



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

MEMBRANAS CERÁMICAS PARA MICROFILTRACIÓN Y SU UTILIZACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ACEITES

Federico Rossi

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sábato"

**Membranas cerámicas para microfiltración y su
utilización en el tratamiento de
aguas contaminadas con aceites (*)**

por Ing. Federico Rossi

Directores del Trabajo

**Lic. Ana María Lagamma
Lic. Gerardo Thern**

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2006

INDICE

Pág.

1. Introducción	
1.A. Materiales cerámicos	1
1.A.1 Procesamiento de los cerámicos	1
1.A.2. Cerámicos de ingeniería	3
1.A.3. Propiedades mecánicas de los cerámicos	4
1.A.4 Activación de la sinterización en estado sólido	6
1.A.5 Sinterización en fase líquida	6
1.A.6 Estructuras de poros	7
1.B Purificación de aguas	
1.B.1 Tipos de contaminantes	9
1.B.2 Métodos de purificación del agua	10
1.B.3 Aguas de procesos	14
1.B.4 Contaminantes presentes en el agua de procesos a regenerar y su problemática	15
1.B.5 Aplicaciones de los procesos de membranas	16
1.C. Filtración	
1.C.1 Efectividad de filtración	20
1.C.2 Procesos relacionados con la filtración	20
1.C.3 Teoría de la torta de filtrado	22
1.C.4 Usos de los procesos de membrana	27
1.C.4.1 Reemplazo o mejoras a tratamientos convencionales	27
1.C.4.2 Otros procesos	30
1.D. Antecedentes	
1.D.1 Resumen de trabajos relacionados	33
1.D.2 Resumen de los trabajos anteriores en los laboratorios de la UAQ. AATN 2003	34
2. Objetivo	36
3. Métodos de caracterización y evaluación	
3.A. Métodos de caracterización	37
3.A.1 Porosidad	37
3.A.2 Permeabilidad específica	37
3.A.3 Máximo tamaño de poro	38
3.A.4 Distribución de tamaño de poros	39
3.A.5 Utilización de la norma ASTM 316/86 con dos líquidos	40
3.B. Métodos de evaluación	46
3.B.1 Efectividad en el filtrado de suspensiones de aceite en agua	46
3.B.1.1 Medición de la concentración de dodecano	46
3.B.1.2 Caracterización de las suspensiones de dodecano	46
3.B.2 Eficiencia en procedimientos de filtración de suspensiones de aceite en agua	46
4. Construcción de los filtros	
4.1 Tubos simples por slip-casting	48
4.2 Tubos simples macroporosos por extrusión	54
4.3 Obtención de tubos multicanal	60
4.4 Depósito de las capas activas sobre el material soporte	60
5. Ensayos de filtración	
5.1. Introducción	67
5.2. Condiciones y resultados de los ensayos	68
6. Conclusiones	72
7. Bibliografía	74

1. INTRODUCCIÓN

1.A. MATERIALES CERÁMICOS [1.7].

Introducción

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos hasta mezclas de muchas fases complejas enlazadas.

Las propiedades de los materiales cerámicos también varían mucho debido a diferencias en los enlaces. En general, los materiales cerámicos son típicamente duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Los materiales cerámicos se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores, normalmente poseen temperaturas de fusión relativamente altas y, asimismo, aún estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios mas agresivos debido a la estabilidad de sus fuertes enlaces. Debido a estas propiedades son indispensables para muchos de los diseños de ingeniería.

En general, los materiales cerámicos usados para aplicaciones en ingeniería pueden clasificarse en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos de uso específico en ingeniería. Normalmente los cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice y feldespato. Las cerámicas ingenieriles, por el contrario, están constituidas, típicamente por compuesto puros o casi puros tales como el óxido de aluminio (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si_3N_4).

1.A.1 Procesamiento de los Cerámicos

Los productos cerámicos mas tradicionales y étnicos son manufacturados compactando polvos o partículas en matrices que son posteriormente calentados a temperaturas muy altas para enlazar las partículas entre sí.

Las etapas básicas para el procesado de cerámicas por aglomeración de partículas son:

- I. Preparación del material.
- II. Moldeado o fundido.
- III. Tratamiento térmico por secado.
- IV. Horneado a temperaturas suficientemente altas.

I. Preparación del material

La mayoría de los productos están fabricados por aglomeración de partículas. Las materias primas para estos productos varían, dependiendo de las propiedades requeridas por la pieza de cerámica terminada. Las partículas y otros constituyentes tales como aglutinantes y lubricantes pueden ser mezclados en seco o en húmedo. Para productos cerámicos que no necesitan tener propiedades muy críticas, la mezcla de los ingredientes con agua es una práctica común. Para otros materiales cerámicos, las materias primas son tierras secas con aglutinantes y otros aditivos. Algunas veces se combinan ambos procesos, húmedo y seco.

II. Técnicas de conformado

Los productos cerámicos fabricados por aglomeración de partículas pueden ser conformados mediante varios métodos en condiciones secas, plásticas o líquidas. Los procesos de conformado en frío son predominantes en la industria cerámica, pero los procesos de moldeados en caliente también se usan con frecuencia. Prensado, moldeado en barbotina (slip casting) y extrusión son los métodos de moldeado de cerámica que se utilizan mas comúnmente.

III. Tratamientos térmicos

El tratamiento térmico es un paso esencial en la fabricación de la mayoría de los productos cerámicos. A continuación se detallan brevemente los siguientes tratamientos térmicos: secado y sinterizado.

Secado y eliminación del aglutinante

El propósito del secado de cerámicas es eliminar agua del cuerpo cerámico plástico antes de ser sometido a altas temperaturas. Generalmente, la eliminación de agua se lleva a cabo a menos de 100 °C y puede tardar tanto como 24 hs para un trozo de cerámica grande. La mayoría de los aglutinantes orgánicos pueden ser eliminados de las piezas cerámicas por calentamiento en el rango de 200 a 300 °C, aunque algunos residuos hidrocarbonados pueden requerir un calentamiento a temperaturas mas elevadas.

Sinterizado

El proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido se llama sinterización. En la fabricación de cerámicas este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente.

En la sinterización, las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. Durante este proceso, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contactos de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas (fig. 1.A.1.III.1).

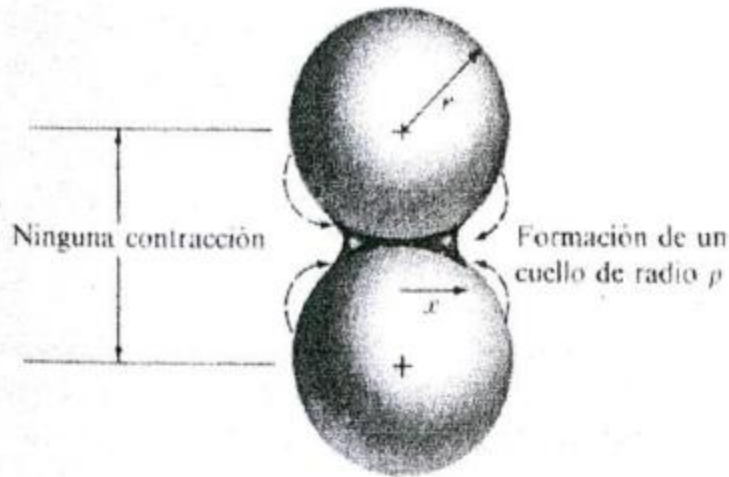


Fig. 1.A.1.III.1. Formación de un cuello entre dos partículas.

W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.

A medida que el proceso continúa, las partículas grandes se forman a expensas de las mas pequeñas). En tanto las partículas consiguen aumentar de tamaño con el tiempo de sinterización, la porosidad de los conglomerados decrece (fig. A.1.3.2.

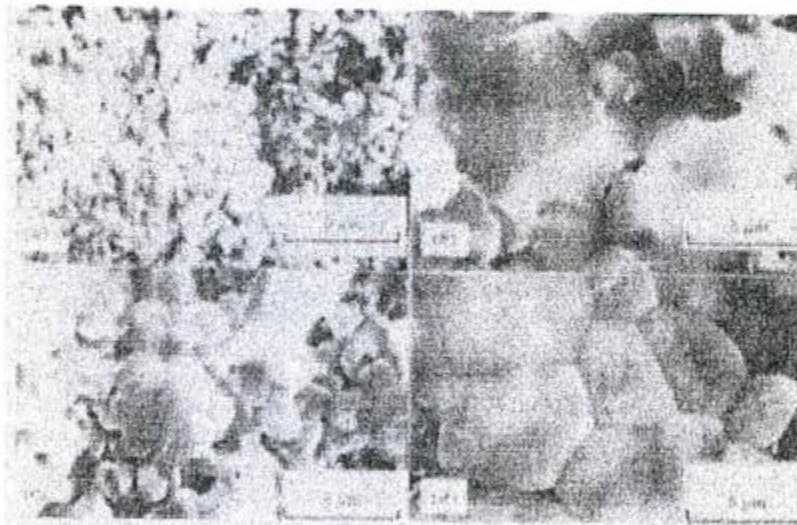


Fig. 1.A.1.III.2. Aumento del tamaño de las partículas durante la sinterización.

W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.

Finalmente, al terminar el proceso, se obtiene un tamaño de grano en equilibrio. La fuerza impulsora del proceso es la disminución de energía del sistema. El alto nivel de energía asociado con las partículas pequeñas individuales, queda reemplazado por la energía promedio mas baja de las superficies de los límites de grano de los productos sinterizado.

1.A.2. Cerámicos de Ingeniería

En contraste con las cerámicas tradicionales, las cuales se basan principalmente en la arcilla, las cerámicas técnicas o de ingeniería están constituidas principalmente de compuesto puros o casi puros; principalmente óxidos, carburos y nitruros. Algunas de las importantes cerámicas de ingeniería son alúmina (Al_2O_3), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC) y circonia

(ZrO₂) combinados con algunos otros óxidos refractarios. En la siguiente tabla se detallan algunas propiedades de diferentes de estos compuestos

Material	Densidad, g/cm ³	Resistencia a la compresión		Resistencia a la tensión		Resistencia a la flexión		Tenacidad a la fractura	
		MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa√m	ksi√m
Al ₂ O ₃ (99%)	3,85	2585	375	207	30	345	50	4,	3,63
Si ₃ N ₄ (presionado en caliente)	3,19	3450	500	...	...	690	100	6,6	5,99
Si ₃ N ₄ (reacción de aglomeración)	2,8	770	112	...	...	255	37	3,6	3,27
SiC (sinterizado)	3,1	3860	560	170	25	550	80	4	3,63
ZrO ₂ , 9% MgO (parcialmente estabilizado)	5,5	1860	270	...	...	690	100	8+	7,26+

W. F. Smith. Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.

A continuación se ofrece una breve descripción de algunas propiedades, procesos y aplicaciones de algunas cerámicas importantes en ingeniería.

- Alúmina (Al₂O₃): la alúmina se desarrolló originalmente para tubos refractarios y crisoles de alta pureza de utilización a elevadas temperaturas pero en el presente tiene aplicaciones mucho mas variadas. Según las propiedades del polvo de alúmina que se trate, las temperaturas de sinterización son superiores a 1500°C y normalmente se debe superar los 1650°C. Aún así algunas variedades de alúmina no son sinterizables.
- Nitruro de silicio (Si₃N₄): de todas las cerámicas de ingeniería es la que tiene probablemente las mas útiles combinaciones para propósitos industriales. El nitruro de silicio se disocia significativamente a temperaturas por encima de los 1800 °C y por esto no se puede sinterizar directamente. Puede ser procesado por reacción de unión, en el cual un polvo compacto de silicio se nitrura en una corriente de gas nitrógeno. Este proceso produce un Si₃N₄ microporoso de moderada resistencia. Un Si₃N₄ no poroso y de alta resistencia puede ser fabricado por presión en caliente con 1 a 5% de MgO.
- Carburo de silicio: se trata de un carburo refractario, duro, con excepcional resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, ya que se forma una capa de SiO₂ que protege el cuerpo principal del material. Se puede sinterizar a 2100 °C con 0.5 a 1% de B.
- Circonia: la circonia pura es polimorfa y experimenta transformación desde una estructura tetragonal a otra mono clinica sobre los 1170 °C acompañada de una expansión de volumen y posible ruptura. Sin embargo, combinando ZrO₂ con otros óxidos refractarios, tales como CaO, MgO e Y₂O₃, la estructura cúbica se puede estabilizar a temperatura ambiente y se han encontrado algunas aplicaciones. Combinando ZrO₂ con 9% de MgO y tratamientos térmicos especiales, se puede producir una circonia parcialmente estabilizada (PSZ) y con una tenacidad especialmente alta a la fractura.

1.A.3. Propiedades Mecánicas de los Cerámicos

Considerados en su totalidad como una clase de materiales, los cerámicos son relativamente frágiles. La resistencia a la tracción observada en materiales cerámicos varía enormemente que van desde valores muy bajos como 0.69 Mpa hasta 7 x 10³ Mpa para las fibras (whiskers) de cerámicas tales como alúmina preparadas bajo condiciones cuidadosamente controladas. Sin embargo, como tal clase de materiales, pocos cerámicos tienen resistencia a la tracción

por encima de 172 Mpa. Los materiales cerámicos también exhiben grandes diferencias entre las resistencias a la tracción y a la compresión, siendo estas últimas de 5 a 10 veces mas altas que las de tracción.

Factores que afectan a la resistencia de los materiales cerámicos

La falla mecánica de los materiales cerámicos se da principalmente por defectos estructurales. Las causa principales de los cerámicos policristalinos debe buscarse en las grietas superficiales producidas durante los procesos de acabado superficial, poros, inclusiones y granos grandes producidos durante el procesamiento.

Los poros en los materiales cerámicos frágiles son regiones donde se concentran los esfuerzos, y cuando la tracción sobre un poro alcanza un valor crítico se forma una grieta y esta se propaga al no haber en estos materiales procesos que absorban mucha energía como los que se dan en los metales dúctiles durante la deformación. Así, una vez que las grietas comienzan a propagarse, continúan creciendo hasta que ocurre la fractura. Los poros también actúan en detrimento de la resistencia de los materiales cerámicos porque disminuyen el área de la sección transversal sobre la que se aplica la carga, tal es el caso de los materiales cerámicos que se desarrollan a lo largo de este trabajo de tesis.

Así, el tamaño y la fracción en volumen de los poros en las cerámicas son factores importantes que afectan su resistencia. La siguiente figura (1.A.3.1) ilustra la relación entre resistencia transversal y la fracción de volumen de poros de la alúmina pura.

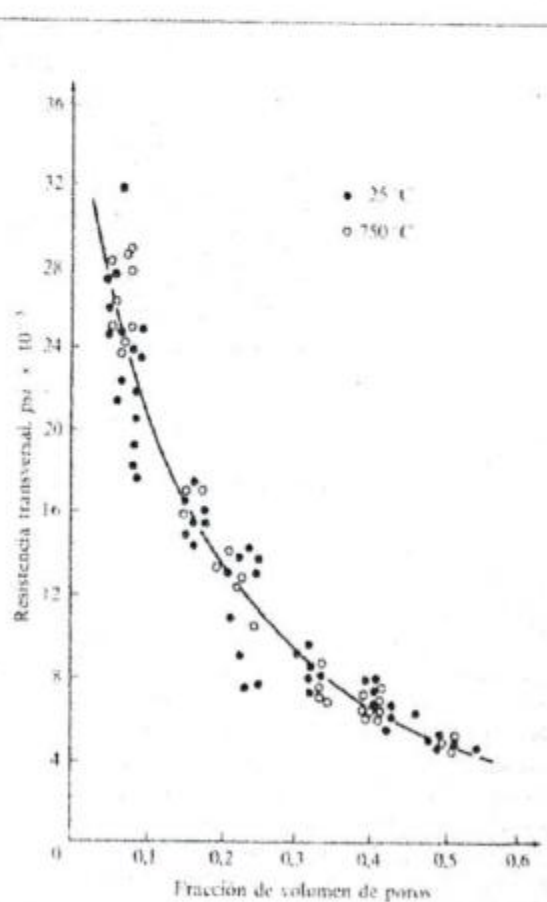


Fig. 1.A.3.1 relación entre resistencia transversal y la fracción de volumen de poros de la alúmina pura.

W. F. Smith. Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.

1.A.4 Activación de la sinterización en estado sólido [1.8].

La temperatura de sinterización y el tiempo de sinterizado pueden disminuirse mediante el agregado de un material activador. Normalmente la cantidad de este no supera el 0.3% en peso. Mediante este agregado se consigue bajar la energía de activación para el movimiento por difusión. Las condiciones que el material debe cumplir son:

- Generación de fases de bajo punto de fusión.
- Alta solubilidad del material base en el activador.
- Baja solubilidad del activador en el material base (ideal: segregación entre partículas del material base: HIGH DIFFUSIVITY PATH).

1.A.5 Sinterización en fase líquida [1.8].

Mediante el agregado de materiales de menor punto de fusión que el material base es posible bajar la temperatura de sinterización y alcanzar mayores densidades.

La fase líquida debe tener las siguientes propiedades:

- Lubricante entre las partículas sólidas: reagrupamiento.
- Disolución parcial del sólido. En algunos casos la velocidad de la difusión aumenta 1000 veces.
- Llenado de la porosidad abierta (infiltración).
- Portador de los elementos de aleación (liquido transitorio).

La cantidad del material que se agrega debe ser suficiente para alcanzar la cohesión o densificación buscada, aunque cantidades excesivas pueden afectar la estabilidad dimensional de la pieza.

Es importante el mojado de del material base por parte de la fase líquida.

Si

$w > 90^\circ$, el líquido no penetra entre las partículas.

