico-carbónicos para aumentar el alcalinidad hasta un nivel tal que deje de ser corrosiva.

Las membranas de nanofiltración generan un permeado con mayor concentración de sólidos disueltos totales, especialmente aquellas que presentan el menor rechazo nominal de NaCl (o de CaCl_2), tales como 8040-xn45-uwa, NF270-400, NE8040-70. En estos casos, el permeado puede no requerir remineralización, y si lo hacen, demandan menor cantidad de reactivos que el permeado de la ósmosis inversa.

Tabla 3.1. Comparación de calidad de agua producida por distintas membranas.

Fabricante	Membrana	Rechazo nominal (%)	Sal de prueba	Energía específica (KWh/m ³)	Flux promedio (L/m ² d)	Presión de alimentación (bar)	SDT en el permeado (mg/L)
CSM	RE8040-BE ¹	99.5	NaCl	0.67	26.91	/10.65	12.00
	NE8040-90 ¹	85-95	NaCl	0.29	26.91	ND/5.05	119.00
	NE8040-70 ¹	40-70	NaCl	0.28	26.91	ND/4.79	385.83
Filmtec (Dow)	BW30-400 ²	99.5	NaCl	0.59	26.91	9.34/11.06	8.58
	BW30HR-440i ²	99.7	NaCl	0.49	24.47	7.44/9.37	7.63
	NF90-400 ²	85-95	NaCl	0.29	26.91	3.17/5.12	62.25
	NF270-400 ²	40- 60	CaCl ₂	0.24	26.91	2.47/4.16	458.88
Hydranautics	CP5-LD ³	99.7	NaCl	0.50	26.91	/9.5	8.80
	ESNA1-LF-LD ³	89.0	CaCl ₂	0.30	26.91	5.2	107.00
	ESNA1-LF2-LD ³	86.0	CaCl ₂	0.24	26.9	4.2	227.00
Trisep	8040-ACM4-UWA ⁴	99.0	NaCl	0.46	26.9	8.6	23.70
	8040-TS80-UWA ⁴	80-90	NaCl	0.39	26.9	7.2	179.00
	8040-XN45-UWA ⁴	10-30	NaCl	0.37	26.9	6.8	490.00
¹ Calculado con el software CSM4PRO de CSM ² Calculado con el software ROSA de Filmtec ³ Calculado con el software IMSDesign de Hydranautics ⁴ Calculado con el software Troi de Trisep Calidad del agua (mg/L como ion): Ca 240, Mg 20, Na 80, K 10, HCO ₃ , SO ₄ , Cl 113, F 1.1, NO ₃ 1.1 y SiO ₂ 10.							

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 *Material y métodos.*

Las pruebas de tratabilidad se llevaron a cabo, en una primera instancia, en agua sintética y posteriormente se utilizó agua de la mina Fresnillo, ubicada en la ciudad del mismo nombre en el estado de Zacatecas.

Los reactivos de cadmio utilizados para el agua sintética son de una pureza de al menos 99.8% de la marca Meyer (México. www.reactivosmeyer.com): $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

El arsenato de sodio ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) es de la marca Spectrum Quality Products Inc. (USA) con una pureza de al menos 98%.

El agua deionizada se adquirió con un proveedor comercial, la conductividad inicial fue de $3.7 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Las determinaciones de los aniones ($\text{SO}_4^{=}$, F^- , HCO_3^- , Cl^- , $\text{HAsO}_4^{=}$) se efectuó por métodos espectrofotométricos (Hach y Arsenator) y mediante absorción atómica para los metales (Cd, Pb). La dureza total se determinó por titulación.

Las pruebas se efectuaron en dos circuitos cerrados, las referentes al arsénico se efectuaron a nivel laboratorio utilizando una celda Sepa CFII para membranas planas con un área efectiva de 140 cm^2 . El agua a tratar se coloca en un depósito de acero inoxidable que alimenta a la bomba de alta presión, mediante válvulas de aguja se controla el flujo de alimentación, y la presión de operación del sistema. La Figura 4.1 es un diagrama del circuito para la membrana plana.

Para las pruebas de cadmio y el agua de mina, se utilizó otro circuito cerrado, pero con membranas enrolladas en espiral. El agua del depósito se transfiere mediante una bomba centrífuga de múltiples etapas controlada con variador de velocidad. La membrana utilizada fue NE4040-70 de CSM, es una membrana plana enrollada en espiral con una superficie activa de 7.9 m^2 y un rechazo de NaCl de 40 – 70%. Los flujos de alimentación, permeado y rechazo se midieron mediante rotámetros de distintas capacidad y los flujos de alimentación y rechazo con manómetros de Bourdon rellenos de glicerina. La Figura 4.2 muestra un esquema del circuito de pruebas.

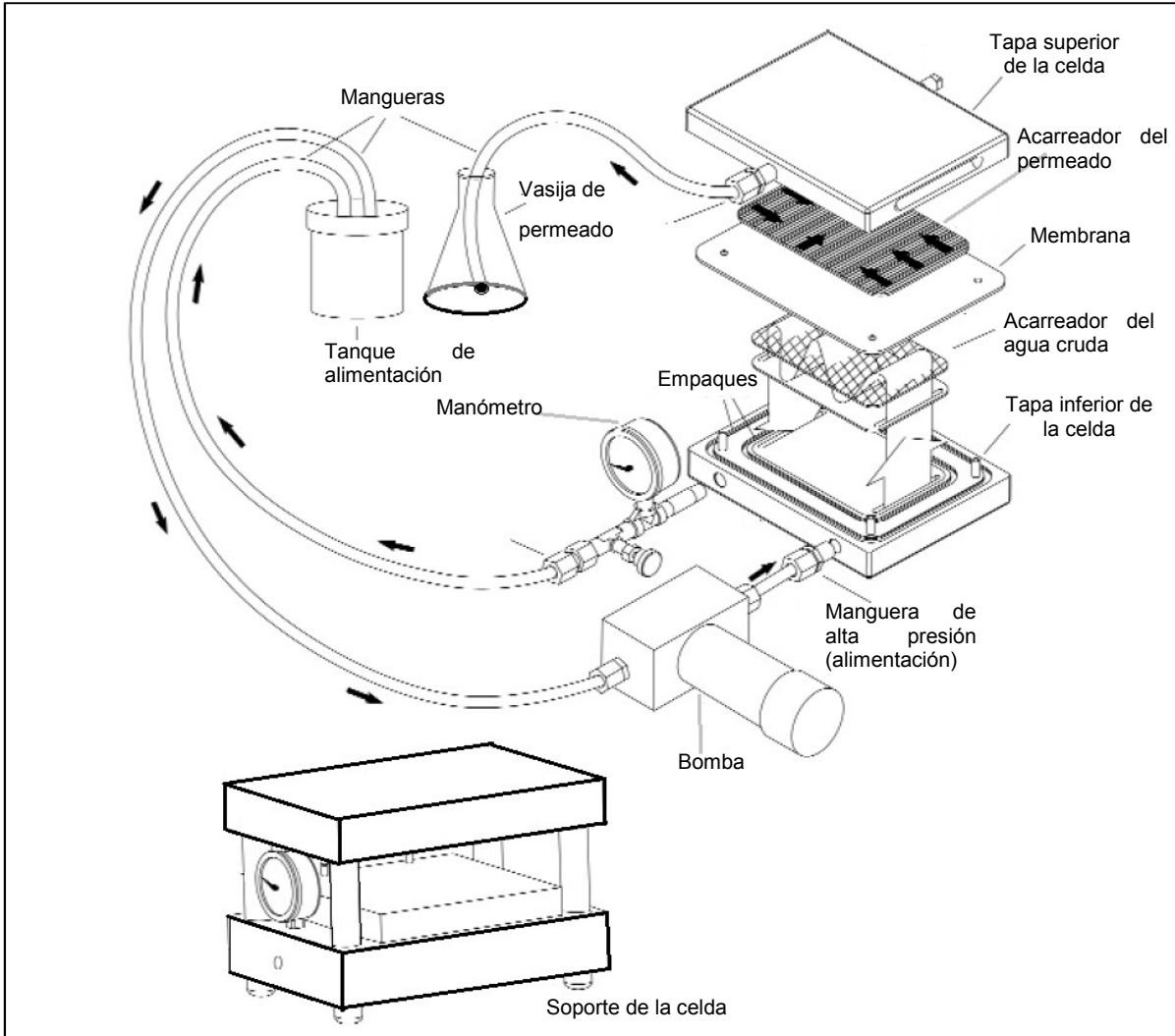


Figura 4.1. Diagrama del circuito de la celda Sepa CFII (Fuente: SEPA CF Instructions Manual).

