

# Aplicación de la nanofiltración y pervaporación en el tratamiento de aguas residuales

Mora M. J.<sup>2</sup>  
Vatai G.<sup>1</sup>  
Bekassy-Molnare<sup>1</sup>

## Resumen

Este trabajo trata sobre la aplicación de las tecnologías de membrana en el tratamiento de las aguas residuales o usadas. Las operaciones de membrana se aplican a numerosos problemas medioambientales como resultado de unas regulaciones más restrictivas. Por razones económicas, las aplicaciones están todavía limitadas generalmente a los casos donde los contaminantes y/o agua pueden recuperarse para reciclado o reutilización. A continuación presentaremos los resultados de experimentos utilizando la nanofiltración y la pervaporación en el tratamiento de agua residual industrial. El agua residual examinada contenía metanol y sal, originada de la compañía perforadora MOL Rt Hungría. Anteriormente, esta agua fue tratada por destilación o por intercambio iónico. La destilación elimina el metanol por medio del suministro de calor, el cual es un método costoso y además la precipitación de la sal

causa dificultades en la limpieza del aparato. Los experimentos de tratamiento por intercambio iónico no fueron ni eficientes ni económicos.

Palabras claves: Membrana, Nanofiltración, Pervaporación, Agua residual, Metanol, Metales.

## Abstract

This paper is about the application of membrane technologies in wastewater treatment. Membrane operations are applied to a number of environmental problems as the result of more stringent regulations. For economical reasons, applications are still generally limited to the cases where contaminants and/or water can be recovered for recycle or reuse. In the following will present the results experiments where Nanofiltration and Pervaporation of industrial wastewater treatment had been used. The

<sup>1</sup> Szent Istvan University, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering H-1118, Budapest, Menesi str. 44. Hungary Phone: 372-62-32, Fax: 372-62-23, e-mail: jmora@omega.kee.hu

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Costa Rica, Sede Regional de San Carlos, Escuela de Ciencias y Letras.

examined wastewater, containing methanol and salt, was originated from the drilling procedure of the MOL Rt. Hungary. Previously this wastewater had been treated by distillation or ionic exchange. The distillation removes the methanol by heat supply, which is an expensive method, and the salt precipitation causes difficulties in the cleaning of the apparatus. The ion exchange treatment experiments were not very efficient and economic.

Keywords: Membrane, Nanofiltration, Pervaporation, Wastewater, Methanol, Metals.

## Introducción

Desde el desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas en 1960, el interés en los procesos de membrana para el tratamiento del agua y de las aguas residuales ha crecido rápidamente; estas tecnologías son ahora objeto de importantes investigaciones y desarrollos a escala internacional, así como de gran actividad comercial y aplicaciones a gran escala. Este crecimiento global del uso de las membranas en aplicaciones de ingeniería medioambiental puede ser atribuido al menos a tres factores: a) incremento de la presión jurídica que regula el tratamiento tanto para aguas potables como para residuales; b) incremento de la demanda de agua, lo que implica explotar recursos de menor calidad que los utilizados previamente; y c) fuerzas de mercado que rodean el desarrollo y comercialización de las tecnologías de membrana, así como de las industrias de aguas residuales (Mallevalle, 1998). Estas membranas fueron aplicadas inicialmente en situaciones especializadas, tales como la desalación de agua de mar, la tecnología de membrana ha crecido originando un mercado internacional de multibillones de dólares que crece a un ritmo de casi el 15

por 100 anual (Cross, 1992). Los procesos de membrana pueden jugar un papel clave en la reducción de la escasez de agua. Pueden utilizarse para tratar aguas usadas antes de descargarlas en las corrientes superficiales, para recuperar materiales utilizados en la industria antes de introducirlos en las corrientes de agua de desecho y, por supuesto, para tratar aguas de suministro. Las membranas pueden emplearse para utilizar recursos tales como los océanos, que previamente eran inaccesibles debido a consideraciones técnicas o económicas. Estas capacidades de las membranas han sido significativas para direccionar su utilización en tratamiento de agua y de agua residual, particularmente en las zonas con escasos suministros de agua. La purificación del agua es uno de los segmentos principales del mercado de tratamiento de efluentes, biorreactores, recuperación de metales, recuperación de disolventes y recuperación de pinturas. Los procesos de membrana no requieren generalmente la adición de productos químicos agresivos, pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son especialmente eficientes, características que los convierten en económicos y ambientalmente atractivos (Mallevalle, 1998).