$w = 0^\circ$ dispersión del líquido y llenado de poros

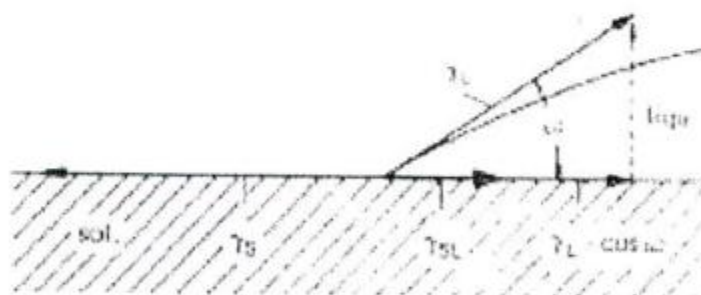


Fig. 1.A.5.1 Mojado del material base

La siguiente figura (1.A.5.2) ilustra las sucesivas etapas del proceso:

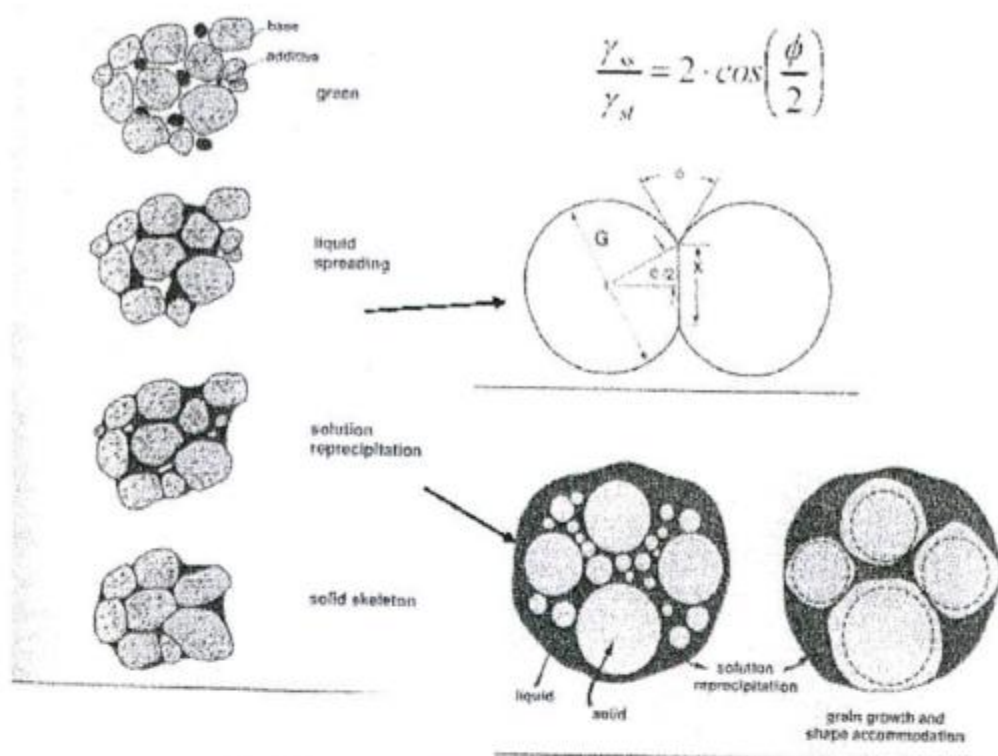


Fig. 1.A.5.2 Etapas de la sinterización en fase líquida

1.A.6 Estructuras de poros [1.8].

A lo largo del proceso de sinterización los espacios entre las partículas en contacto van modificando su forma tendiendo a una forma final esférica. Asimismo, de un estado inicial de interconexión, pasan a constituir huecos aislados dentro del material. La figura A.6.1 ilustra dicho proceso:

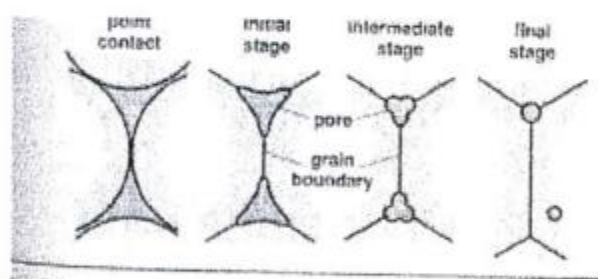


Fig. 1.A.6.1 Evolución de los espacios entre partículas a lo largo de la sinterización

Por medio del control de la temperatura y el tiempo de sinterización del proceso puede obtenerse una combinación entre resistencia mecánica y una estructura de porosidad interconectada cuando esto es deseable, por ejemplo para la obtención de filtros. La siguiente figura (1.A.6.2) es una simplificación en dos dimensiones de dicho proceso:

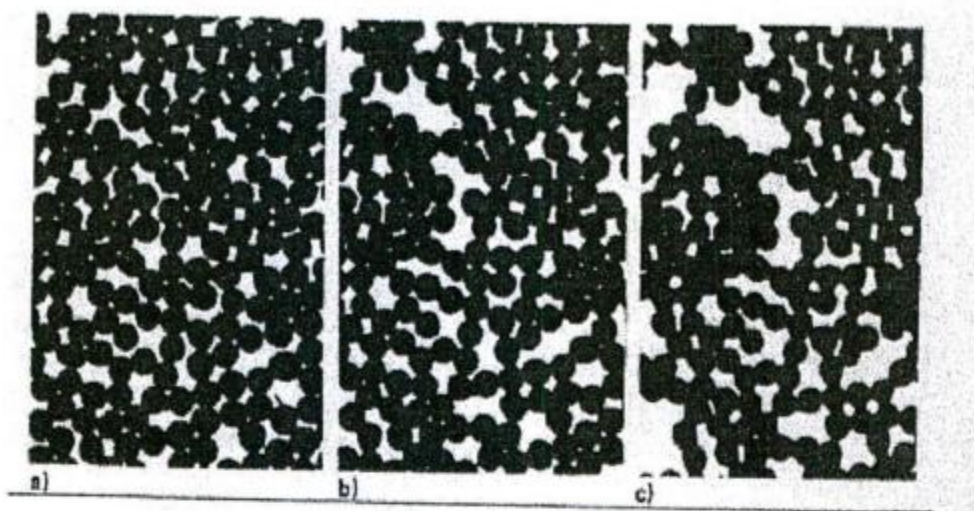


Fig. 1.A.6.2 Simplificación en 2D de un proceso de sinterización de partículas esféricas

1.B PURIFICACIÓN DE AGUAS.

1.B.1 Tipos de contaminantes [1.6].

Los cuatro tipos de contaminantes del agua son:

- Materia orgánica disuelta.
- Materia inorgánica disuelta.
- Partículas en suspensión
- Microorganismos.

Materia orgánica disuelta

Las sustancias orgánicas mas abundantes en el agua son productos vertidos en el ambiente por el hombre, así como subproductos de la degradación de los vegetales. Algunos contaminantes son cada vez mas frecuentes, como los taninos, ácidos húmicos, pesticidas y cloraminas. Además de interferir con los resultados analíticos, la materia orgánica causa el ensuciamiento de las resinas, filtros y otros componentes de un equipo de tratamiento de agua, haciéndolo inoperable.

Materia inorgánica disuelta

Las sales inorgánicas y los gases se disocian espontáneamente en el agua, formando iones positivos y negativos, como el calcio y el magnesio, que se hallan normalmente en las aguas "duras", o los metales pesados.

Partículas en suspensión

Las partículas en suspensión incluyen los lodos, depósitos formados en conducciones, polvo, fragmentos de materiales procedentes de las válvulas y materia orgánica y sales no disueltas, así como las partículas resultantes de la abrasión y el desgaste de ciertas piezas. Los coloides y las partículas en suspensión en el agua pueden causar al menos tres problemas en un laboratorio: primero, se acumulan sobre las piezas móviles de precisión de los instrumentos analíticos, alterando su rendimiento y su fiabilidad; segundo, pueden proteger a las bacterias de los desinfectantes; tercero, pueden interferir en la transmisión de la luz y con ello en cualquier medición que necesite una transparencia óptica.

Microorganismos

Los microorganismos, además de contar con las peores propiedades de las partículas y de la materia orgánica, presentan el problema de su rápida multiplicación. Las bacterias presentes en el agua pueden causar problemas específicos en un laboratorio: segregan proteasa que degradan las enzimas, consumen nutrientes previstos para otros fines y producen endotoxinas o pirógenos.

Los pirógenos son liposacáridos de la pared celular de las bacterias Gram negativas. Incluso a nivel de trazas, los pirógenos son capaces de provocar una reacción inmune acompañada de fiebre cuando entran en el sistema circulatorio humano o en el de otros mamíferos.

1.B.2 Métodos de purificación del agua [1.6].

A continuación se describen los ocho métodos principales de purificación de agua. Cada uno presenta sus ventajas e inconvenientes. Aunque algunos eliminan totalmente algún tipo de contaminante, ninguno es capaz de eliminarlos todos hasta niveles necesarios para ciertas aplicaciones críticas. Para ello se hace imprescindible recurrir a una combinación de tecnologías.

Destilación

Probablemente la destilación es el método mas antiguo de purificación de agua. El agua se calienta hasta ebullición. El vapor pasa a un condensador, donde circula agua fría. La baja temperatura hace condensar el vapor, que se recoge y almacena. La mayoría de los contaminantes quedan retenidos en el recipiente original Sin embargo, las sustancias orgánicas con un punto de ebullición igual o menor de 100°C no son eliminados en forma eficaz.

Las grandes cantidades de energía y de agua necesarias hacen que el costo de la destilación sea su principal desventaja.

Ventajas	Desventajas
• Elimina una amplia gama de contaminantes. • Reutilizable	• Algunos contaminantes pueden ser arrastrados al condensador. • Requiere un mantenimiento meticuloso. • Consumen gran cantidad de energía y agua.

Desionización convencional

En este proceso se hace pasar agua por un lecho de pequeñas esferas de material resinoso (resina de intercambio iónico), que cambian los iones presentes en el agua por otros iones fijados previamente a las resinas. Las técnicas mas comunes basadas en el intercambio iónico son la descalcificación y las desionización convencional (DI).

La descalcificación se utiliza principalmente como pretratamiento para reducir la dureza del agua antes del tratamiento por ósmosis inversa (RO). Un descalcificador contiene partículas de resina que, debido a diferencias de cargas, ceden dos iones sodio por cada ión calcio o magnesio que retienen, “ablandando” así el agua.

Las resinas desionizadoras (DI) ceden iones hidrógeno a cambio de cationes o bien iones hidroxilo a cambio de aniones. Las resinas catiónicas, hechas de estireno y divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos, ceden un ión hidrógeno por cada catión retenido (p.e Na⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺). Asimismo, las resinas aniónicas hechas de los mismos materiales con grupos amonio cuaternario, ceden un ión hidroxilo por cada catión retenido (p.e. Cl⁻). El ión hidrógeno de la resina se une al hidroxilo de la resina aniónica para formar agua.

Estas resinas pueden envasarse en lechos separados, es decir, dos columnas diferentes para los intercambiadores catiónico y aniónico, o en lecho mixto, que contienen una mezcla de ambos tipos de resinas. En cualquier caso, una vez que han intercambiado todos sus iones hidrógeno y/o hidroxilo por los iones contaminantes del agua, las resinas deben ser regeneradas. Esta regeneración invierte el proceso de purificación, reemplazando los contaminantes unidos a las resinas DI por nuevos iones hidrógeno e hidroxilo.

La desionización convencional es un componente importante dentro de un sistema de purificación de agua, cuando se utiliza en combinación con la ósmosis inversa (RO), filtración, adsorción por carbón, etc. La DI, que resulta excelente para eliminar iones, no es eficaz para la eliminación de materia orgánica o microorganismos, e incluso las resinas pueden constituir un medio de cultivo ideal para el crecimiento bacteriano, con la consiguiente producción de pirógenos.

Ventajas	Desventajas
• Elimina la materia orgánica disuelta. • Regenerable (solo en cierto sistemas). • Relativamente económica en inversión inicial.	• No elimina partículas, bacterias, pirógenos ni materia orgánica. • Las resina pueden generar partículas y proliferación bacteriana. • Alto costo operativo.

Adsorción por carbón

La materia orgánica puede ser aniónica, catiónica o neutra. Mientras que los ácidos y bases orgánicas en disolución pueden ser retenidos por las resinas DI, la materia neutra orgánica “tapiza” las resinas, ensuciándolas y haciéndoles perder capacidad. El método optimo para la eliminación de materia orgánica es la adsorción por carbón.

Este proceso depende de la velocidad de difusión de las moléculas orgánicas a través de los poros del filtro de carbón, y del diámetro de los poros. La tasa de adsorción es función del peso y del tamaño molecular de la materia orgánica. Ciertos tipos de carbones granulados eliminan cloraminas eficazmente. El carbón también elimina cloro libre, con lo que protege de la oxidación a otros materiales sensibles situados aguas abajo.

El carbón suele utilizarse en combinación con otros métodos de purificación. Por ello, en cualquier sistema de tratamiento de agua, la situación del carbón en relación con otros componentes es un punto importante a considerar.

Ventajas	Desventajas
• Elimina eficazmente el cloro y la materia orgánica disuelta. • Larga duración (alta capacidad).	• Puede producir “finos” de carbón.

Microfiltración por membrana

La microfiltración (MF) debe distinguirse de otras técnicas basadas en el uso de membranas, como la ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (RO), que trataremos mas adelante.

Hay tres tipos básicos de microfiltración: en profundidad, en superficie y en pantalla. Los filtros “en profundidad” están formados por una matriz de fibras comprimidas, que elimina las partículas mediante adsorción o retención mecánica al azar. Los filtros “en superficie” están formados por una multicapa de medios filtrantes. Los filtros “en pantalla” son estructuras continuas y uniformes (membranas microporosas) que, como una rejilla metálica, retienen en su superficie todas las partículas mayores que su tamaño de poro.

Esta distinción es importante, puesto que los tres tipos de filtros cumplen diferentes funciones: los filtros en profundidad suelen utilizarse como prefiltros, ya que constituyen un

1.B.2 Métodos de purificación del agua [1.6].

A continuación se describen los ocho métodos principales de purificación de agua. Cada uno presenta sus ventajas e inconvenientes. Aunque algunos eliminan totalmente algún tipo de contaminante, ninguno es capaz de eliminarlos todos hasta niveles necesarios para ciertas aplicaciones críticas. Para ello se hace imprescindible recurrir a una combinación de tecnologías.

Destilación

Probablemente la destilación es el método mas antiguo de purificación de agua. El agua se calienta hasta ebullición. El vapor pasa a un condensador, donde circula agua fría. La baja temperatura hace condensar el vapor, que se recoge y almacena. La mayoría de los contaminantes quedan retenidos en el recipiente original Sin embargo, las sustancias orgánicas con un punto de ebullición igual o menor de 100°C no son eliminados en forma eficaz.

Las grandes cantidades de energía y de agua necesarias hacen que el costo de la destilación sea su principal desventaja.

Ventajas	Desventajas
• Elimina una amplia gama de contaminantes. • Reutilizable	• Algunos contaminantes pueden ser arrastrados al condensador. • Requiere un mantenimiento meticuloso. • Consumen gran cantidad de energía y agua.

Desionización convencional

En este proceso se hace pasar agua por un lecho de pequeñas esferas de material resinoso (resina de intercambio iónico), que cambian los iones presentes en el agua por otros iones fijados previamente a las resinas. Las técnicas mas comunes basadas en el intercambio iónico son la descalcificación y las desionización convencional (DI).

La descalcificación se utiliza principalmente como pretratamiento para reducir la dureza del agua antes del tratamiento por ósmosis inversa (RO). Un descalcificador contiene partículas de resina que, debido a diferencias de cargas, ceden dos iones sodio por cada ión calcio o magnesio que retienen, “ablandando” así el agua.

Las resinas desionizadoras (DI) ceden iones hidrógeno a cambio de cationes o bien iones hidroxilo a cambio de aniones. Las resinas catiónicas, hechas de estireno y divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos, ceden un ión hidrógeno por cada catión retenido (p.e Na⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺). Asimismo, las resinas aniónicas hechas de los mismos materiales con grupos amonio cuaternario, ceden un ión hidroxilo por cada catión retenido (p.e. Cl⁻). El ión hidrógeno de la resina se une al hidroxilo de la resina aniónica para formar agua.

Estas resinas pueden envasarse en lechos separados, es decir, dos columnas diferentes para los intercambiadores catiónico y aniónico, o en lecho mixto, que contienen una mezcla de ambos tipos de resinas. En cualquier caso, una vez que han intercambiado todos sus iones hidrógeno y/o hidroxilo por los iones contaminantes del agua, las resinas deben ser regeneradas. Esta regeneración invierte el proceso de purificación, reemplazando los contaminantes unidos a las resinas DI por nuevos iones hidrógeno e hidroxilo.

agua a través de la membrana para diluir la solución mas concentrada hasta alcanzar el equilibrio. Si, por el contrario, se aplica una presión sobre la solución mas concentrada, suficiente para contrarrestar la presión osmótica, puede forzarse el agua de la solución mas concentrada a atravesar la membrana, obteniendo al otro lado de ella un agua purificada. Ya que estas membranas de alta selectividad dan caudales muy bajos, se necesitan grandes superficies de membrana para producir un volumen adecuado en un tiempo razonable. Al contrario de la UF, la RO implica un proceso de exclusión iónica; sólo el disolvente puede pasar a través de la membrana semipermeable, mientras que la mayoría de las moléculas disueltas, incluyendo sales y azúcares, quedan retenidas. Esta membrana semipermeable elimina los iones por un fenómeno de cargas: a mayor carga mayor rechazo. Por ello, los iones polivalentes fuertes son rechazados en mas de un 99%, mientras que los iones monovalentes débiles, como el sodio, son rechazados aproximadamente en un 95%. Para tratar diferentes tipos de agua pueden necesitarse diferentes tipos de membranas RO. Los materiales utilizados en la construcción de las membranas son el acetato de celulosa, las fibras huecas de poliamida y los compuestos en capa fina de dichos materiales. Un equipo RO, diseñado teniendo en cuenta el tipo de agua a tratar y el uso del agua purificada, puede ser el método mas eficaz y económico para la purificación del agua de red. También es el pretratamiento idóneo para el agua que alimenta un equipo de producción de agua de tipo I, grado reactivo.