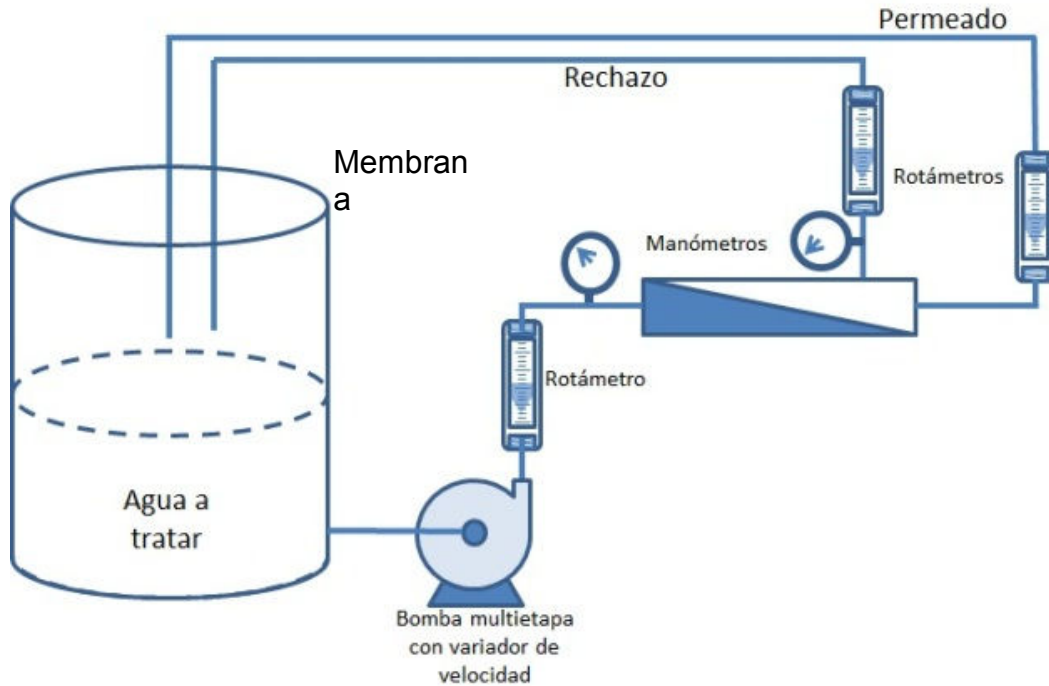


Figura 4.2. Diagrama del Banco de pruebas.

4.2 Caracterización de las membranas.

En primera instancia se eligió una membrana de nanofiltración con rechazo nominal de 70% de NaCl. De la revisión bibliográfica y documental previa se consideró que las membranas de la marca CSM podrían ser una opción interesante ya que, de acuerdo con los datos del fabricante, tiene un alto rechazo de iones sulfato y se precio de mercado es hasta 30% menor que el de las membranas comerciales más comunes en México (Filmtec e Hydranautics). Aun así, se dejó abierta la posibilidad de utilizar otras dos membranas de características semejantes: NF270 de Filmtec y DL de General Electric.

Se llevó a cabo la caracterización del potencial Z de las tres membranas. Para ello se utilizó un analizador electrocinético de análisis de superficies sólidas de Anton Para modelo SurPASS.

El analizador utiliza muestras de membrana de 2 cm² (2 cm X 1 cm), se utilizaron 3 soluciones KCL 0.001M, NaOH 0.098N y HCl 0.194N, el analizador cuenta con un sistema automático de ajuste de pH. El análisis parte de la solución de KCL 0.001M y añade la solución ácida para disminuir gradualmente el pH, mientras

tanto va determinando el potencial Z. Al llegar a pH 2.1 el sistema se detiene, renueva la solución de KCl y va añadiendo solución de NaOH hasta llegar a pH 11.

Las Figuras 4.3 a 4.5 muestran como varía dicho potencial con el pH. El potencial Z de las tres membranas poliméricas es negativo en el intervalo neutro del pH como en el intervalo alcalino. Esto coincide con los reportes que han hecho diversos investigadores sobre el potencial Z de las membranas NF270 (Mänttari et al 2004., Lin et al 2007, Nghiem et al 2005, Nyström et al. 2005) y DL (Nyström et al. 2005, Al Amoudi et al. 2006, Hu and Dickson 2006). No se encontraron referencias con respecto a las membranas NE70.

Se observaron discrepancias entre las determinaciones hechas para este estudio y las reportadas en la literatura. Los puntos isoeléctricos de las membranas van de 3.3 a 4. En las determinaciones hechas para este estudio, no se alcanzaron los puntos isoeléctricos, la membrana que más se aproximó a ello fue la NE70, que a un pH 2 registró una corriente de -2.27 mV.

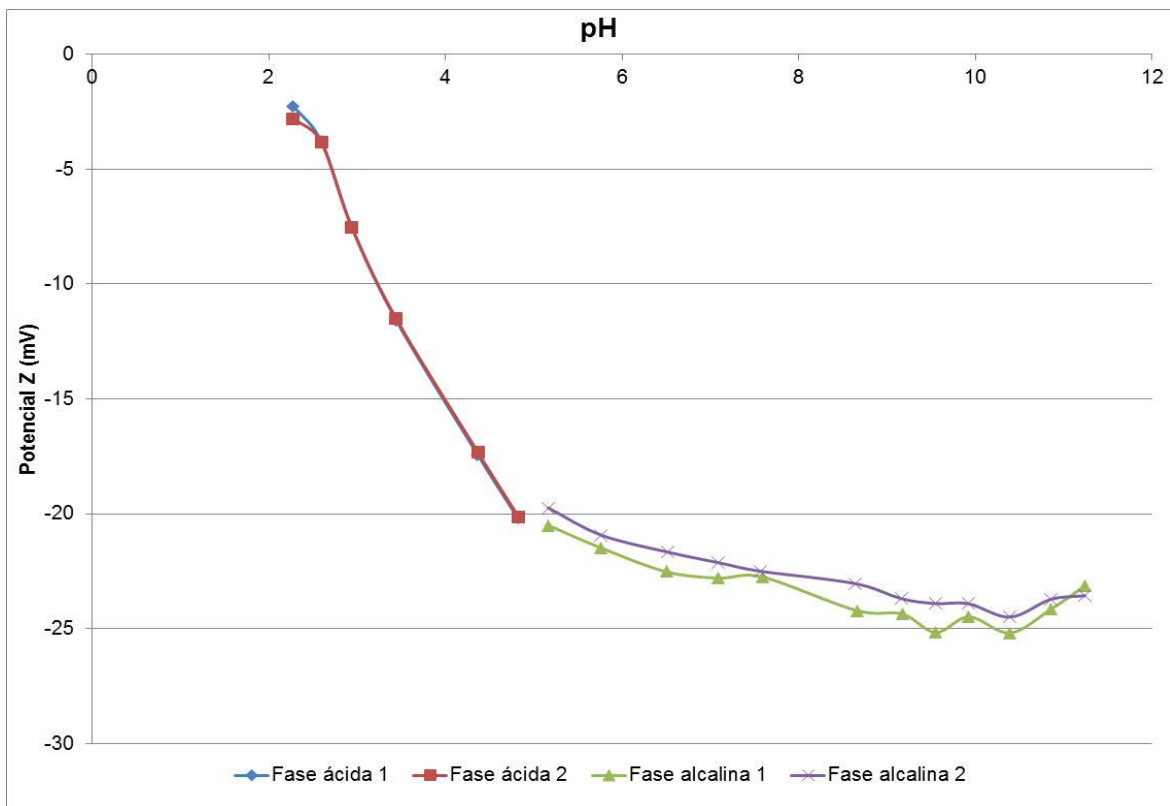


Figura 4.3. Potencial Z de la membrana NE70 (CSM).