## Teoría

### Operaciones de membrana mediante presión

Estas son operaciones de membrana en las que la fuerza actuante es una diferencia de presión a través de la membrana, tales como: ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración y de la que trata este trabajo “nanofiltración”.

### Nanofiltración (NF)

La NF, también llamada ósmosis inversa a baja presión o desendurecimiento

por membranas, relaciona la OI y la UF en términos de selectividad de la membrana, la cual está diseñada para eliminar iones polivalentes (calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento. Más recientemente, la NF ha sido empleada para eliminar o separar la materia orgánica. En esta técnica los iones monovalentes son rechazados débilmente por la membrana. Esto explica por qué la NF permite una contrapresión osmótica mucho menor que la experimentada por la OI ( Mulder, 1998, Porter, 1990).

### Operaciones de permeado

En estas operaciones de membrana, la fuerza impulsora es la diferencia de actividad a través de la membrana. Se aplican a soluciones o mezclas. Cuando se aplican a soluciones, es el disolvente el que se transfiere a través de la membrana. Entre ellas están: permeado gaseoso, difusión gaseosa, *stripping* de membrana, destilación de membrana y a la que también menciona este trabajo “Pervaporación”.

### Pervaporación (PV)

La PV es una operación de separación líquido/vapor en la que un líquido es evaporizado parcialmente a través de una membrana densa. La diferencia de actividad normalmente se mantiene creando un vacío parcial en el lado del permeado, de tal modo que la presión se mantiene por debajo de la presión del vapor de, al menos, un componente del líquido en contacto con la cara superior de una membrana densa. La PV se usa principalmente para la deshidratación de mezclas azeotrópicas alcohólicas. Los estudios más recientes y este se refieren a la remoción de compuestos orgánicos volátiles (COV) de las aguas residuales o incluso del agua potable (Huang, 1991; Atra, 2000; Marki, 2001).

## Experimento

### Materiales y métodos

En el experimento de nanofiltración se utilizó la membrana RA75, fabricada por la compañía Celfa. Se trabajó con los equipos de laboratorio de la Universidad Szent Istvan University, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering, Budapest-Hungary. El aparato de nanofiltración fabricado por la compañía YFROLAB-2 cuenta con una membrana de arrollamiento espiral de una superficie activa de 300 cm<sup>2</sup>. En el experimento de pervaporación se utilizaron las membranas la CE01 y la CMG-OG010 ambas organofílicas, fabricada por la compañía Celfa y el aparato fabricado por la compañía WIKA, que cuenta con una membrana plana de una superficie activa de 131 cm<sup>2</sup>. El agua residual se obtuvo de la compañía perforadora MOL Rt Hungría, la cual contenía un 20 % de metanol y 1,504 g/l de iones metálicos en la concentración inicial, obteniéndose un concentrado de 2,093 g/l. El contenido de alcohol de las muestras fue determinado por medio de la densidad relativa del alcohol con el aparato Gibertini (con un error estándar de  $\pm 0,05\%$ ). La capacidad conductora fue determinada con el aparato “Conductivity Meter”, tipo OK-102/1. Los iones metálicos fueron determinados por medio del aparato ICP (Inductiv Coupled Plasma) en el Departamento de Química Aplicada de la misma Universidad; antes de dicho análisis las muestras fueron puestas en un horno a 70 °C por dos horas para evaporar el metanol de la solución con el fin de evitar que este influyera en la determinación de los iones metálicos.

### Medición del flujo de agua residual con nanofiltración

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se pusieron seis litros

de agua residual en el tanque de alimentación. Los parámetros presión y recirculación del flujo fueron regulados por las válvulas reguladoras respectivas. Durante el experimento, la recirculación del flujo se mantuvo constante (200 litros/hora) y la presión se fue subiendo en un intervalo de 4-8-12-16 y 20 bar. La cantidad del filtrado recogido fue medido con probeta y el tiempo de recolección del filtrado con reloj *stopper*, y su temperatura con termómetro de mercurio. Asimismo, se tomaron muestras del filtrado y del concentrado para luego determinar la capacidad conductora.