Ventajas	Desventajas
• Elimina la mayoría de las partículas, microorganismos, pirógenos, coloides y materia orgánica disuelta. • Requiere mantenimiento mínimo.	• Caudales limitados.

Desionización EDI sin regeneración

Esta nueva tecnología, conocida como EDI (electrodesionización) es una combinación de la electrodialisis y el intercambio iónico. El resultado es un proceso de desionización en que las resinas son regeneradas, de forma automática y continua, por acción de un campo eléctrico. Para un resultado óptimo, la tecnología EDI se utiliza tras una etapa de ósmosis inversa. En esta caso, la combinación de ambas tecnologías produce agua de grado analítico, tipo II, directamente a partir del agua de la red.

El módulo EDI consiste en una serie de "sandwiches" de membranas, apilados entre dos electrodos. Cada sándwich esta formado por un bastidor plano de polipropileno, con una membrana permeable a los cationes en uno de sus caras y una membrana permeable a los aniones en la otra. El espacio entre ambas membranas esta relleno de resina de intercambio iónico en lecho mixto.

El agua que entra en el módulo EDI se divide en tres fracciones. Una pequeña fracción fluye a lo largo de los electrodos. Del resto, una parte (65-75%), fluye por dentro de los sandwiches, a través de las membranas desionizadoras, y la otra parte fluye por los espacios vacíos entre cada dos sandwiches de membrana.

Las resina desionizadoras en lecho mixto capturan los iones disueltos en el agua. La acción del campo eléctrico de corriente continua hace migrar a los cationes a través de la membrana catiónica (C), en dirección al cátodo, y a los aniones a través de la membrana aniónica (A), en dirección al ánodo. Los iones no llegan a alcanzar los electrodos porque en su camino encuentran otra membrana que no es permeable para ellos. Como resultado, los iones quedan

concentrados en el compartimiento que hay entre cada dos sandwiches. Llamamos a este compartimiento el canal de concentrado. Los iones concentrados en este canal son arrastrados por la corriente de agua hasta el desagüe.

En la parte inferior del compartimiento de las resinas, el agua esta virtualmente libre de iones. Llamamos a este compartimiento el canal de "diluido" (agua que sale purificada del módulo EDI). En este canal, el campo eléctrico produce la disociación de H_2O en H^+ y OH^- con lo que las resinas quedan regeneradas. Esta regeneración electroquímica hace innecesaria la regeneración química propia de los sistemas convencionales de desionización.

El módulo EDI se comporta como una unidad auto-regenerable de intercambio iónico mediante resinas en lecho mixto.

1.B.3 Aguas de procesos

Se denominan aguas de procesos a las aguas que se emplean en forma industrial fundamentalmente para los siguientes fines: como reactivo o intermediario propiamente dicho en la fabricación de compuestos ya sea en fase líquida o vapor, como solvente de reactivos y productos, como fluido refrigerante y motriz y como fluido de lavado. En los dos primeros casos, toda aquella sustancia contenida en el agua estará presente durante la síntesis de que se trate. En el caso del empleo como fluido refrigerante normalmente el agua de procesos no debería contactar con el medio reaccionante debido a una separación física entre ambos. Es distinta la situación en el caso mixto del empleo como fluido motriz, en el que se aprovechan las propiedades termodinámicas del agua para el transporte de energía y la producción de electricidad. Finalmente la utilización como fluido de lavado, con o sin aditivos, implica la puesta en contacto con superficies de materiales que no deben ser contaminados con compuestos no deseados de potencial difícil remoción.

En todos los casos existen Normas¹ que orientan en cuanto a los parámetros que se deben alcanzar de acuerdo con el empleo final, mientras que cada industria y aun cada diseñador proveen especificaciones mas acotadas según las condiciones de trabajo.

La materia prima para el fluido de procesos en nuestro caso agua, que en adelante emplearemos indistintamente, denominada agua cruda, puede provenir de fuentes tales como lagos, ríos o aun mares, según la disponibilidad, de manera que la utilización de la misma se hará en circuito abierto o en un paso o bien en circuito cerrado involucrando la correspondiente transferencia de calor a un sumidero y purificación y reposición de pérdidas. El empleo en circuito cerrado puede deberse también a razones económicas, esto es, si los volúmenes son muy elevados y las características del agua muy estrictas, resulta razonable su reutilización con tratamiento intermedio.

Por lo tanto se distinguen en una primera aproximación dos necesidades: la producción de agua de procesos con características aceptables a partir de agua cruda y la regeneración de agua ya empleada en forma continua. Para la primera situación, existen tratamientos convencionales y tecnologías ampliamente descritas en la literatura técnica² y por los proveedores de equipos³. Todos ellos pueden ser adquiridos prácticamente 'llave en mano' una vez conocida la calidad del agua a producir. Nuevamente, de acuerdo a los caudales a generar, los equipos y reactivos pueden ser importantes conduciendo a la adopción de una u otra tecnología que puede no ser la mas avanzada.

La segunda situación, regeneración de agua de buenas características, esto es, *con compuestos no deseables presentes en bajas concentraciones*, es aparentemente mas simple pero dificultades técnicas aparecen con la operación. En efecto, una industria puede regenerar agua que ha tenido distintos usos incluyendo posiblemente todos los casos presentados mas arriba: fluido de procesos principal, fluido de procesos en sistemas secundarios, fluido de enfriamiento y de lavados en los cuales se han empleado distintos aditivos. Debe considerarse además que, de existir cambios de fase, puede ser necesario liberar al medio cantidades

controladas de agua con algún tratamiento previo para la retención de contaminantes. Como se observa, en todos los casos se han introducido a los circuitos de la planta contaminantes, en trazas, presentes o no en el agua cruda, pero que surgen debido al proceso en si, la operación, corrosión y desgaste de los materiales del sistema, presencia de los mismos en reactivos y aditivos, concentración de las impurezas remanentes en el agua cruda tratada, en el caso de cambio de fase, e ingresos a través de fugas en equipos. En este último caso puede tratarse de aguas con distinto grado de purificación y fluidos de lubricación. Como se observa el panorama es muy amplio y presenta múltiples problemas de manera tal que una planta puede requerir de varios sistemas de clasificación y tratamiento y/o múltiples etapas según el origen del agua.

Una vez que se dispone del agua ya clasificada según su origen, contaminantes y concentración de los mismos, los sistemas de purificación no difieren mucho de los empleados para agua cruda exceptuando las etapas de filtración gruesa, coagulación y macrofiltración. Así, se encuentran los siguientes esquemas:

- (i) Tanque de agua a procesar-filtro-columna de carbón activado-columna de resina catiónica-columna de resina aniónica-columna de pulido final.
- (ii) Si las exigencias son mayores luego del lecho de pulido se agregan: equipo de micro filtración / equipo de ultrafiltración-equipos de ósmosis inversa-equipos de tratamiento con radiación UV.
- (iii) Un esquema totalmente distinto y avanzado puede ser: filtro-columna de carbón activado-equipos de micro filtración-equipos de ultra filtración-equipos de ósmosis inversa-equipos de electrodeionización- equipos de tratamiento con radiación UV.

El caso mas común es el de la existencia de un sistema como el descrito en (i), en el que deben tratarse aguas de distinta procedencia y con distinto contenido de compuestos. El pasaje a sistemas tales como los indicados en (ii) y (iii) requiere de inversiones apreciables en capital fijo, aditivos e insumos y modificaciones en la operación. De manera que puede ser necesaria una actualización del sistema evaluando cuidadosamente los compuestos a remover y las alternativas mas económicas en cuanto a las modificaciones a efectuar.

1.B.4 Contaminantes presentes en el agua de procesos a regenerar y su problemática

Los contaminantes se pueden clasificar en *gaseosos* tal como el dióxido de carbono. El mismo no será considerado aquí ya que se trata normalmente de agua previamente desgasada y que opera en sistemas cerrados. Solo se requerirá tomar en cuenta los requisitos necesarios para evitar complicaciones durante las mediciones y en la operación de resinas aniónicas.

Se considera *material particulado* a aquel que es retenido por un filtro de 0,45 μm de poro. Normalmente, los sistemas poseen un filtro que no es inferior a los 5 μm y lo normal es 25 μm de tamaño de poro. Los equipos industriales son del tipo cartucho con flujo radial. Como se describió en la introducción, en el material particulado del agua de procesos pueden encontrarse sustancias provenientes en general del desgaste mecánico y procesos de corrosión de los materiales de los sistemas y otras que provienen de reacciones que condujeron a la precipitación de aditivos tales como los empleados en el lavado.

Los *compuestos solubles son orgánicos o inorgánicos* de distinto grado de disociación. Es función de las columnas de resinas la retención de los mismos. Los compuestos inorgánicos deben ser retenidos por las columnas de resinas aniónica y catiónica.

En particular entre los compuestos orgánicos de naturaleza iónica se encuentran aniones de ácidos carboxílicos tales como oxalato, propionato, citrato, acetato, formiato, EDTA (etileno diamino tetra acetato), que deben ser retenidos por resinas aniónicas. El origen de estos ácidos

no es fácil de determinar: (i) pueden ingresar con el agua cruda y ser concentrados en algún proceso, (ii) el mismo sistema de tratamiento del agua cruda puede liberar compuestos orgánicos que no son detectados y luego sometidos a temperatura se descomponen, (iii) aditivos orgánicos empleados en el proceso se descomponen sometidos a temperatura y (iv) ácidos carboxílicos forman parte de detergentes, aditivos y soluciones de lavado.

Por otra parte entre los compuestos solubles orgánicos e inorgánicos se encuentran los aportados por fluidos de lubricación. Los distintos lubricantes que se emplean en equipos, están compuestos en su mayor porcentaje por hidrocarburos y poseen un contenido pequeño de lo que se denomina el conjunto de aditivos, que es muy variable y cuya formulación no es revelada

por el fabricante. En general los mismos contienen: (i) jabones metálicos, (ii) fosfatos (iii) sulfatos

Al tomar los lubricantes contacto con el agua y luego de la separación por medios mecánicos permanecen a la misma de trazas de los aditivos siendo su retención función de la columna de carbón activado. Si ello no es eficiente, continúan en el tren de limpieza generando inconvenientes tales como el ensuciamiento o "fouling" de los lechos de resinas con la consiguiente disminución en su vida útil, aumento en el contenido de materia orgánica total y aporte a la conductividad del producto final. Los aniones y cationes inorgánicos que idealmente deberían ser retenidos por los lechos de resinas.

Finalmente los hidrocarburos de muy baja solubilidad u otros aportes de orgánicos, permanecen en el agua en forma de emulsiones aportando a la misma trazas de materia orgánica medible y expresada como carbono orgánico total (TOC).

1.B.5 Aplicaciones de los procesos de membranas [1.5].

El rango y los límites de las aplicaciones de las membranas en el campo de tratamiento de aguas residuales y en la provisión de agua ha crecido rápidamente durante las dos décadas pasadas. Los proveedores de agua pueden incluir los procesos de membrana para unidades aisladas o en conjunto con los tradicionales procesos. En el campo de la desalinización, la aplicación de procesos como la ósmosis reversa es muy factible que crezca notablemente, especialmente en las plantas de menor tamaño. A pesar de poseer distintas ventajas sobre la adición de químicos, la economía intrínseca al proceso no presenta demasiado atractiva a esta opción.

Como opción del tratamiento de aguas residuales, los procesos de membrana pueden ofrecer oportunidades para la recuperación de materiales así como innovadores opciones de tratamientos para efluentes industriales y domésticos. Los tratamientos de las fuentes con procesos de membrana han sido utilizados en la pintura, en la fabricación de motores, el plateado de metales, y en la fabricación de cables así como en la recuperación de valiosas materias primas. Biorreactores y el secado de barros por unidades de membrana ofrecen nuevas soluciones, sobre todo cuando el espacio físico y la eficiencia es una premisa.

Numerosas aplicaciones aparecen periódicamente. Consultores, científicos e ingenieros de planta deberían tener en cuenta la opción de la tecnología de membrana. Los fabricantes de membranas deberían poner a disposición de consultores, científicos e ingenieros de planta, información de sus productos como también nuevos desarrollos. Se han establecido tres bases de datos para rastrear y conseguir información acerca de membranas, módulos y de modelado. Estas son MEMFO, EMILY y MD.

Finalmente, la habilidad de las membranas, y de la RO en particular, para remover un amplio rango de contaminantes a muy bajos niveles no debería ser confundido con las muy reales dificultades que tiene. Se deben tener en cuenta las condiciones operativas requeridas por las membranas y las variaciones de concentración posibles en la planta.

diferencia de costos entre estos procesos disminuya, esta nueva tecnología se convertirá en algo común.

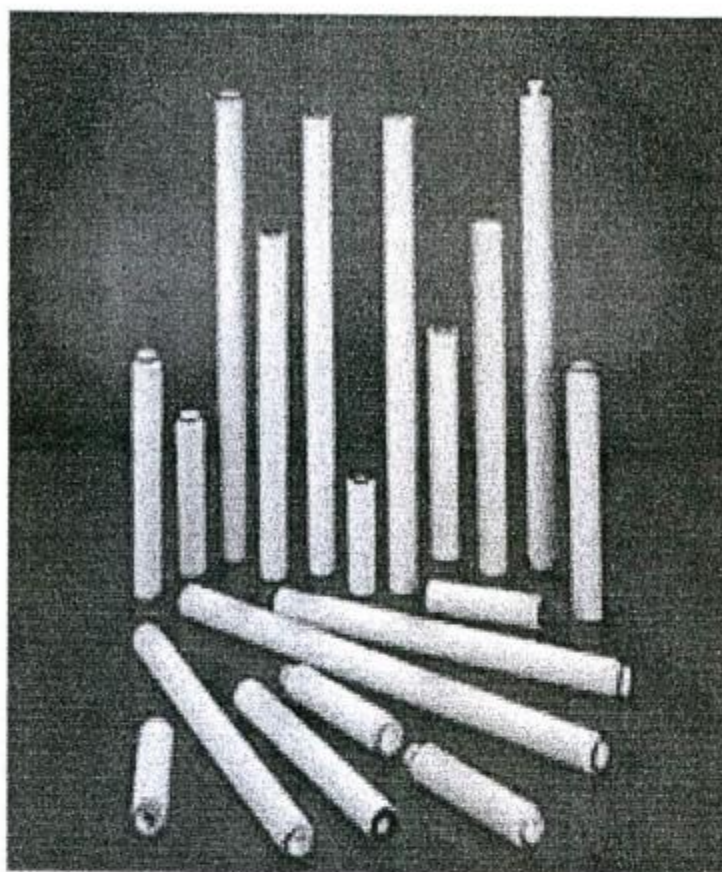


Figura 1.B.5.1: Cartuchos comerciales de membrana para filtración tipo cross-flow

Las tecnologías más renombradas para la remoción de sólidos de corrientes acuosas pertenecen a los similares procesos de *cross flow microfiltration* (CFMF), *dead-end microfiltration* (DEMF), y *tubular filter press* (TFP). Las membranas de microfiltración tienen estructuras porosas y comúnmente son polímeros sintéticos como fibras textiles o materiales sinterizados presentados como polímeros, cerámicos o metálicos. La microfiltración puede aplicarse en procesos donde procesos de filtración tradicional se usan habitualmente, pero la microfiltración puede remover partículas un orden de magnitud menor. La CFMF ha sido recomendada para metales y sólidos en una gran cantidad de procesos, usualmente juntamente con la precipitación con sulfuro.

Tanto la CFMF y la DEMF pueden usarse para remover sólidos de suspensiones. CFMF ha sido utilizada en clarificación. DEMF ha sido usada para el *dewatering* de suspensiones concentradas. Ambos procesos utilizan un soporte tubular como medio filtrante. Los procesos son teóricamente similares en donde TPF representa un extremo de las condiciones operativas de la CFMF.

Durante la CFMF, como el nombre lo sugiere, la corriente de alimentación fluye tangencialmente sobre la superficie de la membrana de filtración. La alimentación es bombeada a un dispositivo compuesto por tubos soportes de las membranas. Las partículas de sólidos se acumulan contra la pared del filtro al tiempo que el filtrado atraviesa el filtro. La acumulación de sólidos forma la torta de filtrado. El espesor de la torta se incrementa inicialmente al depositarse los sólidos, pero esta deposición es limitada por la acción del barrido de la corriente de alimentación

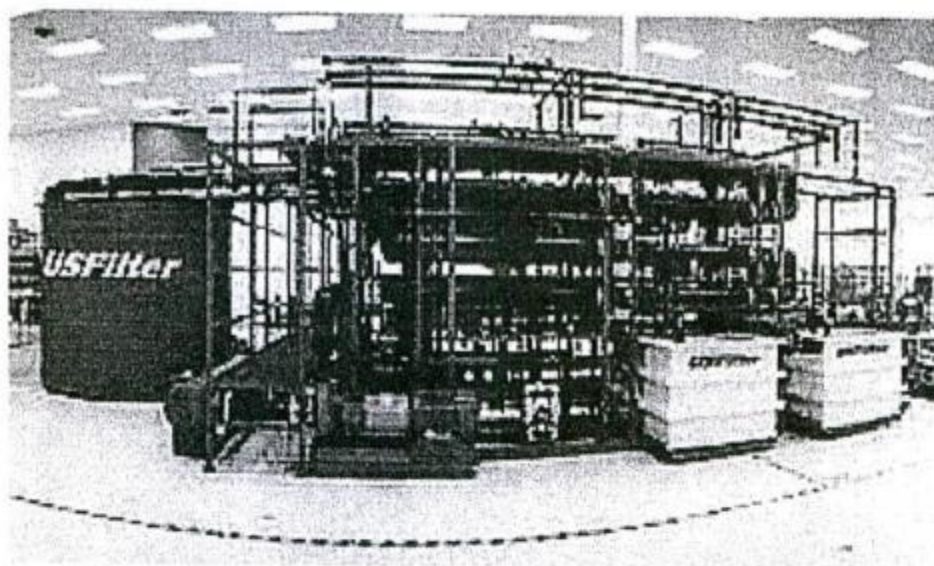


Figura 1.B.5.2: Planta industrial de purificación de agua por CFMF.