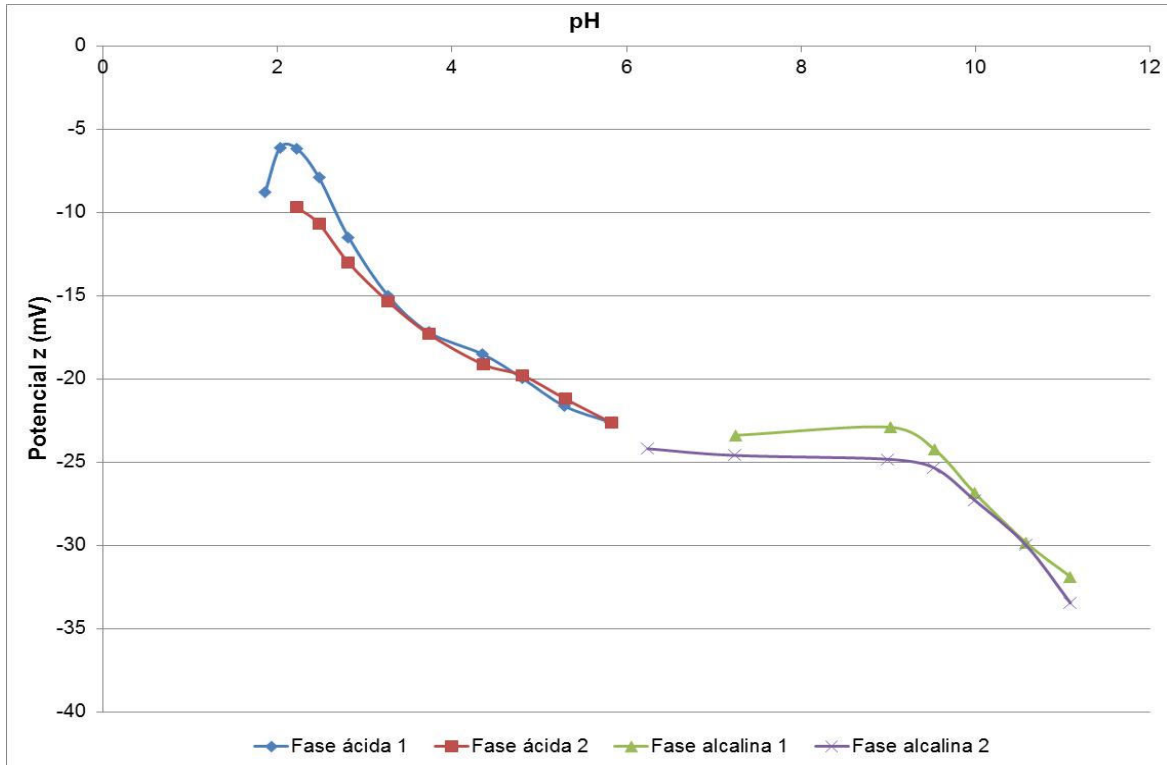


Figura 4.4. Potencial z de la membrana DL (GE).

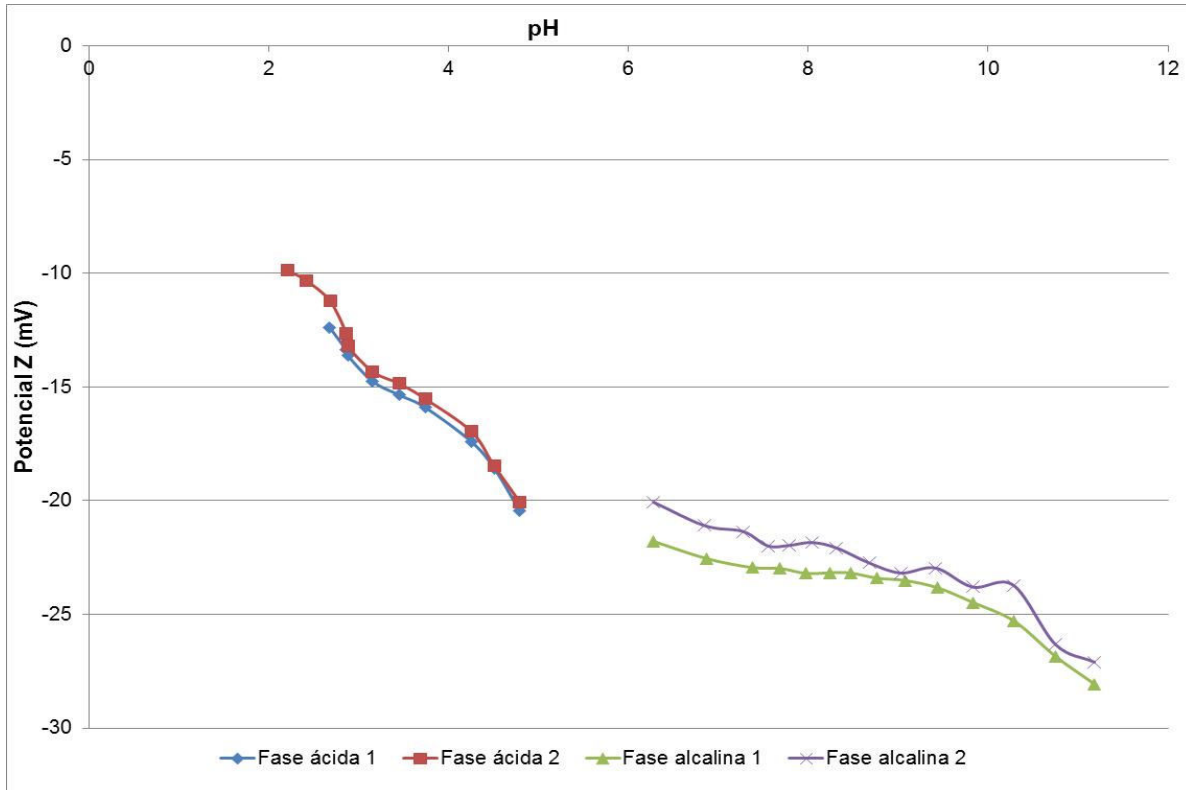


Figura 4.5. Potencial Z de la membrana NF270 (Filmtec).

5. RESULTADOS

5.1 *Pruebas con agua sintética*

5.1.1 Remoción de arsénico V.

Para verificar el mecanismo de remoción de arsénico V se preparó la muestra sintética con una concentración de As = 0.074 mg/L. El pH inicial fue de 7.05, la conductividad eléctrica de 12.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Con este lote se hicieron pruebas a distintas presiones de operación (1, 3 y 5 kg/cm^2). Posteriormente, se modificó el pH del agua para verificar el comportamiento en una condición ácida y en condiciones ligeramente alcalinas.

En las Figura 5.1 y Figura 5.2 se grafican los resultados en función del pH del agua y en función de la presión de operación respectivamente.

Puede observarse claramente que en la medida que el pH se vuelve más alcalino, la remoción de arsénico V se incrementa. Esto puede explicarse por el efecto electrostático de la membrana. Cuando el pH es ácido la carga eléctrica de la membrana tiende a ser 0 mV, o incluso positiva. Así, el rechazo por efecto de esterilidad es nulo, e incluso se observó un movimiento en contra del gradiente de concentración. Así, es posible concluir que la membrana utilizada no tiene un efecto de rechazo de AsV por esterilidad.

En la medida que el pH aumenta, la carga eléctrica superficial de la membrana se vuelve negativa y por lo tanto repele a los aniones. En la medida que el potencial Z de la membrana incrementa, la fuerza de repulsión electrostática es mayor. Por ello las mayores remociones se lograron en pHs ligeramente alcalinos. Así, es posible concluir que la membrana NE70 rechaza As(V) por repulsión electrostática.

Cabe señalar que para la presión de operación de 1 Kg/cm^2 se observó mejor remoción de arsénico a pH 7.85 que a pH 8.19. Esto podría explicarse por las imprecisiones del método semicuantitativo de determinación de arsénico utilizado (Arsenator). Aun así, la remoción en ambos casos fue superior al 80%.

Al graficar la remoción del arsénico en función de la presión de alimentación, no se puede establecer una tendencia clara. En los pH extremos (2.65 y 8.19), se observó que el rechazo tiende a aumentar al incrementar la presión de operación, pero solo se tienen dos puntos, por lo tanto no se estableció el comportamiento a mayor presión de operación.

El comportamiento en el pH neutro se observa un ligero aumento en el rechazo cuando la presión de operación aumento de 1 a 3 kg/cm², pero al aumentar la presión a 5 kg/cm², el rechazo disminuye en 16 puntos porcentuales.