### Concentración del agua residual con nanofiltración

Durante la nanofiltración del agua residual, se recogieron cantidades de 1000 mililitros de filtrado hasta que quedara 500 mililitros de concentrado en el tanque de alimentación, para luego determinar los iones metálicos. Los parámetros fueron la presión de 20 bar y la recirculación del flujo constante (200 litros/hora).

### Pervaporación del agua residual

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se pusieron tres litros y medios de agua residual en el tanque de alimentación. Durante el experimento, la recirculación del flujo se mantuvo constante (200 litros/hora) y la presión fue -0,90 bar. El permeado se recogió cada hora y también se recogió muestra al inicio y al final del tanque de alimentación para luego determinar la concentración del alcohol por medio de la densidad relativa del alcohol.

### Resultados y discusión

En el cuadro 1 se observa que la membrana de nanofiltración rechazó los iones divalentes (Mg, Ni, Mn, Sr, Ca, Cu, Zn) mejor que lo monovalentes (Li, K, Na). El rechazo de un material dado por una membrana se define generalmente como uno, menos la relación de la concentración del filtrado entre la concentración del concentrado ( $R = 1 - C_f/C_c$ ).

**Cuadro 1**  
**Rechazo de los iones metálicos en la nanofiltración**

Iones metálicos	Rechazo de los iones metálicos R (%)					Conc. original (µg/mL)	Conc. del concentrado (µg/mL)
	1. filtrado	2. filtrado	3. filtrado	4. filtrado	5. filtrado		
Ba <sup>+1</sup>	56, 62	38, 37	39, 25	45, 65	43, 44	0, 1255	0, 1814
Ca <sup>+2</sup>	<b>91, 25</b>	<b>92, 90</b>	<b>95, 17</b>	<b>92, 63</b>	<b>87, 97</b>	<b>48, 16</b>	<b>176, 0</b>
Cu <sup>+1,+2</sup>	<b>92, 36</b>	<b>90, 63</b>	<b>90, 81</b>	<b>84, 97</b>	<b>74, 94</b>	<b>0, 3783</b>	<b>4, 039</b>
K <sup>+1</sup>	48, 96	54, 93	56, 11	45, 57	33, 09	300, 4	465, 7
Li <sup>+1</sup>	61, 82	64, 38	65, 40	55, 94	43, 78	1, 393	2, 501
Mg <sup>+2</sup>	<b>96, 59</b>	<b>97, 45</b>	<b>97, 84</b>	<b>97, 38</b>	<b>93, 97</b>	<b>5, 806</b>	<b>26, 67</b>
Mn <sup>+2</sup>	<b>96, 68</b>	<b>95, 46</b>	<b>96, 79</b>	<b>94, 96</b>	<b>92, 47</b>	<b>0, 4907</b>	<b>2, 409</b>
Na <sup>+1</sup>	18, 18	31, 59	34, 66	-	12, 26	1139	1386
Ni <sup>+2,+3</sup>	<b>95, 55</b>	<b>98, 13</b>	<b>98, 28</b>	<b>96, 85</b>	<b>94, 55</b>	<b>0, 0593</b>	<b>0, 5231</b>
Si <sup>+4</sup>	29, 75	42, 95	47,88	33, 75	21, 16	2, 132	2, 803
Sr <sup>+2</sup>	<b>96, 23</b>	<b>95, 72</b>	<b>95,89</b>	<b>94, 19</b>	<b>91, 21</b>	<b>5, 232</b>	<b>21, 41</b>

El cuadro 2 muestra el incremento de la concentración de los iones metálicos en el concentrado, en el siguiente orden: Cu, Zn, Ni, Mn, Mg, Sr, Ca, Li, Ba, K, Na.

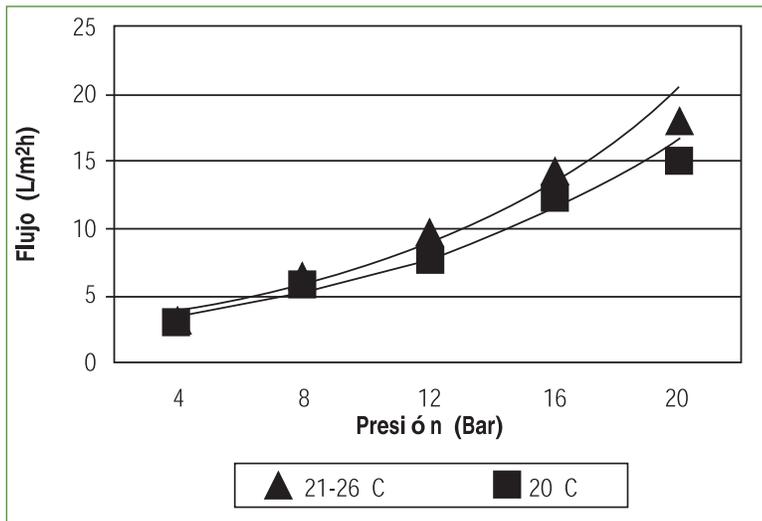
La membrana de Nanofiltración examinada no eliminó el metanol del agua residual, esto se puede ver en el cuadro 3.