TPF fue desarrollado como un proceso de recuperación de la torta. TPF es operado en modo *dead-end*, con todo el líquido pasando a través de la torta de filtrado y del medio filtrante. La deposición de la torta y los ciclos de limpieza se alternan. TPF puede ser vista como un caso límite de CFMF donde la velocidad del flujo cruzado es cero.

La geometría es flexible en cuanto a que permite que la alimentación pueda fluir desde adentro o desde afuera de los tubos. El flujo se caracteriza por dos etapas o regímenes: una inicial rápida declinación seguida de una reducción gradual. De todas formas, las técnicas de microfiltración incorporan algún tipo de extracción de la torta o etapa de lavado (backflushing o filtrado inverso, flujo en sentido contrario, barrido de la torta, etc.)

1.C. FILTRACIÓN

Introducción

Filtración es la separación de dos fases, una en forma de partículas (partículas sólidas o gotas de líquido) y otra continua (líquidos o gases) mediante el pasaje de la mezcla por un medio poroso [1.1].

El más antiguo registro de aplicaciones de la filtración data de la antigua Grecia y Roma, para la purificación del vino y el agua.

La filtración es definida como una separación mecánica porque en sí es una separación física. Esto no quita la utilización de tratamientos químicos o térmicos para acrecentar la eficiencia del filtrado.

En un sistema de filtración, el medio poroso filtrante es alojado en un dispositivo en donde el líquido fluye hacia él y desde él. Una fuerza impulsora, usualmente en la forma de diferencia de presión estática, debe ser aplicada para llevar a que fluya a través del medio filtrante. Es indistinto cómo se genera es diferencia de presión, pero existen cuatro formas distintas: por gravedad, por vacío, por presión y por fuerzas centrífugas [1.1].

Los dos tipos mas usados de filtración son, en superficie (o por torta de filtrado) y en profundidad. Esta división usualmente es clara, aunque en algunos casos, como los cartuchos de filtrado, no es tan precisa.

Filtros en superficie

En los filtros en superficie se logra la separación gracias a un relativamente delgado medio filtrante. Las partículas a ser separadas deben ser más grandes que el tamaño de los poros del medio filtrante (*strainers* o filtros de membranas) o deben proveer la sustentación para que las mismas partículas se acumulen sobre el medio filtrante, reteniendo a otras partículas (filtros de torta).

En los filtros de torta, el medio sólo comienza el proceso. Las sucesivas capas de sólidos depositados sobre el medio filtrante forman la torta de filtrado. El filtro de torta es la más ampliamente usada aplicación de la filtración en la industria química. Admite grandes concentraciones de partículas en la alimentación, lo que lleva a la formación de grandes tortas que favorecen la performance del filtrado. Los filtros de torta son los mejores usados para la filtración de suspensiones de sólidos con concentraciones de más del 1% en volumen para maximizar el efecto de la torta. Si la torta de filtración se utiliza para clarificar líquidos, lo que implica baja concentración de sólidos en la alimentación, se requiere habitualmente la utilización de otros equipos de filtración.

Los filtros de torta son usados en clarificación de líquidos, recuperación, separación y lavado de sólidos. Se clasifican en filtros por vacío, presión y filtros centrífugos, dependiendo de cómo se genera la diferencia de presión a través del medio filtrante. Raramente se utiliza la gravedad.

La desventaja más grande que tienen los convencionales filtros de torta es la declinación del flujo debido al incremento de la caída de presión causada por el crecimiento de la torta en el medio filtrante. Los altos flujos iniciales del líquido a través del medio filtrante pueden mantenerse si se evita que se acumulen sólidos acrecentando el espesor de la torta. Existen varias formas de limitar el crecimiento de la torta, pero el más usado método es el de la filtración tangencial. Aquí la suspensión se mueve tangencialmente al medio filtrante de forma tal de que la torta es continuamente barrida.

Filtros en profundidad

Los filtros en profundidad son fundamentalmente diferentes a los filtros de torta tanto por principios como por aplicación. El medio filtrante es un lecho profundo con un tamaño de poro mucho más grande que las partículas que se supone debe retener. No se forman tortas sobre la superficie. Las partículas penetran en el medio donde se separan debido a la fuerza de gravedad, a la difusión y a las fuerzas de inercia y debido al medio gracias a fuerzas electrostáticas y moleculares. El más común de estos medios filtrantes es el lecho de arena. El proceso de filtración es cíclico. Cuando el lecho se llena de sólidos y la caída de presión a través del lecho es excesiva, el flujo se interrumpe y los sólidos son limpiados por flujo reverso de aire o de agua.

Para mantener una frecuencia de lavado, y consumos de agua de lavado bajos, y para prevenir la indeseable formación de una torta sobre la superficie, la filtración en profundidad se aplica para muy diluidas suspensiones de sólidos, con concentraciones menores que el 0.1% por volumen.

Los filtros en profundidad fueron desarrollados para el pulido final de aguas de procesos luego de un pretratamiento químico y sedimentación. Cada vez más se aplican en aguas residuales con concentraciones de sólidos cada vez más altas. La mayor parte de los filtros en profundidad tienen una fuerza impulsora debido a la fuerza gravitatoria, pero existen de otros tipos.

No es deseable la estratificación de partículas en el lecho causada por la fluidización en el lavado por flujo inverso. Los sólidos ocupando la totalidad del lecho garantizan que esto no pase. Con el lavado por flujo inverso suele mejorar este proceso debido a que el flujo va en dirección contraria a lo habitual.

Este tipo de filtros en tratamientos de aguas es utilizado para eliminar los floculadores convencionales y tanques de sedimentación y para emplear el filtro como un reactor de floculación para el filtrado directo en aguas de baja turbidez. La contra de utilizar un método de purificación en batch puede evitarse utilizando filtros continuos, en donde existe un lavado periódico por flujo inverso con una porción del filtrado. En la clarificación de líquidos, que es el uso mas frecuente, los filtros en profundidad pueden también utilizarse para concentrar sólidos en un volumen de fluido de lavado muy pequeño en relación con el volumen filtrado. En la industria química, los filtros en profundidad tienen un uso mucho más limitado que los filtros de torta.

1.C.1 Eficiencia de filtración [1.1].

Igualmente que otras operaciones unitarias en la ingeniería química, la filtración nunca es completa. Algunos sólidos pueden quedar en el filtrado y algo de líquido queda en los sólidos separados. Como la aplicación de esta operación unitaria es muy disímil, suele definirse según convenga la eficiencia de filtrado en función del filtrado o del fluido rechazado. La separación de sólidos y gotas dispersas suele medirse por el total o la fracción recuperada, (por ejemplo cuánto de la fase dispersa es colectada por el filtro). La separación de la fase dispersante es medida usualmente en cuánto del flujo entrante al medio filtrante logra traspasarlo.

1.C.2 Procesos relacionados con la filtración [1.2].

Hay muchos procesos que se usan para acrecentar la operación de filtrado. Pueden ser estos procesos operaciones unitarias por sí mismo.

Lavado de sólidos. El lavado de sólidos es un proceso destinado a reemplazar el licor madre en la corriente de sólidos por un líquido de lavado. La creciente importancia de este proceso

es debida a la demanda de mayor pureza de los productos combinada con la continua disminución de pureza de la materia prima. Este proceso a menudo representa una importante parte del costo de las instalaciones, porque usualmente requiere de varias etapas en contracorriente.

Los tres tipos de lavado son: lavado de la torta por desplazamiento, lavado por “reslurrying” de las tortas y lavado por sucesiva difusión.

El lavado de la torta, para luego seguir con filtración de torta, utiliza pequeñas cantidades de líquido de lavado, usualmente unas pocas veces mas que el volumen del licor madre. La calidad del lavado de la torta es caracterizado por una curva de lavado en donde se grafican la relación de la concentración instantánea en licor madre con respecto a la inicial en función de la cantidad de agua de lavado usada. La cantidad de agua de lavado suele ser expresada como un número de volúmenes de la torta. Si se asume un desplazamiento ideal del licor madre, esta curva es un escalón para un volumen de torta. En la práctica la curva es decreciente asintótica a cero. El conocimiento de la curva de lavado es importante para el diseño del equipo y el scale-up.

El tipo de limpieza varía ampliamente para diferentes tipos de filtros. El lavado puede ser en cocorriente o contracorriente, suele llevarse en varias etapas y es ventajoso hacer una compresión preliminar.

El lavado por sucesivas diluciones se usa cuando los sólidos son separados como una lechada. Los sólidos se separan cuando el licor madre es diluido y desplazado por el agua de lavado, luego se diluye nuevamente para ser desplazado, y así sucesivamente.

El consumo de agua de lavado puede reducirse en sistemas de lavado en contracorriente, a veces llamados sistemas de decantación en contracorriente. La dilución en cocorriente, de todas formas, puede llevarse a cabo en algunos filtros dinámicos.

Cake dewatering. Este proceso identifica una cantidad separada en el filtrado, usada para reducir el contenido de impurezas en los filtros de torta por compresión mecánica, por desplazamiento de aire bajo vacío, o por fuerzas gravitatorias o centrífugas. Se puede mejorar este dewatering por adición de agentes químicos a la suspensión, por ejemplo, surfactantes para disminuir la tensión superficial.

En el *dewatering* por compresión mecánica, se requiere que la torta tenga cierta compresibilidad. Esta compresibilidad se representa por una curva exponencial que relaciona el volumen de la torta con la presión aplicada.

En el *dewatering* por desplazamiento de aire (o gas), son importantes las siguientes variables: presión capilar, saturación de agua irreducible y consideraciones cinéticas de la limpieza.

En el *dewatering* por gravedad o acción centrífuga, la saturación irreducible de agua y las características cinéticas son importantes para un efectivo diseño del equipo y el correcto *scale-up*.

Para entender el *dewatering* por desplazamiento de aire, debe comprenderse el diagrama de presión capilar. La figura C.2.1 presenta un ejemplo típico de para una suspensión fina de carbón. Existe un mínimo de contenido de humedad, aproximadamente el 12%, llamada saturación de agua irreducible, que no puede ser removida por desplazamiento de aire a ninguna presión. También se ve la existencia de una presión mínima para forzar el desplazamiento, aproximadamente 13 kPa.

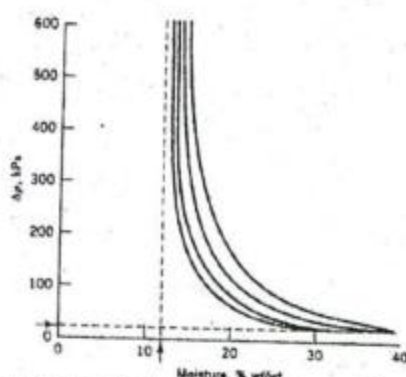


Figura 1.C.2.1: Típicas curvas de presión capilar.

La retención debida a la fuerza capilar en los poros es afectada por el tamaño medio y la distribución de tamaños formando la torta y por la forma en que las partículas se han depositado cuando la torta se formó. No existe relación fundamentada que prediga la permeabilidad. Pero para estimar un orden de magnitud puede modelarse a los poros como cilindros que atraviesan partículas esféricas de tamaño constante.

1.C.3 Teoría de la torta de filtrado [1.1].

Sin importar la forma en que se llega a la fuerza impulsora, es decir la caída de presión a través del filtro, la teoría de filtrado se desarrolla indistintamente.

Ecuación de Carman-Kozeny

El flujo a través de un lecho empacado en flujo laminar puede describirse por la ecuación de Carman-Kozeny en la forma

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta p}{\mu \cdot L} \cdot \frac{\varepsilon^2}{5 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S^2} \quad (1.C.3.1)$$

en donde:

- Q es el flujo volumétrico
- A es el área de flujo
- L es la profundidad del lecho
- Δp es la caída de presión a través del lecho
- ε es la porosidad del lecho (fracción de poros del volumen total)
- S es la superficie por unidad de volumen del lecho
- μ es la viscosidad

La constante dada con el valor de 5 en la ecuación (1.C.3.1) depende del tamaño de las partículas, su forma, y de la porosidad. Se puede asumir que el valor es 5 para bajas porosidades. De todas formas, la ecuación (1.C.3.1) demostró ser válida para tortas incompresibles para una estrecha distribución de tamaños de poro. No obstante, su aplicabilidad es limitada, pues no puede utilizarse para las tortas compresibles. No obstante, puede utilizarse para demostrar la alta sensibilidad de la caída de presión con la porosidad y con la superficie específica de los sólidos.

Ley de Darcy y la ecuación básica de la filtración

La Ley de Darcy combinada con las constantes y reagrupando la segunda parte de la ecuación (1.C.3.1) en el factor K conocido como permeabilidad del lecho queda:

$$K = \frac{\varepsilon^2}{5 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S^2} \quad (1.C.2.2)$$

donde K es una constante para sólidos incompresibles. Para tortas compresibles, K depende de la presión aplicada, de la velocidad, concentración y representa serios problemas para la prueba y escalado de las tortas de filtración.

Existen materiales en los cuales no se cumple la linealidad de la velocidad de flujo con la caída de presión. El flujo es llamado entonces no Darcyano.

La teoría moderna de filtración tiende a preferir la forma de Ruth de la Ley de Darcy:

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R} \quad (1.C.3.3)$$

donde R es la resistencia del lecho. En la torta de filtrado la resistencia consiste de la resistencia del medio en serie con la torta depositada, asumiendo no penetración de sólidos en el medio filtrante. La ecuación general de la filtración es entonces escrita como

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R + \sigma \cdot \mu \cdot c \cdot \frac{V}{A}} \quad (1.C.3.4)$$

donde: σ es la resistencia específica de la torta,
 μ es la viscosidad del líquido,
 c es la concentración de sólidos en la alimentación,
 V es el volumen filtrado, colectado desde el comienzo de la filtración, y
 R es la resistencia del medio.

Esta ecuación es la base del análisis de la filtración por torta de filtrado. El flujo de líquido y el volumen de filtrado V se asumen relacionados de la siguiente manera:

$$Q = \frac{dV}{dt} \quad (1.C.3.5)$$

El concepto de resistencia específica usado en la ecuación (1.C.3.4) está basado en asumir que el flujo es unidimensional, el crecimiento de la torta es irrestricto, sólo existen presentes fases sólida y líquida, la alimentación es suficientemente diluida como para que los sólidos estén libremente suspendidos, el filtrado está libre de sólidos, que las pérdidas de carga en la alimentación y el filtrado son desestimables en las cañerías y que el flujo es laminar. Esta última hipótesis es correcta en la amplia mayoría de los casos.

Hay una hipótesis oculta en la ecuación (C.2.4). El volumen de sólidos y líquido retenido en la torta es desestimable frente al volumen filtrado. Esto es razonable para concentraciones bajas de alimentación, pero puede llevar a grandes errores si la concentración de sólidos y la humedad es alta en la torta.

Para corregir los errores propagados por este efecto se debe utilizar un valor de concentración en la alimentación corregido:

$$c(\text{corregido}) = \frac{1}{(1/c) - (c/\rho_s) - [(m-1)/\rho]} \quad (1.C.3.6)$$

Donde: m es la relación de masas de la torta húmeda a seca,
 ρ_s es la densidad del sólido, y
 ρ es la densidad del líquido.

Esta corrección es necesaria sólo para concentraciones mayores que 200 g/l.

El *scale-up* de los filtros de torta convencionales implica el uso de la ecuación básica de filtrado (1.C.3.4). Soluciones para esta ecuación existen para muchos tipos de operación, por ejemplo, a presión constante, a flujo constante, u operaciones con flujo-presión variable. Los problemas en el escalado se encuentran en establecer los valores efectivos de la resistencia del medio y de la resistencia específica de la torta.

La resistencia del medio R , que teóricamente debe ser constante, a menudo varía con el tiempo. Este comportamiento resulta cuando algo del sólido penetra en el medio o cuando se comprime por la diferencia de presión aplicada. Por conveniencia, la resistencia en la cañería y en la entrada y salida se incluye en R .

La resistencia específica de la torta σ es el parámetro más problemático. Idealmente constante, este valor es necesario para calcular la resistencia del flujo cuando la cantidad de torta depositada en el filtro es conocida. En la práctica, esto depende de la velocidad de la suspensión al entrar en contacto con el medio, de la variación de la consolidación de la torta con el tiempo, de la concentración de sólidos en la alimentación, y lo más importante, de la caída de presión aplicada. Esto se da en la realidad por la compresibilidad de la mayor parte de las tortas. σ a menudo disminuye con la velocidad y con la concentración en la alimentación. Hay casos en los cuales existe un máximo cuando se grafica en función de la concentración de sólidos en la alimentación. El efecto más importante sobre σ lo da la caída de presión. Convencionalmente se adopta la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\Delta P)^n \quad (1.C.3.7)$$

en donde: σ_0 es la resistencia de la torta para una caída de presión unitaria ,
 ΔP es la caída de presión a través de la torta, y
 n es un exponente empírico .

Como cada capa en la torta está sometida a una caída de presión distinta, la única simple forma de tratar con este problema es definir un valor promedio para toda la torta, σ_{av} . Una definición alternativa muy usada de la resistencia específica promedio es

$$\sigma_{av} = \Delta P \cdot \int_0^{\Delta P} \frac{d(\Delta P_c)}{\sigma} \quad (1.C.3.8)$$

que, cuando se reemplaza en (1.7) da

$$\sigma = (1-n) \cdot \sigma_0 \cdot (\Delta P_c)^n \quad (1.C.3.9)$$

Este valor puede sustituirse en la ecuación básica de la filtración, que luego puede ser resuelta para la operación de filtrado en cuestión.