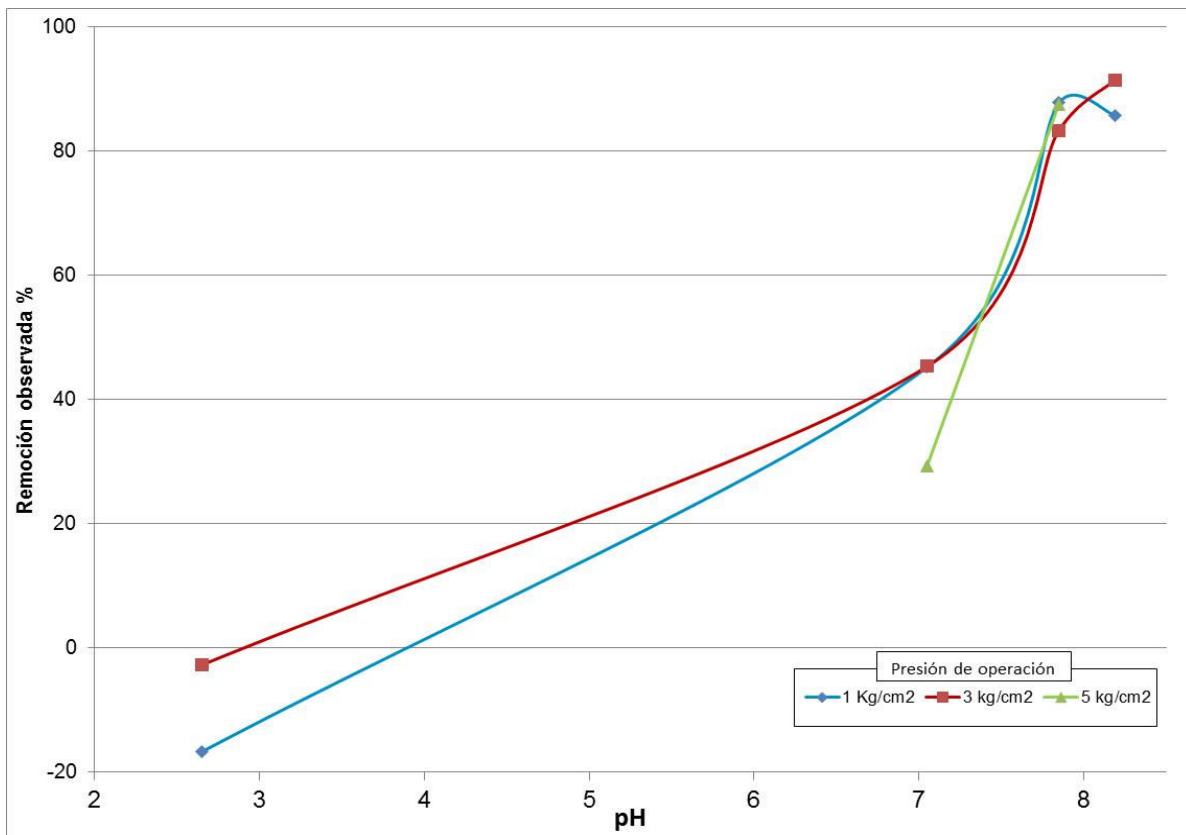


Figura 5.1. Remoción de arsénico V en función del pH de la solución.

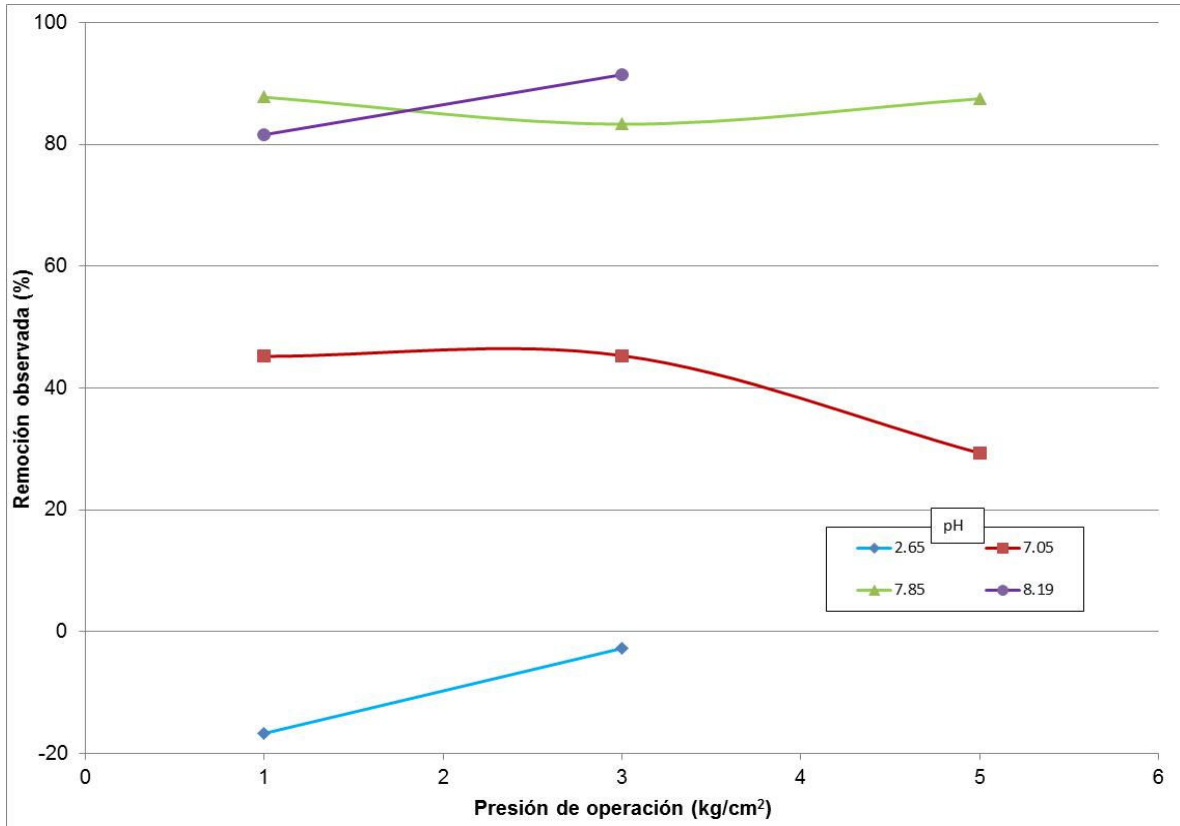


Figura 5.2. Remoción de arsénico V en función de la presión de operación.

A pH 7.85 el rechazo se mantiene casi constante en los tres niveles de presión manejados.

Es evidente pues que la membrana considerada para el estudio tiene capacidad de remover arsénico y que esta se verá incrementada en la medida que el pH del agua sea alcalino.

5.1.2 Remoción de cadmio.

En una primera instancia se midió la eficiencia de remoción de sulfatos de cadmio como soluto único. Posteriormente se agregó cloruro de cadmio a la solución y se determinó la remoción de sulfatos, cloruros y de cadmio. Las proporciones de cloruro y sulfato se fueron modificando, y finalmente se preparó un lote de agua deionizada con cloruro de cadmio que fue tratado mediante la misma membrana.

La Figura 5.3 muestra la remoción de Cd en función de la proporción molar de SO_4^{2-} y Cl^- .

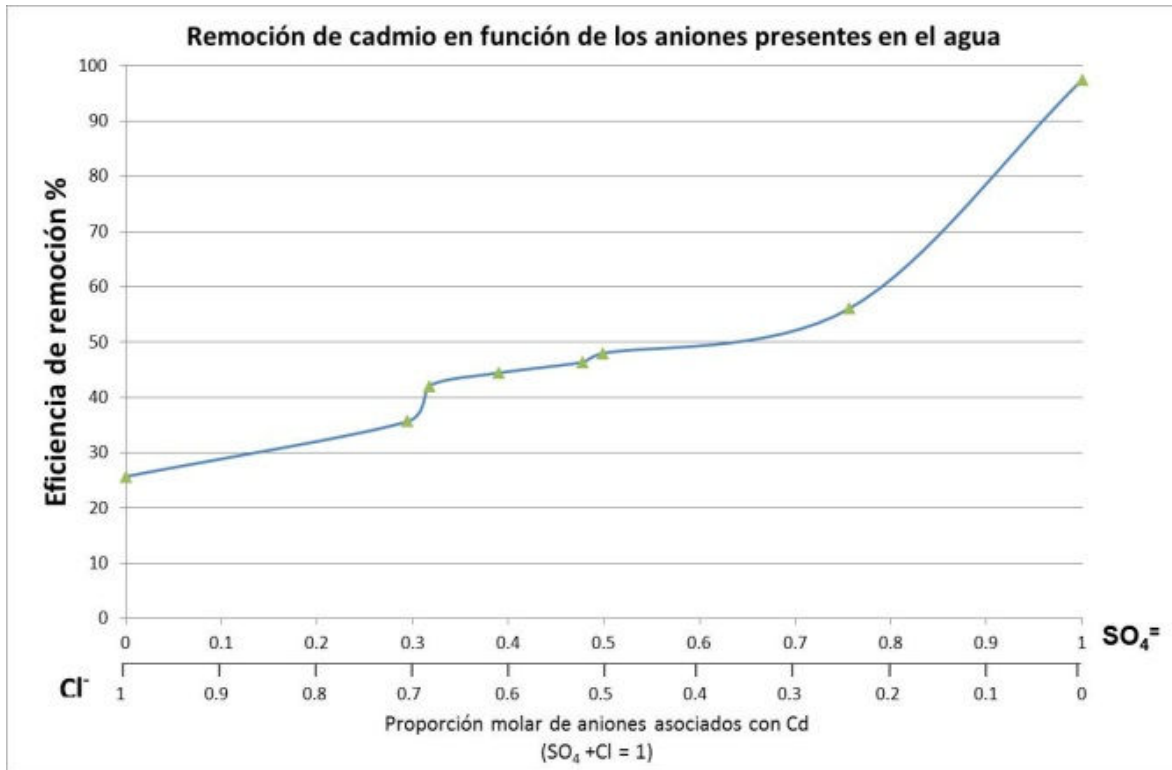


Figura 5.3. Remoción de cadmio en función de la concentración proporcional de sulfatos y cloruros en el agua.