En la figura 1 se observa cómo el flujo del filtrado del agua residual aumenta al aumentar la presión; asimismo, también hay un leve aumento en la temperatura de los filtrados (21-26 °C), por esa razón se calculó el flujo corregido a 20 °C. El flujo corregido significa un valor constante a 20 °C y se calcula de la siguiente

Cuadro 2 Comparación de la concentración de la solución original con la concentración del concentrado en la nanofiltración		
Iones metálicos	Aumento de la concentración en el concentrado en (mg/mL)	Aumento de la concentración en el concentrado en (%)
Ba+1	0, 0559	44, 54
<b>Ca+2</b>	<b>127, 84</b>	<b>265, 45</b>
<b>Cu+1,+2</b>	<b>3, 6607</b>	<b>967, 67</b>
K+1	165, 3	55, 03
Li+1	1, 108	79, 54
<b>Mg+2</b>	<b>20, 864</b>	<b>359, 35</b>
<b>Mn+2</b>	<b>1, 9183</b>	<b>390, 93</b>
Na+1	247	21, 69
<b>Ni+2,+3</b>	<b>0, 4638</b>	<b>782, 12</b>
Si+4	0, 671	31, 47
<b>Sr+2</b>	<b>16, 178</b>	<b>309, 21</b>
Zn+1,+2	4, 4198	926, 19

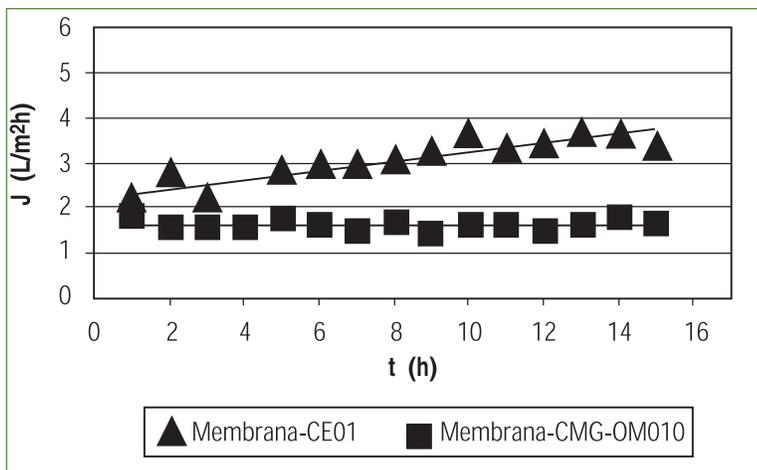
Cuadro 3 Densidad relativa y concentración de los filtrados y del concentrado							
Muestras	1 filtrado	2 filtrado	3 filtrado	4 filtrado	5 filtrado	6 filtrado	7 filtrado
Densidad de la solución (kg/m <sup>3</sup> )	957,60	967,10	967,20	966,70	966,95	966,95	968,95
Concentración de la solución de metanol [ % (v/v)]	26, 0	19, 67	19, 60	19, 93	19, 77	19, 77	19, 43

manera:  $J_T/J_{20} = 1,03^{(T-20)}$ , donde  $J_T$  es flujo a una presión y temperatura dada ( $l/m^2h$ ),  $J_{20}$  es el flujo corregido a temperatura constante y T es el aumento de la temperatura en cada recolección de filtrado.