Variación de la resistencia total con el tiempo [1.2].

Un modelo de resistencia para describir el transporte de solvente a través de la membrana debido a la diferencia de presión, puede también ser escrita como:

$$\frac{Q}{A} = J = \frac{\Delta P}{v_p \cdot R_t} = \frac{\Delta P}{v_p \cdot (R_M + R_E)} \quad (1.C.3.10)$$

Donde: J es el flujo másico de permeado,
 ΔP es la presión a través de la membrana,
 v_p es la viscosidad cinemática del permeado y
 R_t es la resistencia total al flujo.

Para soluciones diluidas, la viscosidad cinemática del permeado puede tomarse como la del solvente puro. La resistencia al flujo puede describirse como la suma individual de la resistencia interna debida al bloqueo de los poros, R_M , y a la resistencia externa debido a la torta de filtrado, R_E . Los datos experimentales suelen usarse para determinar cuál de las resistencias es la dominante.

En el caso de resistencia interna, R_M aumenta con el tiempo. La declinación del flujo debido al ensuciamiento interno ha sido descrito por dos modelos diferentes: El *Standard blocking model* (SBM) y el *Pore blocking model* (PBM). El SBM asume que el número de poros se mantiene constante, pero cada uno de los poros se hace más pequeño debido a la deposición de material en las paredes del poro, en forma proporcional al volumen que haya filtrado. Esto lleva a la siguiente expresión para la resistencia en función del tiempo:

$$R_M = R_0 \cdot (1 + K_{SBM} \cdot Q_0 \cdot t)^2 \quad (1.C.3.11)$$

Donde: R_0 es la resistencia inicial de la membrana,
 Q_0 es el flujo volumétrico inicial del permeado,
 K_{SBM} es una constante y
 t es el tiempo.

Si esta resistencia es la dominante y sigue el modelo SBM, graficando resistencia versus tiempo se llega a una parábola cóncava hacia arriba.

El PBM asume que el tamaño de los poros permanece constante, pero el número de poros decrece debido a que los poros se van tapando. El número de los poros que se tapan es proporcional con el volumen de permeado filtrado. Esto resulta en una declinación exponencial en el flujo, o un crecimiento exponencial en la resistencia:

$$R_M = R_0 \cdot e^{(K_{PBM} \cdot t)} \quad (1.C.3.12)$$

Donde K_{PBM} es una constante. Nuevamente la gráfica es cóncava hacia arriba.

La declinación en el flujo puede ser también debida al ensuciamiento externo. Asumiendo que sólo el ensuciamiento externo, R_M , permanece constante en el valor original R_0 , la resistencia externa, R_E , es el producto de la resistencia específica de la torta, R_E , y el espesor de la torta, δ . En el modelo de filtrado por torta, se asume que R_E permanece constante, mientras que δ aumenta en proporción con el volumen de permeado, debido a la deposición de suciedad en la superficie superior de la creciente torta. Este modelo ha sido desarrollado para la filtración tipo dead-end; en la filtración del tipo cross-flow, la suciedad es barrida hacia el final del medio filtrante, en vez de acumularse en la superficie de la membrana. De todas formas, una teoría reciente predice que la mejor forma de describir la CFMF es como una filtración dead-

end para periodos cortos de tiempo. Resultados experimentales demuestran que el barrido de la capa oleosa no es significativo. Esto resulta en la siguiente expresión para la resistencia total:

$$R_T = R_0 \cdot (1 + 4 \cdot K_{CFM} \cdot Q_0^2)^{1/2} \quad (1.C.3.13)$$

Donde K_{CFM} es una constante proporcional a R_E .

Graficando resistencia versus tiempo se llega a una curva cóncava hacia abajo. Entonces, la resistencia aumenta con el tiempo pero con una pendiente decreciente para ensuciamiento externo y con una pendiente creciente para ensuciamiento interno. Esto nos provee de una forma fácil de identificar el mecanismo de ensuciamiento.

Ley de Darcy para dispersiones acuosas [1.3].

Para poder entender mejor la naturaleza y el mecanismo por el cual las membranas se ensucian por dispersiones de dos fases líquidas, existen varios métodos de análisis. Estos incluyen analizar la declinación del flujo con el tiempo, comparar las predicciones y medidas de las capas oleosas sobre las membranas y comparar el ángulo de contacto para las membranas limpias y sucias.

La caída de presión a través de la membrana depende de la distribución de tamaños de poro, de la tensión interfacial entre dos líquidos, del ángulo de contacto de la fase no mojante sobre la membrana mojada por la fase mojante y de la forma y tamaño de los poros en la membrana. Una membrana con una amplia distribución de tamaños de poro puede tener poros muchos más grandes que el tamaño promedio, y el fluido puede atravesar la membrana mediante ellos.

Mojabilidad de una membrana [1.3].

Para poder forzar un fluido no newtoniano a través de los poros de una membrana, la presión mínima a aplicarse a través de la membrana es igual a la diferencia de presión en la interfase dada por la ecuación de Young-Laplace:

$$P_A - P_B = 2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta) \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.C.3.14)$$

Donde: P_A es la presión en la fase A,

P_B es la presión en la fase B,

γ es la tensión superficial,

θ es el ángulo de contacto al cual la interfase toca la pared del poro y

r_1 y r_2 son los radios de curvatura de la interfase.

El ángulo de contacto de un fluido con un sólido es una medida de la mojabilidad entre el sólido y el fluido. La tensión interfacial es una propiedad del sistema líquido-líquido, mientras que el ángulo de contacto lo es del sistema líquido-líquido-sólido. Para el sistema de dos líquidos con una membrana hidrófila, el ángulo de contacto de la gota de aceite es el ángulo medido a través de la fase orgánica que es formada por la unión de las tres fases, como se muestra en la figura C.2.2. Un ángulo de 0° indica mojabilidad completa, y un ángulo de 180° indica completa no mojabilidad.

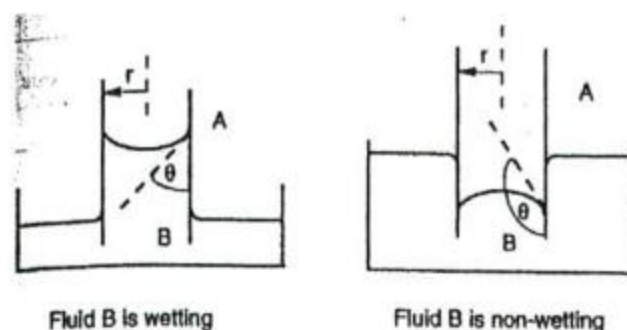


Figura 1.C.3.2: Diagramas esquemáticos sobre la dependencia de la mojabilidad y los ángulos de contacto asociados.

Habitualmente se supone que la presión requerida para forzar a las gotas de aceite a pasar a través de la membrana es la presión capilar dada por:

$$P_A - P_B = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (1.C.3.15)$$

Donde r es el radio del capilar.

Para membranas sucias, la presión requerida es mayor.

Suele modificarse el ángulo de contacto por θ_{efectivo} para tener en cuenta la diversidad de formas de los poros. Este ángulo sale de mediciones experimentales sobre la superficie en cuestión.

Se ha observado que el ángulo de contacto se modifica según el tiempo de operación de la membrana (CFMF of oily water). Se supone que en una membrana hidrofílica para la filtración de dispersiones de aceite en agua, con el tiempo se va formando una película oleosa sobre las paredes de los poros, haciendo que la mojabilidad de la membrana cambie.

1.C.4 Usos de los procesos de membrana [1.5].

1.C.4.1 Reemplazo o mejoras a tratamientos convencionales.

- **Floculación química:** En circunstancias donde los floculantes químicos son usados para concentrar contaminantes, los procesos de membranas pueden proveer una atractiva alternativa o tratamiento adicional. Preliminares pruebas de una solución de látex (que contienen aproximadamente el 5% de goma seca) con membranas de micro y ultrafiltración produjeron excelente separación con el filtrado conteniendo la no deseable materia proteica y la emulsión de látex retenida por la membrana. Se continuaron haciendo pruebas a mayores presiones del sistema para lograr mas altas recuperaciones y más provechosos flujos.

- **Clarificación.** La ultrafiltración ha sido exitosamente aplicada como ayuda en la clarificación de la cadena de tratamiento de aguas residuales. Viel et al. (1992) optimizaron un proceso de ultrafiltración para tratar el efluente de un clarificador en una planta de tratamiento de aguas residuales de un municipio. El resultado de su trabajo fue usado para diseñar una planta con capacidad de $480\text{m}^3/\text{d}$. Un microstrainer, un tanque de ecualización, y un prefiltro de $200\ \mu\text{m}$ fueron usados como pretratamiento de la alimentación. Un intercambiador de calor calentaba la alimentación y reciclaba el concentrado. Ensayos fueron llevados a cabo usando membranas de PVDF. Los resultados obtenidos muestran que los sólidos suspendidos pudieron ser removidos hasta valores menores que $1\ \text{mg/l}$ y en promedio, la demanda química de oxígeno reducida en un 60%. Los autores concluyen que el arreglo de *plate and frame* que usaron no es económicamente viable pero al producir un incremento en la velocidad de flujo a través de las membranas, podría llevar a menores costos iniciales.

incremento en la velocidad de flujo a través de las membranas, podría llevar a menores costos iniciales.

Estudios semejantes han sido llevados a cabo utilizando unidades de CFMF donde los costos, se esperaría, que fueran menores. Como corolario, CFMF como tratamiento secundario de pulido de efluentes, a menudo reduce la concentración de sólidos suspendidos y la turbidez a valores tan bajos como 1 mg/l y 1 NTU, respectivamente.

CFMF ha sido usada efectivamente como unidad de clarificación y desinfección para tratamientos primarios. Los existentes tratamientos consisten en unidades de filtrado para partículas groseras, para remover espuma y para sedimentación. Una unidad de microfiltración MEMTEC fue instalada para procesar los efluentes de esta planta. La unidad redujo las suspensiones sólidas de entre 103 y 389 a menos de 1 mg/l. Similarmente, la turbidez fue reducida desde entre 70 a 250 a menos de 1 NTU. La DBO (demanda bioquímica de oxígeno), aceites y fosfatos también fueron reducidas. Es más, todos los índices de microorganismos fueron eliminados en la etapa de filtración. El flujo del permeado de la unidad fue de 120 m³/h pero depende de la carga de sólidos de la alimentación.

Los procesos de membrana son capaces de mejorar las operaciones de clarificación. Es muy difícil hacer consideraciones y comparaciones económicas, ya que estas unidades a menudo tienen más de una función (por ejemplo clarificación y desinfección). Todavía no se reportaron unidades a full-scale, aunque el éxito reciente de estudios a escala piloto parecerían indicar que el uso de unidades de membrana, particularmente del tipo cross-flow, sería común en un futuro próximo.

- **Centrifugación.** La separación de células de un medio es comúnmente la primer etapa seguida a una reacción biológica. La centrifugación ha sido la mejor opción para este tipo de separación, pero la CFMF ha recientemente aparecido como una alternativa viable. Esta aplicación puede extenderse a un amplio rango de aplicaciones para el tratamiento de agua donde células y coloides son componentes de la corriente de alimentación.

La centrifugación puede llegar a retener hasta el 95% de levaduras, bacterias y restos de células, pero no son utilizables para suspensiones viscosas con hongos. La CFMF tiene la ventaja de poder retener el 100% de sólidos, buena retención biológica y una amplia flexibilidad en el diseño y operación de los módulos. De todas formas, tiene las desventajas asociadas a los procesos de filtración, como son la dependencia del flujo con el tiempo, altos costos de bombeo y de las membranas y los pobres antecedentes económicos para equipos de gran escala.

El proceso más apropiado depende de la aplicación pero existen algunas reglas generales: Los costos más importantes en la centrifugación son los relativos a la depreciación y al mantenimiento, mientras que en los procesos de membranas lo son el reemplazo de las membranas y el bombeo.

Cuando los componentes biológicos son grandes células (>6 µm), es aconsejable la centrifugación. Para células pequeñas (entre 1 y 3 µm), la dificultad para la separación se incrementa significativamente, de todas formas no se llega a niveles como la separación de restos de células (<1 µm). Cuando la concentración es grande, se recomienda la centrifugación. Cuando la alimentación posee una concentración no excesiva, sólo ensayos a escala piloto dirán cuál método es el más conveniente.

Las ventajas de la centrifugación pueden acrecentarse al aumentar la escala de los requerimientos. A baja escala (<20000 l), CFMF puede ser más atractiva, pero a alta escala (>20000 l), la centrifugación es la mejor opción. Al menos que la formación de agregados sea posible, la centrifugación resulta difícil y las velocidades de procesamiento se vuelven bajas. Inclusive a bajas escalas, el uso de microfiltración para la separación de restos de células tiene un problema severo debido al ensuciamiento de la membrana. Es general que el comportamiento reológico de la alimentación determine la velocidad de ensuciamiento y, por ende, los costos de reemplazo de las membranas. Corrientes de alimentación propensas al

ensuciamiento de la membrana, no son candidatos ideales para la microfiltración. Para la centrifugación, es el tamaño de la célula o del agregado, la densidad y la escala de la operación lo que más influencia la elección del proceso. Actualmente, la centrifugación es preferida para procesos de gran escala, pero la flexibilidad de la microfiltración para un rango de alimentaciones la hacen más apropiada fuera de los sectores de biotecnología.

- **Biorreactores:** Una modificación de procesos de tratamiento biológico es el reemplazo de tanques de sedimentación por unidades de membrana. Los procesos de membrana tienen las ventajas de permitir una concentración de biomasa mayor dentro del reactor. Esto podría evitar la necesidad de un proceso de desinfección separado. Los arreglos usualmente consisten en un biorreactor con una unidad de filtración adyacente. Alternativamente, la membrana podría ser colocada dentro del reactor. La aireación dentro del reactor podría reducir el ensuciamiento de las membranas.

Se investigó el uso de membranas de fibra en una configuración de biorreactor y tanque de separación. Un alto grado de estabilización orgánica fue obtenido. Manejando la tasa de aireación, se llegó a una remoción de nitrógeno superior al 90%. Se observó impermeabilidad hacia virus por la película de gel formada.

Se ha usado equipos de ultrafiltración junto a biorreactores para tratar barros residuales. La versión *full-scale* fue prevista para producir efluentes con niveles de DBO, SS, DQO, nitrógeno total y fosfatos totales de 5, 0, 35, 20, y menos de 0.3 mg/l respectivamente. El sistema, requeriría menos o la misma inversión que una planta desnitrificadora biológica habitual y requeriría menos mano de obra para su operación.

Laboratorios a escala planta piloto de un reactor juntamente con equipos de ultrafiltración de membrana mostraron resultados promisorios en tratamiento de agua residuales. El biorreactor tuvo un volumen de trabajo de 4.5 l y fue equipado con un dispositivo para el control de espuma. La temperatura se mantuvo constante en 20°C, el flujo de aire en 80 l/h, y la velocidad de mezclado entre 800 y 1200 revoluciones por minuto. La unidad de ultrafiltración consistió en un módulo del tipo *plate and frame* fabricado por Danse Sukker-fabriek. Se investigó con membranas de polisulfonas (GF51PP) y celulosa (ETNA). Una velocidad lineal a través de la membrana de 1.5 m/s y una presión de 1 a 2 bares fue utilizada en la investigación. Los resultados fueron que, después de 150 días de operación, las membranas de celulosa poseían mayores flujos, pero ambas membranas producían buena calidad en el efluente. Al óptimo tiempo de residencia para los barros y para el fluido, de 100 días y 2 horas respectivamente, todos los organismos fueron llevados a cantidades menores que los mínimos medibles. Las aminas y los nitratos solubles fueron llevados a menos de 10 y 0.5 mg/l respectivamente. No obstante, se requiere una optimización del sistema para reducir los costos asociados con la recirculación antes de poder aplicarse efectivamente en tratamientos de agua convencionales.

Los biorreactores podrían tener numerosas aplicaciones debido a los cada vez más exigentes estándares ambientales para la descarga de aguas residuales, en especial, para los efluentes tratados por digestión aeróbica. Los efluentes de curtiembres, contienen gran cantidad de materia orgánica, y a menudo, de metales pesados como el cromo. Biorreactores con una membrana de filtración de fibra fueron probados en los efluentes de curtiembres. La membrana de polietileno fue fabricada por la Mitsubishi Rayon Co. La membrana, no soportada, tuvo un área efectiva de 0.27m² y un tamaño de poro de 0.1µm. El reactor poseía un volumen de trabajo de 2.25l.

La optimización de las condiciones de operación indicaron un tiempo de retención para los barros de 20 días, con una concentración de barros de 30000-40000 mg/l. Bajo estas condiciones se pudo aumentar la eficiencia desde 93.7 a 96.3% para la DQO y de 95.4 a 97.7% para la remoción de cromo. La concentración de cromo en los efluentes fue de 0.41 a 1.2 mg/l luego de 60 días de experimentación. El contenido de cromo en los barros fue tan bajo como 1 a 5% a través del experimento, aunque se notó cierta acumulación de cromo en el

reactor. Se observó que concentraciones de barro de 10000mg/l no podrían ser llevadas a cabo por sedimentación en 30 minutos. La unidad podría procesar muy altas cargas orgánicas, haciendo los sistemas de tratamientos a *full-scale* comparativamente compactos.

Los resultados iniciales con biorreactores, con recirculación a través de membranas parecen promisorios. Buenas retenciones de los barros, acompañados de significativa remoción de nitrógeno amoniacal parecerían ser ventajas que podrían vislumbrar el potencial de biorreactores de membrana.