En la gráfica se observa que en la medida en que la concentración de sulfatos predomina en el agua, la eficiencia de remoción del cadmio aumenta, hasta llegar a 97% que fue la eficiencia de remoción registrada en la solución pura. Esto es consistente con las características de la membrana de nanofiltración utilizada, ya que este tipo de membranas son especialmente aptas para rechazar aniones polivalentes y en consecuencia, el contraión (en este caso cadmio) es rechazado por la membrana.

Cabe señalar que la remoción de sulfatos fue favorecida por la presencia de cloruros, a partir que se agregó cloruro de cadmio al agua, en todo momento, la concentración de sulfato en el permeado fue 0 (no detectable por el método analítico empleado). Por otra parte, los cloruros (iones monovalentes) no son rechazados tan eficientemente por la membrana utilizada. De hecho la presencia de sulfatos en el agua, interfería con la capacidad de la membrana para remover

cloruros, de tal forma que el rechazo de este anión ocurrió hasta que la relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{Cl}^-$ fue 0.3:0.7. En la medida en que la proporción de los sulfatos era mayor, el rechazo de cloruros fue nulo e incluso negativo. Los cloruros se difundieron a través de la membrana en contra del gradiente de concentración (datos no mostrados en el artículo). Cabe señalar que el rechazo negativo de cloruros por membranas de nanofiltración en agua que contiene mezclas de varias sales con iones monovalentes y polivalentes ha sido reportado en la literatura (Mulder et al. 2005).

Esto puede explicarse por dos fenómenos de carga eléctrica que se presentan en las membranas poliméricas de nanofiltración, el efecto Donnan y la exclusión dieléctrica (Yaroshchuck 2001). La carga eléctrica que presenta la membrana permite rechazar con gran eficiencia a los aniones de mayor carga eléctrica (polivalentes), pero la repulsión electrostática para los aniones monovalentes se ve atenuada o nulificada.

Independientemente de los contraiones a los que se asocia el cadmio, la membrana fue capaz de rechazarlo, aunque es evidente que la mayor eficiencia se logra cuando el anión es el sulfato.

5.2 Pruebas con agua de mina

Una vez verificada la capacidad de la membrana para remover cadmio en soluciones sintéticas, se analizó el desempeño en una aplicación real. Para ello se utilizó agua de una mina, ubicada Fresnillo, Zac. Las características de dicha agua se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Características del agua de mina

Parámetro	Concentración	Parámetro	Concentración
Ca (mg/L)	141.08	HCO ₃ (mg/L)	180.00
Mg (mg/L)	35.97	Cl (mg/L)	22.00
Na (mg/L)	88.69	SO ₄ (mg/L)	500.00
K (mg/L)	8.6	pH	7.96
As (µg/L)	36.00	Conductividad (µS/cm)	1,148
Pb (µg/L)	4.00		
Cd (µg/L)	25.00		

Como se indicó en los antecedentes, en la mina Fresnillo se habían llevado a cabo unas pruebas de tratabilidad utilizando membranas de nanofiltración, pero con un rechazo nominal mayor (89%).

El sistema (ver Figura 4.2) se operó variando el nivel de recuperación de agua, las condiciones fueron baja, media y alta presión 151, 180 y 206 KPa respectivamente.

Los resultados de remoción de los contaminantes de interés se muestran en la Figura 5.4. Se puede observar que al variar la presión de operación, se modificó la eficiencia de remoción de arsénico y plomo, en el caso de cadmio y sulfatos, la variación es mínima o despreciable. Una posible explicación es que para aumentar la presión de operación había que aumentar el nivel de recuperación del agua, lo que obligaba a la membrana a trabajar en un estado “forzado”, es decir, recuperar agua a un nivel mayor al que recomienda el fabricante.

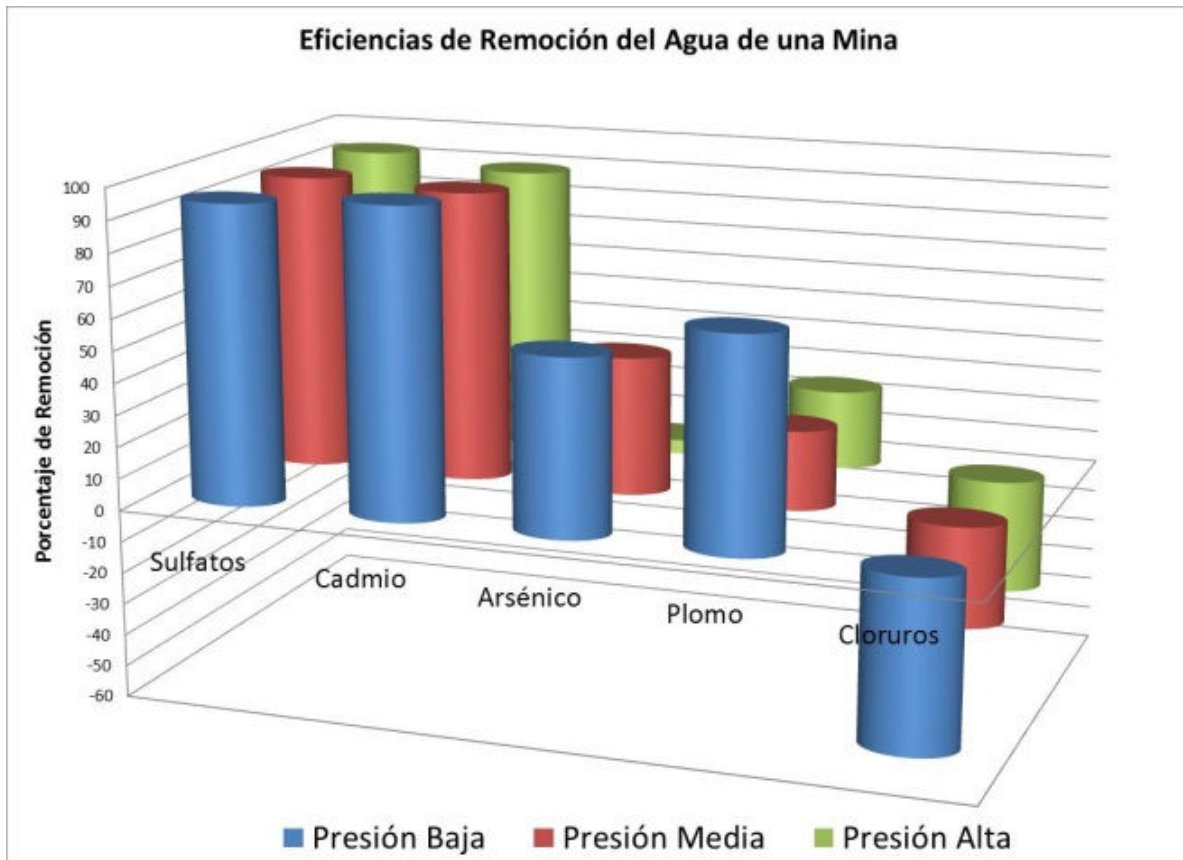


Figura 5.4. Eficiencias de remoción de sulfatos, arsénico, plomo y cadmio.

Asimismo, se observa que el rechazo de los cloruros fue negativo, esto es consistente con lo observado en las pruebas con agua sintética.