**Figura 1**

**Cambio de flujo del filtrado de agua residual *versus* presión (Membrana de arrollamiento espiral RA 55, Q= 200L/h)**



**Figura 2**

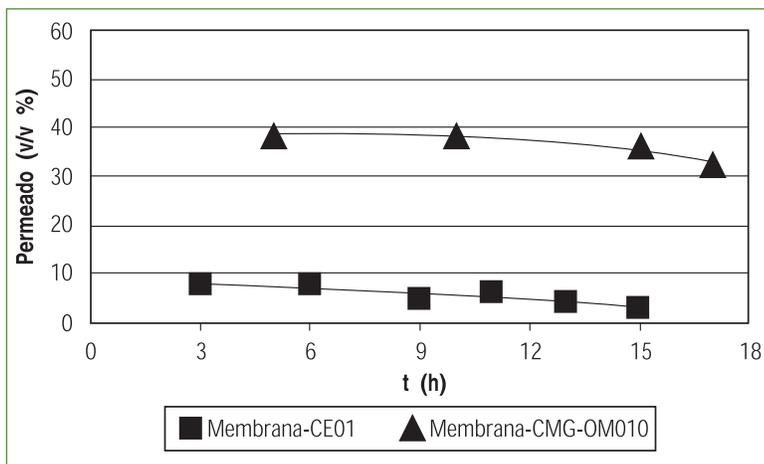
**Cambio del flujo de permeado total de la eliminación del metanol contenido en agua residual *versus* tiempo en diferentes membranas (T = °C)**

En la figura 2 se observa que el flujo del agua residual fue mayor en la membrana CE01 que en la membrana CMG-OG010.

No obstante, la eliminación del metanol del agua residual fue mayor en la membrana CMG-OG010, ya que las concentraciones del permeado fueron esencialmente mayores que la de la membrana CE01.

## Conclusiones

Como se puede ver, la NF ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas que contengan iones divalentes, ya sean aguas residuales o aguas para consumo humano. Esta operación es más barata y eficiente que las operaciones tradicionales antes mencionadas (Liu, 1996); no obstante, se experimentó que el alcohol no lo elimina de las aguas residuales, problema en el cual se seguirá investigando. En el experimento de nanofiltración los iones divalentes fueron rechazados por la membrana RA75 y en la pervaporación el metanol fue eliminado por la membrana CMG-OM-010. Sabemos que ningún proceso presenta un tratamiento universal para todos los contaminantes; por eso, en este caso se recomienda usar la nanofiltración junto con la pervaporación para eliminar tanto los iones divalentes como el metanol. Las membranas de NF, a causa de su habilidad para rechazar altos porcentajes de muchos componentes disueltos, ofrecen una alternativa de tratamiento singular, eliminan contaminantes específicos de aguas con bajos sólidos totales disueltos. Según Lipski y Cote (1990) y parte de este trabajo, la pervaporación es técnicamente viable y económicamente competitiva con tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos volátiles. Además, el proceso es compacto, continuo, tiene un coste de inversión global inferior y reduce el



**Figura 3**  
**Cambio del permeado del agua residual con contenido de metanol versus tiempo en diferentes membranas (T = 70 °C)**

coste de energía con respecto a las alternativas convencionales. Adicionalmente, la PV ofrece la posibilidad de recuperación directa de los compuestos orgánicos para su reutilización (Atra, 2000; Marki, 2000).

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer las grandes contribuciones del ITCR (Instituto Tecnológico de Costa Rica), MICIT (Ministerio de Ciencia y Tecnología), CONICIT (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) y de la Fundación OTKA número T 29977 y T 26140.

### Referencias bibliográficas

- Atra, R. "Application of membrane separation in dairy and spirit industry", PhD. Thesis, Szent Istvan University, Budapest, 2000.
- Cross, J. "Membrane Processes: Versatile Technology for Cutting Costs and Protecting the Environment", Filtration and Separation, vol. 29(5):386-390, 1992.
- Huang, R.Y.M. "Pervaporation membrane separation processes", Edited by R.Y.M Huang, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.
- Lipski, C. y Cote, P. "The Use of Pervaporation for the removal of Organic Contaminants from Water", Environmental Progress, vol. 9(4):254-261, 1990.
- Liu, M. G.; Dickson, J. M. y Cote P. "Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment", Journal of Membrane Science, vol.111, 227-241, 1996.
- Mallevalle, J. *et al.* "Water Treatment membrane Processes", American Water Works Association Research Foundation Publications, 1998.
- Marki, E. *et al.* "Clean technology for acetone absorption and recovery", Separation and Purification Technology, vol. 22-23, 377-382, 2001.
- Mulder, M. "Basic Principles of membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1997.
- Porter, M. C. "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes Publications, United States of America, 1990.