Un proceso a full-scale de ADUF (anaerobic digestion ultrafiltration) fue instalado en una planta de procesamiento, African Products, en Sudáfrica. Inestabilidad debido a tierra resultó en tres de los cinco clarificadores-digestores de 225 m³. Los restantes dos fueron incapaces de procesar el flujo total de la fábrica, principalmente por las pobres propiedades decantación y por lo no granular de los barros digestores. una planta de tratamiento fue diseñada con un volumen de 2610 m³ y una membrana no soportada, tubular de poliéter de 668 m². El flujo de diseño fue de 500 m³/d con una DQO de 15 kg de carbono orgánico disuelto (con picos de hasta 60kg). La concentración de sólidos digestores fue de 21kg/m³. Luego de 15 meses de operación, el proceso producía un efluente libre de coloides con una remoción de DQO de 97%. El flujo de permeado varió en el rango de 37 a 8.1 l/m²h a 35°C. Limpieza periódica con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se efectuó recién a partir de los 13 meses de operación. Una carga de 3 kg COD/m³ garantizan el cumplimiento del biorreactor con los requerimientos. El proceso fue considerado por tener importantes ventajas económicas para tratar un amplio espectro de efluentes orgánicos industriales.

- Sludge dewatering: El tratamiento de agua usualmente involucra una etapa de coagulación y floculación y otra de filtración. Hasta el 10% de la alimentación de agua a la planta puede ser perdida en el barro resultante. El contenido de sólidos de los barros puede estar entre 3 y 30 g/l, dependiendo de los químicos para la clarificación y del equipamiento. Aparte de las dificultades de confinamiento asociadas con el barro, este posee una significativa parte de potencial agua reutilizable.

Tradicionalmente, un filtro tipo de prensa *plate and frame* o una centrifuga podría ser usada para el propósito de secar este barro. De todas formas, el arreglo tipo TFP ofrece un gran número de beneficios. Primero, la torta se forma dentro de los tubos autosoportados y por ello no se requieren platos soporte. Segundo, el TFP produce con una torta mucho mas delgada (típicamente 3 mm) que otros filtros tipo prensa, y por ello las velocidades de filtrado son mayores. Tercero, el proceso puede ser automatizado con altas velocidades del barro usado en conjunto con algún sistema para sacar el barro acumulado internamente.

Una unidad prototipo fue construida para estudiar la operabilidad y la economía del proceso a *full-scale*. Fue diseñada par el tratamiento de barros residuales provenientes del tratamiento de 30000 m³/d de agua. Coagulación con bentonita resultó en una concentración de clarificante en el barro de 23g/l y un flujo de 50 m³/d. El proceso produjo un barro a una concentración de 28% masa en masa. El proceso y su economía fue considerada atractiva.

1.C.4.2 Otros procesos

Desalinización de agua de mar.

Los procesos de membrana se utilizan para tratar el agua de mar para producir agua potable en regiones donde la lluvia es escasa. En la producción de agua potable del agua de mar, lo más dificultoso es llegar a niveles bajos de salinidad y no a bajos niveles de sólidos disueltos. Para llegar a concentraciones de cloruro menores a 250 mg/l desde la concentración inicial de 19.8g/l se debe usar un equipo de RO operando al 30% de recirculación con una retención del ión cloruro del 99%. Actualmente existen plantas de este tipo con capacidad de 19000m³/d.

La ciudad de Jeddah, en Arabia Saudita posee 6 plantas de RO con capacidad de 18000 m³/d cada una. Estas plantas proveen de agua potable a la ciudad. Se tiene proyectada una planta con capacidad de 450000 m³/d como parte de la desalinización del río Colorado en Estados Unidos.

Recientes avances en los materiales de las membranas hicieron posibles que la desalinización por ósmosis inversa se hiciera atractiva aún para concentraciones tan altas como las del agua de mar.

Reducción de la dureza del agua

Los cationes y aniones que causan la dureza del agua han sido tradicionalmente removidos por precipitación de los iones respectivos o el uso de un tratamiento selectivo de intercambio de iones.

Las membranas de nanofiltración son usadas para ablandar aguas (y remover iones divalentes). Debido a su habilidad para retener altos porcentajes de muchos compuestos disueltos, las membranas de nanofiltración ofrecen un tratamiento alternativo. La nanofiltración típicamente provee un 80 a 95 por ciento de retención de dureza y hasta un 70 % de retención de iones monovalentes a tan solo 500 a 700 kPa.

Instalaciones de nanofiltración con capacidad de cerca de 450000 m³/d, fueron planeadas para el área de Florida. La nanofiltración se probó que es particularmente efectiva en tratamientos de alta dureza y de ácidos orgánicos (humídico y fúlvico) que se encuentran en las aguas de Florida.

Remoción de nitratos

La nanofiltración fue también propuesta como un mecanismo para la remoción de nitratos para agua potable. Un número grande de municipios enfrentan el problema del crecimiento de la concentración de nitratos en sus fuentes.

Actualmente, la mayor reducción de concentración es llevada a cabo por mezclado de las soluciones concentradas. En los casos en que esto es imposible, se debe recurrir a otro tipo de tecnología. Tratando la alimentación con sulfato de sodio y usando membranas FilmTec NF 40, se efectúa una remoción significativa de nitratos. La etapa de nanofiltración produce un permeado libre de contenido de nitrato de sodio. Pasando el permeado a través de un lecho de intercambio aniónico, los iones nitratos son reemplazados por iones cloruro, por ejemplo. El permeado y el retenido luego deben ser mezclados para producir un agua libre de nitrato.

Retención de metales pesados y otros materiales inorgánicos

Los metales pesados no son removidos independientemente en procesos de tratamientos generales. En casos como el plateado de metales o en la fabricación de cables, los procesos de membrana como la microfiltración y ultrafiltración han sido satisfactoriamente usados para remover los metales contaminantes (incluyendo los metales pesados) de específicos efluentes de procesos. A menudo, el uso de procesos de membrana permite la reutilización de los metales hallados en el concentrado retenido.

Pesticidas y compuestos sintéticos orgánicos

Existe escasa evidencia sobre el uso de procesos de membrana en escala industrial para remover pesticidas y CSO. Existen numerosos estudios sobre el uso de los procesos de membrana para la remoción o concentración de específicos pesticidas. De todas maneras, la razón de que pocos procesos son llevados a escala industrial e incluso piloto, se debe a que económicamente no es redituable.

Los procesos de membrana para el tratamiento de compuestos orgánicos sintéticos muestran significativa disparidad en la remoción según las distintas membranas. En algunos casos, se llegó a ver una retención negativa (el permeado contenía mayor concentración de contaminante que el rechazado).

No obstante, se lograron valiosos logros: En California existen tres plantas de RO para remover compuestos orgánicos utilizando membranas de acetato de celulosa y de poliamida. Una de ellas, a *full-scale* (20000 m³/d) y dos de ellas a escala piloto fueron evaluadas para determinar el carbono orgánico total de efluentes municipales tratados con clarificantes.

Aceites y residuos oleosos

Tratamientos de efluentes contaminados y de aguas subterráneas provenientes de industrias del petróleo requieren la remoción del petróleo libre o emulsionado. De todas maneras, este tipo de tratamiento también se necesita en cualquier industria donde lubricantes puedan entrar en contacto con el agua de proceso.

Ultrafiltración puede usarse para concentrar residuos oleosos (incluyendo emulsiones). El permeado puede ser reutilizado y el concentrado puede ser incinerado sin la necesidad de combustible adicional. Concentraciones de 1 a 5% pueden concentrarse exitosamente a 30%. Los flujos de permeado pueden llegar de 60 a 120 l/hm² con concentraciones de 30 a 400 mg/l de petróleo. Comparando con técnicas habituales, una reducción del 97% de petróleo emulsionado puede llevarse a cabo sólo después de los tratamientos detallados por API de separación, coagulación química, barros activados, filtración y adsorción por carbón.

El petróleo cuando se extrae, viene acompañado por una cantidad, en promedio, igual de agua. Un separador de producción para separar la mayor parte del petróleo del agua es usado habitualmente como proceso inicial. La pequeña cantidad de petróleo residual en el agua debe ser reducida a un nivel aceptable antes de ser descargada en ríos o mares o reinyectada para water-flooding. En tierra, la separación puede ser llevada a cabo en grandes separadores por gravedad, pero se requiere gran espacio físico para darle al petróleo suficiente tiempo de residencia para que la separación se produzca. También suele utilizarse equipos de flotación, en donde se se inyecta aire conjuntamente con surfactantes para acelerar el ascenso de las gotas de petróleo. El problema se acrecienta en la extracción de petróleo offshore, ya que no se dispone en las plataformas de espacio físico suficiente para estos equipos. Habitualmente se usan equipos de hidrociclones, acelerando la separación por fuerzas centrífugas. Este tipo de extracción podría ser un campo muy amplio para los equipos de membrana, debido al escaso espacio que dichos equipos requieren.

2. OBJETIVO

El objetivo de esta tesis es el desarrollo de membranas cerámicas de porosidad controlada, para ser usadas en la filtración de agua contaminada con aceites en concentraciones del orden de ppm (mg/l). El propósito es obtener filtros de superficie que se caracterizan por ser altamente efectivos cuando se trata de bajas concentraciones y por tener poca capacidad de acumulación de impurezas, comparados con los filtros de profundidad que se utilizan para concentraciones mayores pero no alcanzan el porcentaje de efectividad de los anteriores. Idealmente, los filtros de superficie se utilizan en la etapa final del proceso de filtrado cuando, según la jerga en la materia, es necesario un “pulido” final a un líquido cuya carga de contaminantes ha sido ya eliminado en gran medida en etapas anteriores y es necesario alcanzar en esta un gran nivel de pureza.

Las membranas cerámicas se comparan fundamentalmente con los filtros de papel y polímeros. Las ventajas son las siguientes:

- Mecánicamente admiten procedimientos de limpieza (destape) mas agresivos tales como los lapsos de flujo inverso mediante contrapresión.
- La gran estabilidad química de estas cerámicas soportan la limpieza con solventes, ácidos o álcalis y garantizan la no-interacción con la sustancia filtrada.
- Resisten temperaturas muy superiores a 600 °C sin sufrir modificaciones, por lo que pueden ser regeneradas mediante la calcinación de la materia orgánica retenida.
- No sufren de hinchazón o agrandamiento de los poros. Esto hace que, si es necesario, puedan utilizarse altas presiones transmembranares.

Caracterización y evaluación de los filtros

Dentro de los alcances de este trabajo están también la caracterización de los filtros (membranas filtrantes) y su evaluación de acuerdo a las necesidades que le dieron origen. Por lo tanto, además de identificar técnicas de fabricación de las membranas se pretende dar con técnicas y procedimientos de caracterización y definir y llevar a cabo los ensayos de filtrado, incluidos los métodos de medición de la eficiencia y efectividad de los filtros. Naturalmente, esto exige el diseño y armado de los equipos y dispositivos de sujeción de las membranas.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

3.A. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.A.1 Porosidad

En este trabajo la porosidad de los materiales se midió sobre la base del principio de Arquímedes. Para esto se midió el peso de una muestra del material seco P_s y luego se lo sumergió en agua desmineralizada. Luego de cinco minutos aproximadamente se la sacó del agua y luego de escurrirla levemente se la volvió a pesar obteniendo el valor P_h .

Se adoptaron los siguientes supuestos:

- Los volúmenes de la muestra seca incluyendo la porosidad y de la muestra impregnada de agua son iguales.
- Ni la muestra ni las partículas de las materias primas poseen porosidad cerrada.
- El agua penetra moja al material, llena todos los poros e inunda todos los canales interiores.

A partir de los valores medidos y de los datos de densidad del agua y de la densidad de la materia prima δ_m (o de la densidad media ponderada por volumen cuando se trató de mezclas de MP) se determinó la porosidad, como porcentaje del volumen de la muestra constituida por poros, a través de la siguiente expresión:

$$\text{Porosidad [\%]} = 100 - (P_s / \delta_m) / [P_s / \delta_m + (P_h - P_s)] * 100$$

3.A.2 Permeabilidad específica

Permeabilidad específica: Entendida como la resistencia que un medio poroso ofrece al paso de un fluido a través de él, se midió el caudal pasante (másico o volumétrico) de un líquido de terminado (en general agua desmineralizada) a una temperatura determinada (en gral. 20° C) por unidad de superficie de la cara del filtro por la que ingresa el fluido, por unidad de presión transmembranar (Δp), por unidad de espesor de la pared.

$$\text{Por ejemplo: } [P_e] = \frac{l}{h \cdot \text{bar} \cdot m^2}$$

En algunos casos, cuando se evaluó la permeabilidad de medios homogéneos (no bicapa) de distintos espesores se eliminó dicha influencia introduciendo en la expresión el espesor del filtro como denominador.

$$\text{Por ejemplo: } [P_e] = \frac{l \cdot mm}{h \cdot \text{bar} \cdot m^2}$$

- No se presentan aquí los resultados del resto de las experiencias realizadas con otros tubos que tenían DTP menos monodispersas.

Conclusiones

No fue posible, por estar fuera de los límites de este trabajo, realizar mas experiencias y ahondar sobre los distintos inconvenientes que se presentaron. Fundamentalmente sobre el comportamiento errático de algunas experiencias por inestabilidad de las lecturas de caudal. Aún así pudo obtenerse curvas similares a las obtenidas en la caracterización de membranas con un gas y un líquido.

Es necesario mencionar como propuesta, y **con carácter especulativo**, que la puesta a punto de técnicas líquido-líquido permitiría realizar procedimientos del siguiente tipo:

1. Caracterizar una membrana mediante la técnica líquido-gas.
2. Si la membrana presentase una pequeña fracción de poros de tamaño mayor que un valor admitido como máximo y fuese deseable obturarlos seguiría:
 - a. Limpiar la membrana y caracterizarla mediante la técnica líquido-líquido.
 - b. Establecer entre ambas curvas los distintos puntos de correspondencia.
 - c. Limpiar la membrana y volver a establecer en ella un flujo pasante a una presión tal que involucrara únicamente a los poros de tamaño mayor al admitido.
 - d. Una vez estabilizado ese flujo y sin detener el procedimiento, agregar al líquido pasante (aguas arriba de la membrana) una suspensión dispersa del polvo cerámico con que esta hecha la capa filtrante en el líquido pasante con el objetivo que al cabo de un lapso, las partículas en suspensión tapen los poros por los que se había estabilizado el flujo. Esto podría detectarse por un descenso del caudal pasante. Los poros de tamaño menor no se verían afectados por no haberse establecido a través de ellos ningún flujo a la presión utilizada.
 - e. Detener el procedimiento y proceder al horneado de la membrana para sinterizar las partículas que obturaron los poros no deseados.

De este modo podría mejorarse significativamente la calidad de aquellas membranas cuya DTP resulta significativamente monodispersa pero presentan una “cola” indeseable de poros de mayor tamaño que afectan su efectividad.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a la experiencia recogida durante el desarrollo de los filtros y a los resultados obtenidos en los ensayos de filtración pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- 1) **Respecto de los resultados de los ensayos de filtración:** Es posible el tratamiento de aguas contaminadas con aceites por medio del filtrado con materiales cerámicos porosos. Los ensayos demuestran que el comportamiento de los líquidos antes y después del filtrado con las membranas construidas varía sustancialmente. En el Ensayo nº4 del Cap. 5 puede verse de que modo un pretratamiento de microfiltrado alargaría la vida útil de los filtros de menor tamaño de poro dispuestos aguas abajo. En el Ensayo nº1 del mismo capítulo pueden observarse también las ventajas cuando aguas abajo se tratara a los líquidos con resinas de intercambio iónico. Del ensayo nº1 de la pag. 68 puede estimarse que en el filtrado final la concentración de dodecano es del orden de los 100 ppm. Incluso a través de la inspección visual de la turbidez de la muestras del permeado y su comparación con suspensiones tituladas, puede estimarse la concentración de dodecano en menos de 50 ppm (ensayo nº4, pag. 71). Dicho método comparativo permite apreciar diferencias de concentración de 25 ppm.
- 2) **Respecto de la forma de las membranas:** La geometría cilíndrica presenta ventajas sobre la geometría plana ya que
 - i) Pueden obtenerse tubos por los métodos de slip-casting y extrusión. Incluso por este último método pueden obtenerse filtros con varios canales de modo de aumentar la superficie de contacto con el líquido a filtrar.
 - ii) Las técnicas de sujeción de las membranas se ven facilitadas por permitir el uso de mangueras, abrazaderas, o rings, tubos, etc., de amplia disponibilidad en el mercado.
 - iii) Pueden aplicarse grandes diferencias de presión (de afuera hacia adentro del tubo) sin que se generen esfuerzos circunferenciales de tracción sobre el material cerámico. Esto es particularmente importante cuando se realizan limpiezas de la membrana por medio de retrolavados o back-pulse.
 - iv) Facilitan el empleo de la filtración cross-flow ya que es relativamente sencilla la creación de un flujo líquido por dentro o por fuera de las membranas tubulares que demore el taponamiento de los poros.
- 3) **Respecto de los materiales empleados:** La mejor combinación entre resistencia mecánica (del material soporte y de la capa filtrante) y cualidades como filtro se obtuvo con alúmina sinterizada a temperaturas mayores de 1500°C. Aún así pudo obtenerse membranas bicapa mediante la sinterización en fase líquida de la misma alúmina (ver Cap.1.A.5) o el agregado de esmaltes a temperaturas inferiores a 1200°C. Si bien la resistencia mecánica de las capas filtrantes obtenidas es inferior a las de alúmina pura, durante los ensayos de filtrado se comportaron en forma satisfactoria (no se deterioraron).
- 4) **Respecto de los métodos de caracterización:** La norma ASTM 316/86 resultó de gran utilidad para determinar el máximo tamaño de poro (MTP) y la distribución de tamaño de poros (DTP). Las mediciones resultaron consistentes con las micrografías de los materiales y con los resultados de los posteriores ensayos de filtración. Hay que resaltar que además de sus aplicaciones de laboratorio, la norma es de gran utilidad en los procedimientos de control de calidad y en la detección de averías o desgaste de las membranas en los sistemas ya instalados.