Dado que los cloruros no están en un nivel que pudiera comprometer la calidad del agua, aun cuando la concentración en el permeado sea mayor que en el agua cruda, el desempeño de la membrana se considera adecuado para el tratamiento del agua de la mina.

6. PROYECCIÓN DE UNA INSTALACIÓN.

En las pruebas realizadas la membrana fue capaz de producir agua con muy bajo contenido de sólidos disueltos y removió con buena eficiencia arsénico, cadmio y plomo. Por ello se consideró que es apta para el tratamiento y se proyectó mediante 2 programas informáticos (CSM4PRO y ROSA) una instalación para tratar 50 L/s de agua de mina. El primer programa corresponde a la membrana utilizada durante las pruebas (NE4040-70).

La planta es de dos etapas y utiliza membranas de 8 pulgadas. La primera etapa está constituida por 20 vasijas de presión de 6 membranas cada una y la segunda etapa, que trata el agua de rechazo de la primera, está constituida por 10 vasijas de presión de las mismas características. El agua es alimentada por una bomba que presuriza el agua que ingresa a la planta y en la línea de alimentación a la segunda etapa se consideró una bomba de represurización (booster), esto con el fin de igualar los fluxes de la primera y segunda etapa y optimizar el consumo de energía eléctrica. En la Figura 6.1 se muestra el esquema general de la instalación propuesta.

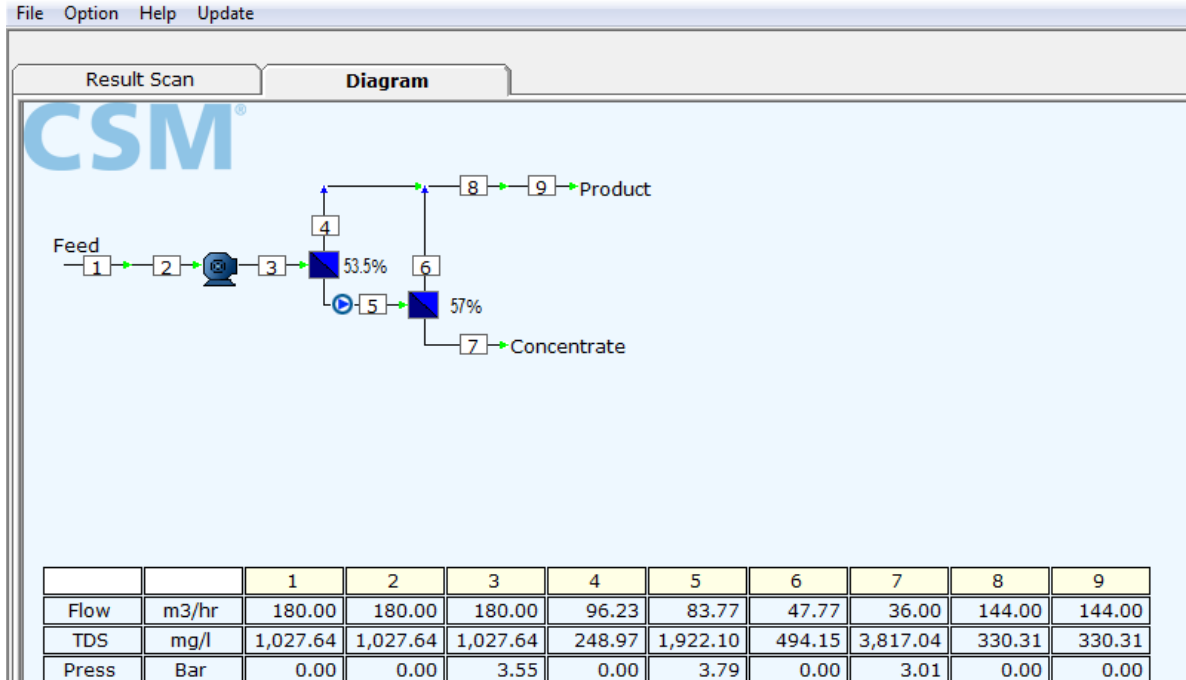


Figura 6.1. Diagrama general de la planta de NF.

En la Tabla 6.1 se muestran las calidades de agua resultantes del ejercicio de diseño. Es necesario señalar que el fenómeno de rechazo negativo de cloruros y bicarbonatos no se aprecia, al parecer el algoritmo interno no considera tal situación, de tal forma que los resultados que se obtienen, al menos para estos dos iones no resultan verosímiles. Asimismo, la sílice muestra un nivel de rechazo que no corresponde con lo observado durante las pruebas de tratabilidad, en donde se registró una remoción de 14%.

Tabla 6.1. Calidades de agua en los distintos puntos del proceso (PROGRAMA CSM4PRO)

	Unidades	Agua cruda	Rechazo	Permeado
K	mg/L	8.6	26.40	4.16
Na	mg/L	88.7	271.90	42.89
Mg	mg/L	36.0	114.80	16.27
Ca	mg/L	141.1	400.90	76.12
HCO ₃	mg/L	180.0	529.80	92.57
Cl	mg/L	22.0	67.50	10.64
SO ₄	mg/L	500.0	2,255.70	61.10
SiO ₂	mg/L	50.0	150.60	24.8
pH		7.89	8.40	7.69
TDS	mg/L	1027.6	3,817.0	330.31

Por ello es que se llevó a cabo una segunda simulación utilizando el programa de diseño ROSA™. Filmtec, otra productora de membranas tiene un modelo de membrana equivalente, la NF270 cuyo rechazo nominal de NaCl es del mismo orden que la NE4040-70. En este caso, si se observa un aumento en la concentración de cloruros y de bicarbonatos en el permeado, fenómeno observado en las pruebas, por lo que resulta verosímil. La Tabla 6.2 muestra los resultados de la corrida de diseño con el programa ROSA.

Cabe señalar que ninguno de los programas informáticos utilizados para el cálculo de sistemas de NF considera metales pesados en su hoja de captura de calidad del agua. Sin embargo, dado el comportamiento que se observó durante las pruebas de desempeño de la membrana, es válido suponer que el permeado

producido no excederá los límites máximos permisibles de arsénico, cadmio ni plomo contemplados por la normatividad nacional.

Tabla 6.2. Calidades de agua en las distintas corrientes del proceso (PROGRAMA ROSA)

	unidades	Agua cruda	Rechazo	Permeado
K	mg/L	8.6	26.40	4.16
Na	mg/L	88.7	269.89	44.12
Mg	mg/L	36.0	160.51	4.81
Ca	mg/L	141.1	600.96	26.00
HCO ₃	mg/L	180.0	311.41	147.03
Cl	mg/L	22.0	13.94	24.02
SO ₄	mg/L	500.0	2,391.58	26.64
SiO ₂	mg/L	50.0	79.77	42.55
pH		7.89	7.84	8.03
TDS	mg/L	1029.81	3,858.84	321.81

6.1 Costeo del agua producida

Con base en los cálculos del sistema ROSA se tiene que el consumo energético de la unidad de NF para producir agua es de 0.17 Kwh/m³ (Figura 6.2). Dado que las membranas consideradas tienen un rechazo muy bajo de sílice, el potencial de incrustación de la salmuera puede ser controlado mediante un antiincrustante para sulfato de calcio y se requiere una dosis de 3.15 mg/L (dato calculado con el programa Avista-Advisor 3, ver Figura 6.3).

Por otra parte, dado que el rechazo de iones es menor que el de otras membranas, el agua producida no requiere de una remineralización, por lo que no es necesario añadir cal ni carbonato de sodio al agua.

El ejercicio de costeo se presenta como una tabla comparativa (Tabla 6.3) entre la proyección actual y el diseño citado en la introducción de este estudio.

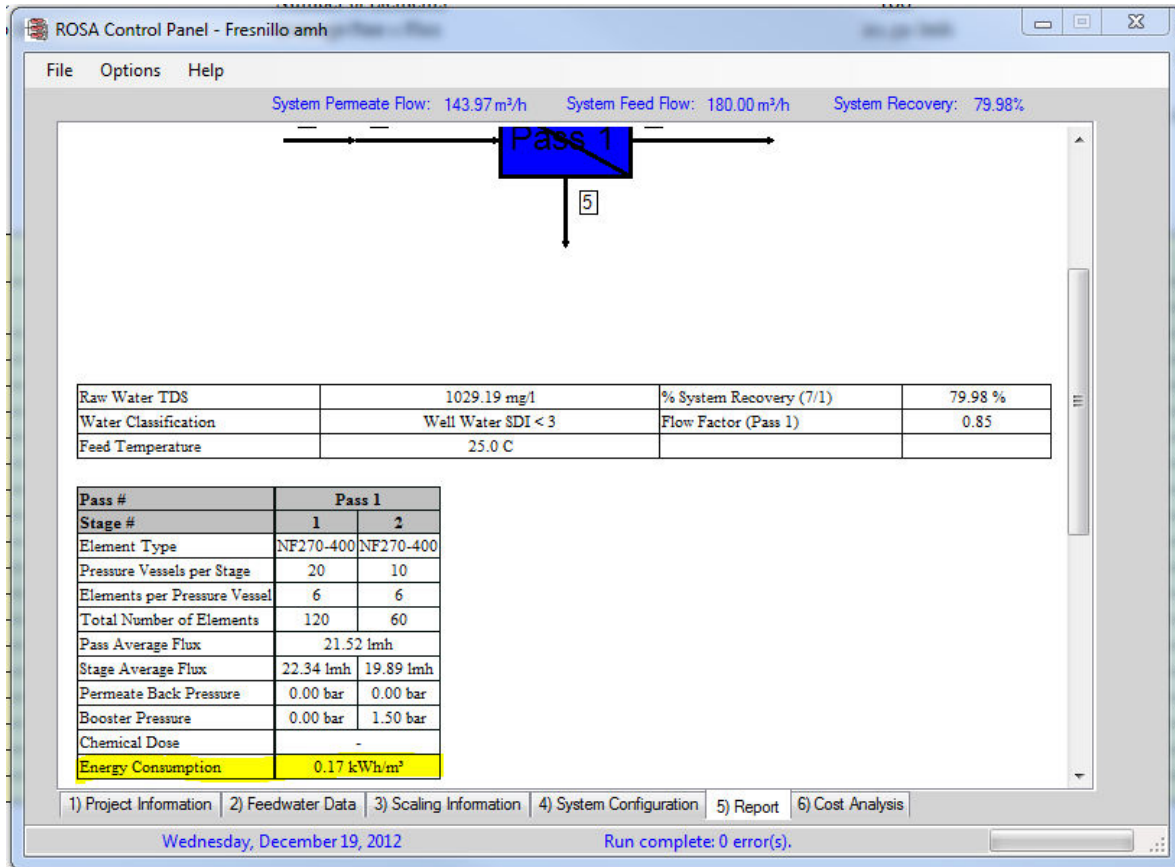


Figura 6.2. Resultados del diseño con el programa ROSA.

Las consideraciones adicionales que se hicieron para el costeo son las siguientes:

Antiincrustante 1 se refiere al antiincrustante necesario para control de sílice y sulfato de calcio.

Antiincrustante 2 es el antiincrustante para sulfato de calcio.

Los reactivos de limpieza de las membranas son los mismos para ambos casos.

Membranas. Se consideró una vida útil de 5 años y que una quinta parte de las membranas sería sustituida cada año. El costo asociado se divide entre el volumen producido.

En el caso de los filtros cartucho se consideró que se sustituirán cada 2 semanas. El costo total de sustitución de los cartuchos se dividió entre el volumen producido.

El componente de energía eléctrica está compuesto por la energía específica (de la NF) y el pretratamiento, que es igual en ambos casos. El costo del Kwh, era el vigente en mayo de 2012 para agua potable en la región de Fresnillo, Zac.

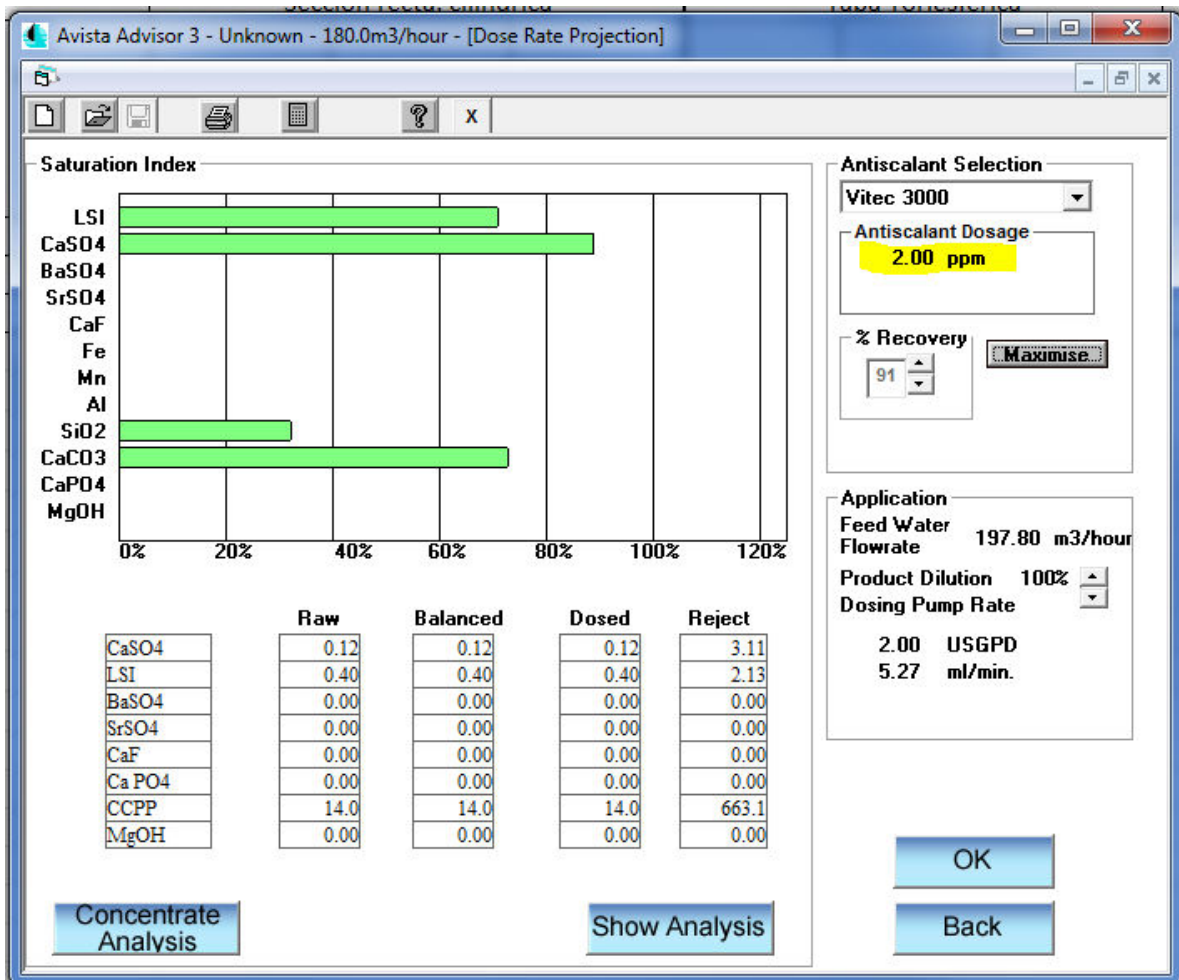


Figura 6.3. Cálculo de la dosis de antiincrustante con el software Avista Advisor 3.

Tabla 6.3. Comparativo de costos

Insumo	P.U.	Cantidad NF 89%	Costo \$	Cantidad NF 70%	Costo \$
Antiincrustante 1 (g/m ³)	0.28 \$/g	4.55	1.27	-	-
Antiincrustante 2 (g/m ³)	0.20 \$/g			2.00	0.40
Reactivos limpieza (g/m ³)	0.268 \$/g	1.02	0.27	1.02	0.27
Membranas	0.29		0.29		0.29
Cartuchos filtrantes	0.20		0.20		0.20
Ca(OH) ₂ g/m ³	0.004 \$/g	27	0.11	No requiere	-
NaCO ₃ g/m ³	0.012 \$/g	5	0.06	No requiere	-
Energía eléctrica (Kwh/m ³)	1.34 \$/Kwh	<u>0.69</u>	0.93	0.61	0.82
Energía específica Pretratamiento.		0.25 0.44		0.17 0.44	
Total			3.13		1.98

Bajo estas consideraciones puede observarse que el costo de producción de agua utilizando las membranas de menor rechazo nominal es de \$1.98/m³, lo que se traduce en un ahorro de \$1.15, con respecto a la producción de agua potable utilizando membranas de nanofiltración con rechazo nominal de 89%.

Los costos de inversión serían prácticamente iguales para ambos casos, ya que las variaciones en la infraestructura son menores: vasijas de presión de menor espesor y resistencia y bombas presurizadoras de menor capacidad.