- 5) **Respecto de los métodos de conformación empleados:** La extrusión resultó ser la única que permitió el empleo en los materiales de partículas cerámicas de tamaños mayores que $30\mu\text{m}$ (de gran velocidad de sedimentación). Además es la única (de las ensayadas en este trabajo) que permite la obtención de membranas multicanal.
- 6) **Respecto del método de deposición de la capa filtrante:** El método empleado (en sus diferentes variantes) permitió la obtención de capas continuas. Aún así, el espesor de la capa depende de variables tales como el tiempo de formación de la capa, la presión aplicada, la permeabilidad del material soporte, la concentración de la suspensión, etc., por lo que todas estas variables deben ser controladas si se quiere obtener un espesor determinado. En este trabajo esto no se logró debido fundamentalmente a que no se utilizó un material soporte en forma sistemática sino que se probaron diferentes materiales para los tubos soporte (macroporosos) con diferentes permeabilidades.

Bibliografía

Capítulo 1

1. Kirk-Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, 1991
2. Jeffrey Mueller, Yanwei Cen, Robert H. Davis, "Crossflow microfiltration of oily water", Journal of Membrane Science, vol 127, 1997.
3. Neena Pradhan tirmizi, Bhavani Raghuraman, and John Wiencek, "Demulsification of water-oil-solid emulsions by hollow-fiber membranes, AICHE JOURNAL, vol 42, May 1996.
4. Ley de Darcy para dispersiones acuosas
5. Librito de Chocrón
6. Millipore Corporation. Purificación de agua. Principios básicos. Francia: Millipore Corporation. 1996.
7. W. F Smith. Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.
8. Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra. Sinterización. www.tecnum.es. 2005.

Capítulo 3

1. A. B. Koltuniewicz; R.W. Field; T.C. Arnot. Cross Flow and dead end microfiltration oily water emulsions Part I: Experimental study and analisis of flux decline. Journal of Membrane Science 102, 1995, 193-207.

D. Antecedentes

D1. Resumen de trabajos relacionados

A Model for Ceramic Membrane Formation by Dip-coating

Yunfeng Gu and Guanggyao Meng

Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230026, People's Republic of China

Journal of the European Ceramic Society 19 (1999)

En este trabajo se desarrolla un modelo para la formación de una membrana de partículas cerámicas sobre un sustrato cerámico poroso a través de la técnica de Dip-coating, es decir, sumergiendo el sustrato seco en una suspensión del polvo cerámico (alúmina en este caso). El modelo se deriva sobre la base del modelo de slip-casting.

A medida que el líquido de la suspensión va impregnando al sustrato se va formando una torta del polvo cerámico suspendido sobre la superficie del sustrato que, luego de secada y sinterizada constituirá la capa activa filtrante. Se concluye en que el espesor de la capa sinterizada obtenida es función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión multiplicado por una constante que depende de parámetros tales como:

- La fracción de volumen de sólidos en la suspensión.
- La fracción de volumen de sólidos en la membrana húmeda.
- El radio de la superficie sostenida (en el caso de membrana tubular).
- La porosidad del sustrato.
- La tensión superficial.
- La permeabilidad de la membrana.
- La porosidad de la membrana ya sinterizada.

Pueden mencionarse de este trabajo los siguientes puntos:

- La contracción por sinterización de la capa se produce solamente en sentido normal a la superficie debido a la acción mecánica del sustrato.
- El espesor de la capa se calcula a partir de la medición del peso del sustrato antes y después de depositada y sinterizada la capa delgada.

Preparation of ceramic membrane and application to the cross flow microfiltration of soluble waste oil

Shai-Hee Lee, Koo-Chun Chung, Min-Chul Shin, Jong-In Dong, Hee-Soo Lee, Keun Ho Ahn.

Materials Letters 52 (2002) 266-271

En este trabajo, se trabaja sobre una membrana de alúmina macroporosa con una capa filtrante de 1.8 μm de tamaño medio de poro. Se investiga entonces sobre los siguientes temas:

- Sobre la base del método de deposición de una capa de alúmina por dip-coating sobre una membrana soporte macroporosa obtenida por extrusión, se determinan la óptima concentración de sólidos en la suspensión acuosa y el tiempo de inmersión necesario para obtener una capa filtrante para ultrafiltración. Previamente a esta capa de partículas de 0.4 μm y para evitar que estas entren dentro del material macroporoso se deposita por slip-casting una capa de tamaño de poro 1.8 μm , proceso que no se detalla.
- La membrana obtenida, se ensaya en un proceso de filtración cross-flow con una emulsión acuosa de aceite mineral de corte de aluminio cuyo tamaño medio de gota es 11 μm . Se trata de determinar el efecto sobre el flujo estable de filtrado de las siguientes variables: resultado de efectuar operaciones de backflushing, presión de backflushing, intervalo entre operaciones de backflushing, duración de los backflushing y velocidad del fluido dentro de la membrana.
- Se ensaya la efectividad de los procesos de limpieza con distintos solventes tales como: ácido nítrico, hidróxido de sodio, tolueno y acetona. Se mide dicha efectividad según el porcentaje del flujo inicial que se recupera luego de la operación.

D.2 Resumen de los trabajos anteriores en los laboratorios de la UAQ. AATN 2003

Dada la extensión de este trabajo se presentan aquí únicamente un resumen y las conclusiones.

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE PROCESO CONTAMINADAS CON ACEITES LUBRICANTES MEDIANTE ADSORBEDORES; RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO Y FILTRACION

A.M. La Gamma¹, E.T.Becquart¹, P.M.Ambrosioni², B. Schönbrod², M. Chocrón^{1,2}

(1) Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica.

(2) Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

Dirección: Av. Gral Paz 1499, 1650 Pdo de San Martín Prov.Buenos Aires, Argentina.

Fax # 54-11-6772-7121 e-mail lagamma@cnea.gov.a

ABSTRACT

Pressurized Heavy Water Reactors have a system devoted to the purification and upgrading of the collected heavy water leaks. The purification train is fed with different degradation ratios (D_2O/H_2O), activities and impurities. The water is distilled in a packed bed column filled with a mesh type packing. With the purpose of minimizing the column stack corrosion, the water is pre-treated in a train consisting on an activated charcoal bed-strong cationic-anionic resin and a final polishing mixed bed resin. Traces of oils are retained by the charcoal bed but some compounds extracted by the aqueous phase are suspected to be responsible for the resins fouling or precursors of potentially aggressive agents inside the distillation column. In the present work, the identification, evaluation of alternatives for the retention like dead end and cross flow microfiltration, adsorption and ion exchange were tested and the results compared to the original products present in the water upgrading purification train.

Conclusiones

Los estudios teóricos y experimentales realizados permitieron evaluar el comportamiento de filtros, adsorbentes y resinas frente a suspensiones oleosas con composición similar a la de efluentes en una industria de procesos.

La solución estudiada en los ensayos de filtración contenía dodecano en concentraciones de 500ppm. y la de los ensayos de adsorción e intercambio iónico estaba compuesta por partículas oleosas, compuestos del aceite solubles en agua (iónicos y no iónicos) y un ácido carboxílico (ácido acético). De los resultados experimentales se concluye:

- La filtración con membranas hidrofílicas de celulosa dio resultados satisfactorios como procedimiento separativo pero no fueron reproducibles por los problemas que traen aparejados este tipo de membranas. En el futuro se realizarán ensayos en esta línea utilizando membranas cerámicas
- Los adsorbentes estudiados (carbón vegetal y Ambersorb 563) retienen las partículas oleosas, pero no los compuestos de aceite solubles en agua ni ácido acético.
- La resina IRN 150 es capaz de retener los compuestos solubles en agua del aceite (iónicos y no iónicos) y con menor eficiencia el ácido acético. Su empleo resulta un procedimiento muy útil para purificar estas aguas.
- La resina IRA 67 no retiene los compuestos iónicos del aceite solubles en agua. Sin embargo, la presencia de los mismos no altera la capacidad de la resina para el ácido acético.
- Los ensayos en continuo del sistema compuesto por las etapas de filtración (con filtro de poro 25 μm), adsorción en carbón activado, intercambio iónico con las resinas IRN 150 e IRA 67 mostraron que esta secuencia es eficaz para tratar agua con las impurezas mencionadas, obteniendo un efluente con las características del agua pura.

2. OBJETIVO

El objetivo de esta tesis es el desarrollo de membranas cerámicas de porosidad controlada, para ser usadas en la filtración de agua contaminada con aceites en concentraciones del orden de ppm (mg/l). El propósito es obtener filtros de superficie que se caracterizan por ser altamente efectivos cuando se trata de bajas concentraciones y por tener poca capacidad de acumulación de impurezas, comparados con los filtros de profundidad que se utilizan para concentraciones mayores pero no alcanzan el porcentaje de efectividad de los anteriores. Idealmente, los filtros de superficie se utilizan en la etapa final del proceso de filtrado cuando, según la jerga en la materia, es necesario un “pulido” final a un líquido cuya carga de contaminantes ha sido ya eliminado en gran medida en etapas anteriores y es necesario alcanzar en esta un gran nivel de pureza.

Las membranas cerámicas se comparan fundamentalmente con los filtros de papel y polímeros. Las ventajas son las siguientes:

- Mecánicamente admiten procedimientos de limpieza (destape) mas agresivos tales como los lapsos de flujo inverso mediante contrapresión.
- La gran estabilidad química de estas cerámicas soportan la limpieza con solventes, ácidos o álcalis y garantizan la no-interacción con la sustancia filtrada.
- Resisten temperaturas muy superiores a 600 °C sin sufrir modificaciones, por lo que pueden ser regeneradas mediante la calcinación de la materia orgánica retenida.
- No sufren de hinchazón o agrandamiento de los poros. Esto hace que, si es necesario, puedan utilizarse altas presiones transmembranares.

Caracterización y evaluación de los filtros

Dentro de los alcances de este trabajo están también la caracterización de los filtros (membranas filtrantes) y su evaluación de acuerdo a las necesidades que le dieron origen. Por lo tanto, además de identificar técnicas de fabricación de las membranas se pretende dar con técnicas y procedimientos de caracterización y definir y llevar a cabo los ensayos de filtrado, incluidos los métodos de medición de la eficiencia y efectividad de los filtros. Naturalmente, esto exige el diseño y armado de los equipos y dispositivos de sujeción de las membranas.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

3.A. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.A.1 Porosidad

En este trabajo la porosidad de los materiales se midió sobre la base del principio de Arquímedes. Para esto se midió el peso de una muestra del material seco P_s y luego se lo sumergió en agua desmineralizada. Luego de cinco minutos aproximadamente se la sacó del agua y luego de escurrirla levemente se la volvió a pesar obteniendo el valor P_h .

Se adoptaron los siguientes supuestos:

- Los volúmenes de la muestra seca incluyendo la porosidad y de la muestra impregnada de agua son iguales.
- Ni la muestra ni las partículas de las materias primas poseen porosidad cerrada.
- El agua penetra moja al material, llena todos los poros e inunda todos los canales interiores.

A partir de los valores medidos y de los datos de densidad del agua y de la densidad de la materia prima δ_m (o de la densidad media ponderada por volumen cuando se trató de mezclas de MP) se determinó la porosidad, como porcentaje del volumen de la muestra constituida por poros, a través de la siguiente expresión:

$$\text{Porosidad [\%]} = 100 - (P_s/\delta_m) / [P_s/\delta_m + (P_h - P_s)] * 100$$

3.A.2 Permeabilidad específica

Permeabilidad específica: Entendida como la resistencia que un medio poroso ofrece al paso de un fluido a través de él, se midió el caudal pasante (másico o volumétrico) de un líquido de terminado (en general agua desmineralizada) a una temperatura determinada (en gral. 20° C) por unidad de superficie de la cara del filtro por la que ingresa el fluido, por unidad de presión transmembranar (Δp), por unidad de espesor de la pared.

$$\text{Por ejemplo: } [P_e] = \frac{l}{h \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2}$$

En algunos casos, cuando se evaluó la permeabilidad de medios homogéneos (no bicapa) de distintos espesores se eliminó dicha influencia introduciendo en la expresión el espesor del filtro como denominador.

$$\text{Por ejemplo: } [P_e] = \frac{l \cdot \text{mm}}{h \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2}$$

Para estas mediciones se utilizó agua desmineralizada a temperatura ambiente y en todos los casos, la medida se llevó a cabo con una presión transmembranar de 0.2 kg/cm² en filtración dead-end.

En la siguiente figura puede verse una fotografía de los dispositivos armados para medir la permeabilidad de las membranas.

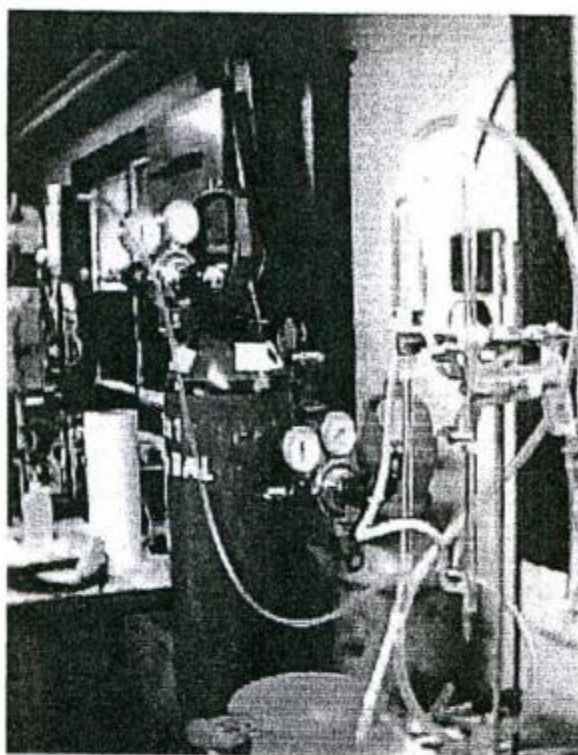


Figura 3.A.2.1 Dispositivo armado para las mediciones de permeabilidad

3.A.3 Máximo tamaño de poro

Se considera el máximo tamaño de poro (MTP) de una membrana filtrante al diámetro mínimo, a lo largo de toda su extensión, del canal transmembranar de mayor diámetro mínimo (considerado de sección circular) que permite el pasaje de un fluido del interior al exterior del tubo o viceversa.

Para la determinación de este valor se utilizó la norma ASTM F316/86

Dicha norma relaciona unívocamente al tamaño del poro de mayor tamaño de una membrana con su presión de burbujeo, para un líquido que impregna la membrana.

El procedimiento práctico es el siguiente:

1. Se impregna la membrana con un líquido determinado, la norma menciona particularmente al agua, al alcohol etílico y al aceite mineral. Para cada uno proporciona los valores que deben utilizarse.
2. Se aumenta lenta y progresivamente la presión de un gas en uno de los lados de la membrana de modo tal de forzarlo a desalojar al líquido y pasar a través de la membrana.
3. Se toma nota de la presión a la cual comienza el burbujeo y con este último valor se determina el máximo tamaño de poro de la membrana.

3.A.4 Distribución de tamaño de poros

La misma norma ASTM 316/86 proporciona el procedimiento para determinar la distribución del tamaño de los poros de una membrana. Lo que se determina exactamente el procedimiento es el porcentaje de flujo gaseoso que pasa por los poros cuyo tamaño esta dentro de un entorno determinado (por ejemplo entre 1 μm y 2 μm).

La norma establece el siguiente procedimiento:

1. Se determina una escala de presiones en función de los tamaños de poro que se desea medir. En la curva a obtener, se leerá el porcentaje de caudal de gas que pasa a través de los poros cuyo tamaño esta entre dos valores sucesivos de la escala de presiones.
2. Con la membrana seca, se determina la curva de permeabilidad $Q_{(p)}$ con el gas elegido para la experiencia utilizando las presiones predeterminadas.
3. Se impregna la membrana con un líquido determinado, la norma menciona particularmente al agua, al alcohol etílico y al aceite mineral. Para cada uno proporciona los valores que deben utilizarse.
4. Se aumenta lenta y progresivamente la presión del mismo gas (en idénticas condiciones que en el punto 1) en uno de los lados de la membrana de modo tal de forzarlo a desalojar al líquido y pasar a través de la membrana.
5. Se toma nota de la presión a la cual comienza el burbujeo y con este último valor se determina el máximo tamaño de poro de la membrana.
6. Se incrementa nuevamente la presión hasta la presión inmediata superior en la escala de presiones predeterminada.
7. Se espera hasta que el caudal de gas pasante se estabilice en un valor y se toma la lectura de ese caudal.
8. Se repiten los pasos 4 y 5 hasta llegar hasta una presión determinada por el tamaños de los poros mas pequeños que interesa medir o por la presión máxima que admiten la instalación, la membrana y particularmente las juntas entre las mangueras y la membrana.
9. Con la siguiente expresión, se determina la curva de distribución de tamaño de poro.

$$\% Q = Q_{h(i+1)} / Q_{s(i+1)} - Q_{h(i)} / Q_{s(i)}$$

En donde

$Q_{h(i)}$ es el caudal de gas a través de la membrana impregnada de líquido a una presión determinada "i".

$Q_{s(i)}$ es el caudal de gas a través de la membrana seca a una presión determinada "i".

$Q_{h(i+1)}$ es el caudal de gas a través de la membrana impregnada de líquido a la presión siguiente a la "i" en la escala de presiones.

$Q_{s(i+1)}$ es el caudal de gas a través de la membrana seca a la presión siguiente a la "i" en la escala de presiones.

La siguiente fotografía muestra uno de los dispositivos para las determinaciones de MTP y DTP. Puede verse la membrana recubierta por una camisa plástica y un caudalímetro de burbuja.