7. CONCLUSIONES

Metales pesados como cadmio, arsénico y plomo pueden ser removidos por membranas de nanofiltración cuyo rechazo nominal es del 70%. La eficiencia de remoción de los metales estará en función de la concentración asociada con los metales.

En el caso de los metales que funcionan como cationes, la eficiencia de remoción será mayor cuando estén asociados con sulfatos cuando el pH del agua sea mayor que 4.0.

En el caso del arsénico V, la remoción está en función del pH del agua, mientras más alcalina sea, mejor remoción se observa.

En el caso específico de la mina Fresnillo, es factible producir agua potable utilizando membranas para remoción de dureza.

El costo del agua producida bajo el esquema propuesto es de \$1.98/m³ de agua tratada. Al comparar ese costo contra un diseño realizado previamente que utilizaba membranas de mayor rechazo, se logra un ahorro de \$1.15 por metro cúbico de agua tratada.

La reducción del costo del agua se debe principalmente a un menor consumo de energía eléctrica, a que el antiincrustante utilizado no es específico para la remoción de sílice y a que no es necesario remineralizar el agua tratada.

8. BIBLIOGRAFÍA

Ahmad A.L. Chong M.F. Bhatia S. (2005). Mathematical modeling and simulation of the multiple solutes system for nanofiltration process. *Journal of Membrane Science* 253: 103-115.

Akbari H.R. Rashidi Mehrabadi A. Torabian A. (2010). Determination of nanofiltration efficiency in arsenic removal from drinking water. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 7(3): 273-278.

Al-Amoudi A. Williams P. Mandale S. Lovitt R.W. (2007). Cleaning results of new ad fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability. *Separation and Purification Technology* 54(2): 234-240.

Al-Rashdi B.A.M. Johnson D.J. Hilal N. (2012). Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination* (article in press).

Ballet G.T. Gzara L. Hafiane A. Dhahbi M. (2004). Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane. *Desalination* 167: 369-376.

Bartels C. Hirose M. Fujioka H. (2007). Performance advancement in the spiral wound RO/NF element design.

http://www.membranes.com/docs/papers/New%20Folder/Performance%20Advancements%20in%20Spiral%20Element%20Design%20_GR286_.pdf

Bates W.T. Bartels C. Franks R. (sin fecha). Improvements in spiral wound RO and NF membrane & element construction for high fouling feed water applications. <http://www.membranes.com/docs/papers/New%20Folder/AMTA%202008%20paper%20Bates%20final%20042208.pdf>

Bellona C. Drewes J.E. (2007). Viability of a low pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water Research* 41 (17): 3948-3958.

Calderón Mólgora C. Rivera Huerta M.L. Linares Ocampo J.J. (2010). Potabilización de agua de mina con fines de uso y consumo humano. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Jiutepec, Mor., México.

Comisión Nacional del Agua (2011). Estadísticas del agua en México. Pp. 20. México D.F.

CSM Technical manual. Reverse osmosis membrane. (2010). Woongjin Chemical Co., LTD. Pp. 51. www.csmfilter.com

Cuartas-Uribe B. Alcaina-Miranda M.I. Soriano-Costa E. Mendoza-Roca J.A. Iborra-Clar M.I. Lora-García J. (2009). A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination* 241: 244-255.

Fane Antony G. (2005). Module Design and Operation. In: Schäfer A.I., Fane A.G., Waite T.D. (Editors), *Nanofiltration: Principles and Applications*. Pp 74. Elsevier, Oxford, UK.

Fitsol http://www.fitsol.com/technology/super_hydrophilic.shtml

Goncharuk V.V. Kavitskaya A.A. Skil'skaya M.D. (2011). Nanofiltration in Drinking Water Supply. *Journal of Water Chemistry and Technology* 33 (1): 63-94.

Gupta V.K. Hwang S.T. Krantz W.B. Greenberg A.R. (2007). Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous solutions using irreversible thermodynamics. *Desalination* 208: 1-18.

Hilal N. Al-Zoubi H. Darwish N.A. Mohammad A.W. Abu Arabi M. (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy. *Desalination* 170: 281-308.

Hu K. Dickson J.M. (2006). Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water. *Journal of Membrane Science* 279: 529-538.

Jeong B.J. Hoek E.M.V. Yan Y. Subramani A. Huang X. Hurwitz G. Ghosh A.K. Jawor A. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 294: 1-7.

Kim D.H. Kim K.W. Cho J. (2006). Removal and transport mechanisms of arsenics in UF and NF membrane processes. *Journal of Water and Health* 4(2) 215-223.

Koros W.J. Ma Y.K. Shimidzu T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes. *Pure and Applied Chemistry* 68 (7): 1479-1489.

Lin Y.L. Chiang P.C. Chang E.E. (2007). Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials* 146: 20-29.

Linder C. Kedem O. (2005) History of nanofiltration membranes 1960 to 1990, in: Schäfer A.I. Fane, A.G. Waite T.D. (Editors), *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier. Oxford, UK.

Louie J. Pinnau I. Ciobanu I. Ishida K.P. Ng A. Reinhard M. (2008). Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 280: 762-770.

Malaeb L. Ayoub G.M. (2011). Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination* 267: 1-8.

Mänttari M. Pekuri T. Nyström M. (2004). NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science* 242: 107-116.

Mohammad A.W. Takriff M.S. (2003). Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes. *Desalination* 157: 105-111.

Mohammad A.W. Othaman R. Hilal N. (2004). Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater for Ni-P electroless plating. *Desalination* 168: 241-252.

Nghiem L. Schäfer A. Elimelech M. (2005). Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. *Environmental Science and Technology* 39: 7698-7705.

Nyström M. Butylina S. Platt S. (2003). NF retention and critical flux of small hydrophilic/hydrophobic molecules. In: *International Membrane Science and Technology Conference*. UNSW.

<http://www.membrane.unsw.edu.au/imstec03/content/papers/NFRO/imstec056.pdf>

Petersen R.J. (2005). Foreword, in: Schäfer A.I. Fane, A.G. Waite T.D. (Editors), in: *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier. Oxford, UK.

Ridgway H.F. (2008). Membrane Separation... Basics. Advanced Membrane Technologies for Treating Brackish Groundwater, Seawater and Reclaimed Water. PDF Presentation.

<http://www.stanford.edu/group/ees/rows/presentations/Ridgway.pdf>

Saenz de Jubera A.M. Gao Y. Moore J.S. Cahill D.G. Mariñas B.J. (2012). Enhancing the performance of nanofiltration membranes by modifying the active layer with aramide dendrimers. *Environmental Science and Technology* 46 (17): 9592-9599.

Sato Y. Kang M. Kamei T. Magara Y. (2002). Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research* 36: 3371-3377

Schäfer A.I. Fane, A.G. Waite T.D. (Editors), (2005). Introduction, in: *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier. Oxford, UK. Pp. 1.

Schäfer A.I. Andritsos N. Karabelas A.J. Van Hoek E.M. Schneider R. Nyström M. (2005). Fouling in nanofiltration, in Schäfer A.I. Fane A.G. Waite T.D. (Editors), *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier. Oxford, UK.

Taleb Ahmed M. Chaabane T. Taha S. Maachi R. (2008). Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaïa. *Desalination* 221: 277-283.

Tanninen J. Platt S. Weis A. Nyström M. (2004). Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions. *Journal of Membrane Science* 240: 11-18.

U. S. Geological Survey General Interest Publication (1999) *Ground Water*.
<http://pubs.usgs.gov/gip/gw/quality.html>

Vakili-Nezhaad G.R. Akbari Z. (2012). A Case Study of Nanofiltration Using an Irreversible Thermodynamics-Based Model. *ISRN Thermodynamics*. ID 878279.
<http://www.isrn.com/journals/thermodynamics/2012/878279/>

Van der Bruggen B. Mänttari M. Nyström M. (2008). Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*. 63: 251-263.

Van der Bruggen B. Geens J., (2008). Nanofiltration, in: Li N.N. Fane A.G. Winston Ho W.S. Matsuura T. (Editors.), *Advance Membrane Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.

Yaroshchuck A.E. (2001). Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion. *Separation and Purification Technology* 22-23: 143-158.

Yoon Y. Amy G. Cho J. Pellegrino J. (2004). Systematic Bench-Scale Assessment of Perchlorate (ClO₄⁻) Rejection Mechanisms by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes. *Separation Science and Technology* 39 (9): 2105-2135.

Yu Di M.S. (2006). Inorganic mesoporous membranes for water purification applications: Synthesis, testing and modeling. Dissertation. Graduate School of The Ohio State University. USA.