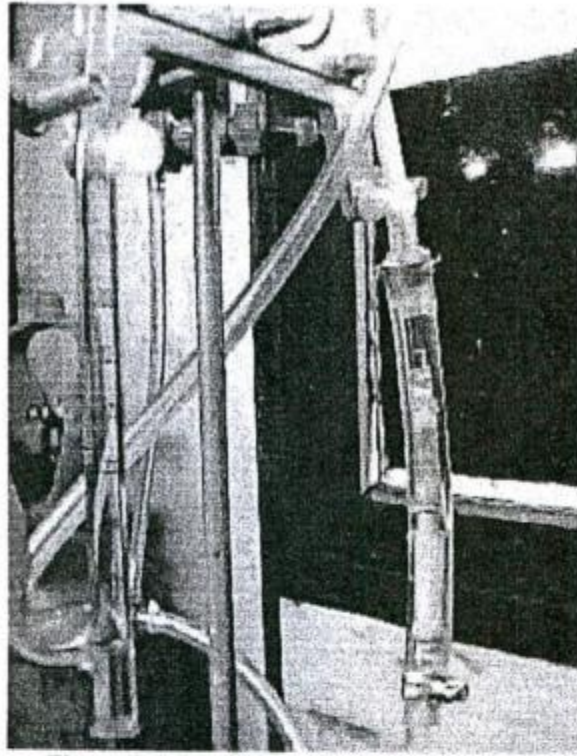


Figura 3.A.3.1: Fotografía de un dispositivo para la determinación de MTP y DTP.

3.A.5 Utilización de la norma ASTM 316/86 con dos líquidos.

La norma 316/86 se basa en la presión que debe ejercer un gas sobre el líquido que obstruye un poro para desalojarlo y pasar a través de él. Esta presión depende de la tensión superficial del líquido, es decir, a mayor tensión superficial mayor será la presión necesaria para desalojar al líquido que llena el poro del material. La norma menciona la utilización de agua desmineralizada, alcohol etílico o aceite mineral. Para estas sustancias da los valores que deben utilizarse para la determinación de la distribución del tamaño de los poros (DTP).

Durante los ensayos realizados se presentó la dificultad de que, aún utilizando el par N_2 /etanol, es necesario utilizar presiones cercanas a 3.2 kg/cm^2 para destapar poros de $0.2 \mu\text{m}$ y el gas pasa por los poros a grandes velocidades generando un burbujeo muy intenso a través de los poros de mayor tamaño que ya habían sido destapados. En estas condiciones aparecieron diversas dificultades técnicas, entre ellas:

- Arrastre de microgotas de etanol en el flujo gaseoso hacia el caudalímetro.
- Evaporación del etanol.
- Disminución en la temperatura del etanol.
- Pérdida de gas en las juntas.
- Gran gasto de gas.

Si bien no se trata de dificultades insalvables, aumentan el costo de las instalaciones necesarias y los costos de operación.

Aún cuando la norma no lo prevé, en la literatura técnica se hace referencia a la posibilidad de utilizar dos líquidos en lugar de un líquido y un gas. Naturalmente los líquidos deberán ser inmiscibles, tener una diferencia adecuada entre sus tensiones superficiales y la operación consistiría en forzar el paso del líquido de menor tensión superficial a través de la membrana mojada totalmente con el de mayor tensión superficial.

A medida que se aumenta la presión, debe ir midiéndose el caudal másico del permeado.

Para la elección de los dos líquidos se utilizó la siguiente tabla:

Tensión superficial de diferentes líquidos

Nombre del líquido	g en dinas/cm	Nombre del líquido	g en dinas/cm
Acetona	23.7	Éter etílico	17.01
Benceno	28.85	n-Hexano	18.43
Tetracloruro de carbono	26.95	Metanol	22.61
Acetato de etilo	23.9	Tolueno	28.5
Alcohol etílico	22.75	Agua	72.75

Para la experimentación de esta metodología se optó por el uso de agua desmineralizada y ciclohexano y para la puesta en práctica se dispuso de los siguientes elementos:

- Una balanza de precisión.
- Una PC equipada con una tarjeta de adquisición de datos.
- Un recipiente con el ciclohexano presurizado con N₂.
- Un programa (realizado en CNEA) para la lectura y el almacenamiento en tiempo real del caudal másico de ciclohexano que atraviesa la membrana.

En el siguiente croquis se representa el circuito utilizado:

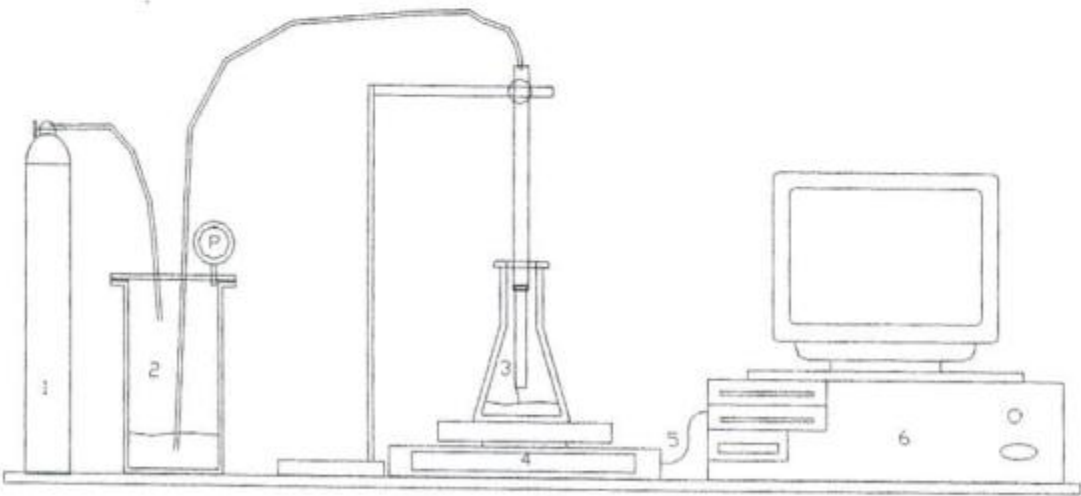


Figura 3.A.5.1: Croquis del sistema armado para la determinación de DTP mediante dos líquidos.

Referencias:

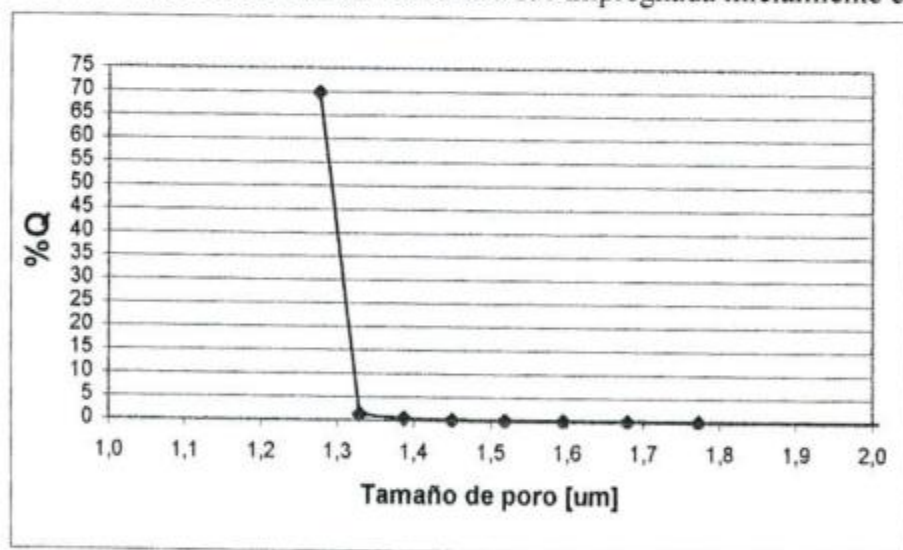
1. Tubo de N_2 con regulador de presión.
2. Recipiente de presión con ciclohexano (u otro solvente apropiado) presurizado con N_2 .
3. Membrana cerámica completamente impregnada de agua.
4. Balanza de precisión con salida a PC.
5. Cable de conexión a la tarjeta de adquisición de datos.
6. PC para la adquisición de los datos de peso(t) y cálculo de $Q(t)$.

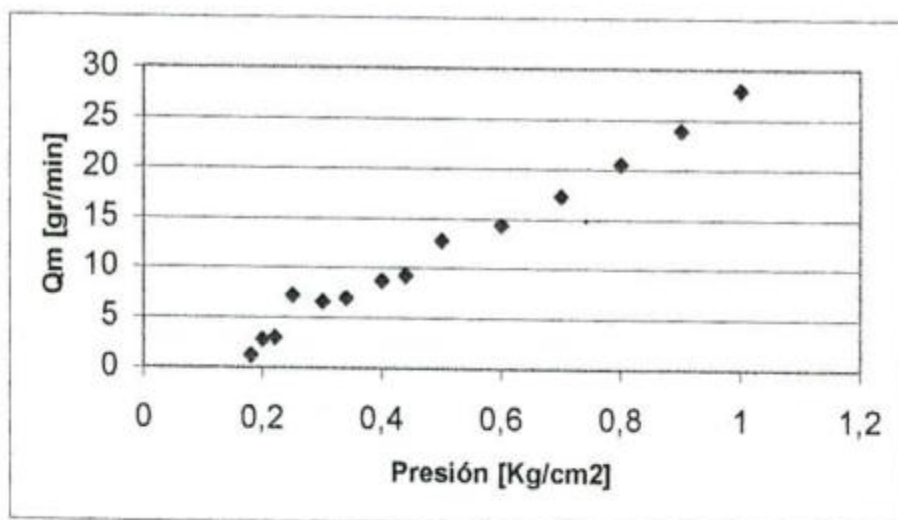
Resultado de las experiencias

De todas las experiencias realizadas, aquí se presentan tres. Las dos primeras fueron realizadas sobre segmentos de una membrana comercial cuya distribución de tamaño de poro (DTP). La tercera se realizó sobre una membrana bicapa construida para esta tesis. En cada caso se acompañan la caracterización realizada con el par N_2 /etanol y se grafican conjuntamente a los efectos de efectuar comparaciones.

Experiencia 1 (Larmo3)

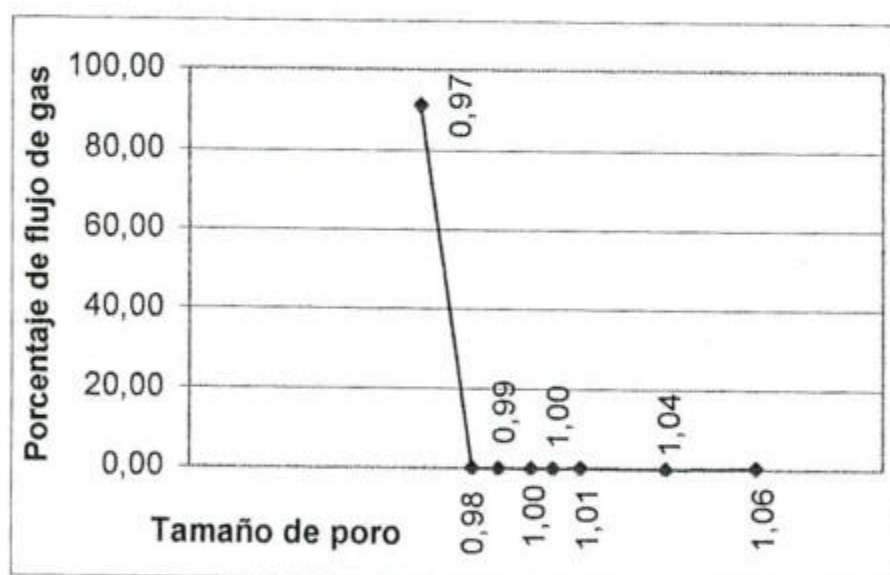
Para esta experiencia se utilizó un solvente de pino usado en la manufactura de cerámicas denominado comercialmente A142. La membrana fue impregnada inicialmente con agua.

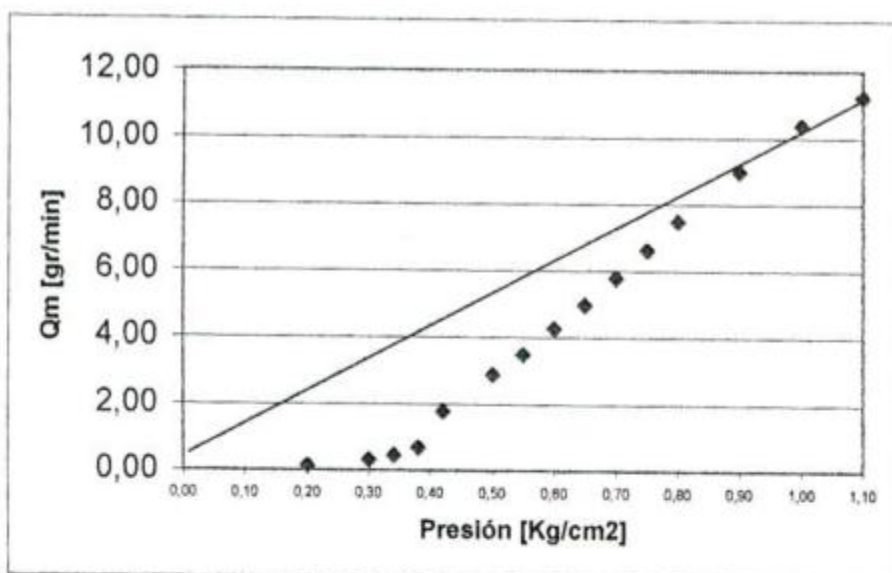




Experiencia 2

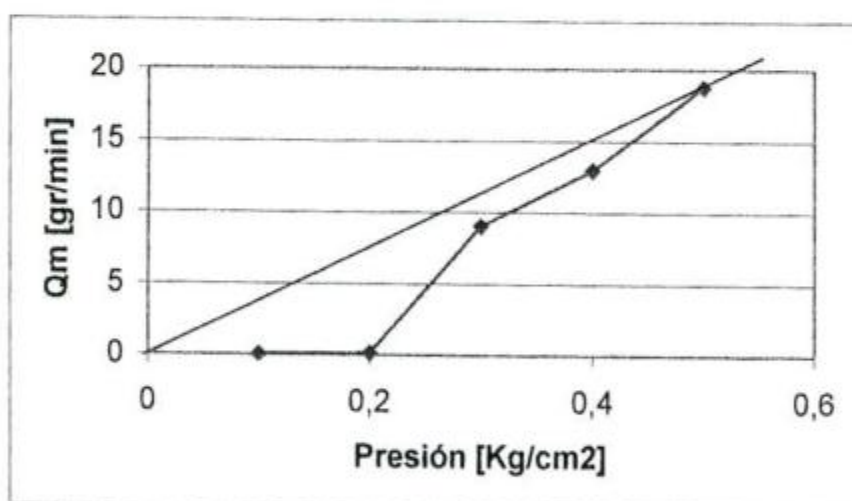
Para esta experiencia se utilizó ciclohexano como solvente. La membrana se impregnó inicialmente con agua.





Experiencia 3 (S47A2G1450°)

Para esta experiencia se utilizó un solvente de pino usado en la manufactura de cerámicas denominado comercialmente A142. La membrana fue impregnada inicialmente con agua.



Comentarios

- Antes de tomar cada lectura, fue necesario esperar a que el caudal alcanzado a cada presión se estabilizase. Aún así en algunos casos debió elegirse un valor representativo dado que presentaba características fluctuantes. Esto se explica en parte por el hecho de que trata de un goteo y por lo tanto tiene características discretas.
- La comparación entre los resultados de la caracterización gas/etanol y la de dos líquidos resulta necesaria a los efectos de obtener las constantes a aplicar a este último caso ya que para el primero los valores a utilizar en la aplicación de la norma, son provistos por la misma.

- No se presentan aquí los resultados del resto de las experiencias realizadas con otros tubos que tenían DTP menos monodispersas.

Conclusiones

No fue posible, por estar fuera de los límites de este trabajo, realizar mas experiencias y ahondar sobre los distintos inconvenientes que se presentaron. Fundamentalmente sobre el comportamiento errático de algunas experiencias por inestabilidad de las lecturas de caudal. Aún así pudo obtenerse curvas similares a las obtenidas en la caracterización de membranas con un gas y un líquido.

Es necesario mencionar como propuesta, y **con carácter especulativo**, que la puesta a punto de técnicas líquido-líquido permitiría realizar procedimientos del siguiente tipo:

1. Caracterizar una membrana mediante la técnica líquido-gas.
2. Si la membrana presentase una pequeña fracción de poros de tamaño mayor que un valor admitido como máximo y fuese deseable obturarlos seguiría:
 - a. Limpiar la membrana y caracterizarla mediante la técnica líquido-líquido.
 - b. Establecer entre ambas curvas los distintos puntos de correspondencia.
 - c. Limpiar la membrana y volver a establecer en ella un flujo pasante a una presión tal que involucrara únicamente a los poros de tamaño mayor al admitido.
 - d. Una vez estabilizado ese flujo y sin detener el procedimiento, agregar al líquido pasante (aguas arriba de la membrana) una suspensión dispersa del polvo cerámico con que esta hecha la capa filtrante en el líquido pasante con el objetivo que al cabo de un lapso, las partículas en suspensión tapen los poros por los que se había estabilizado el flujo. Esto podría detectarse por un descenso del caudal pasante. Los poros de tamaño menor no se verían afectados por no haberse establecido a través de ellos ningún flujo a la presión utilizada.
 - e. Detener el procedimiento y proceder al horneado de la membrana para sinterizar las partículas que obturaron los poros no deseados.

De este modo podría mejorarse significativamente la calidad de aquellas membranas cuya DTP resulta significativamente monodispersa pero presentan una “cola” indeseable de poros de mayor tamaño que afectan su efectividad.

3.B. MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LOS FILTROS

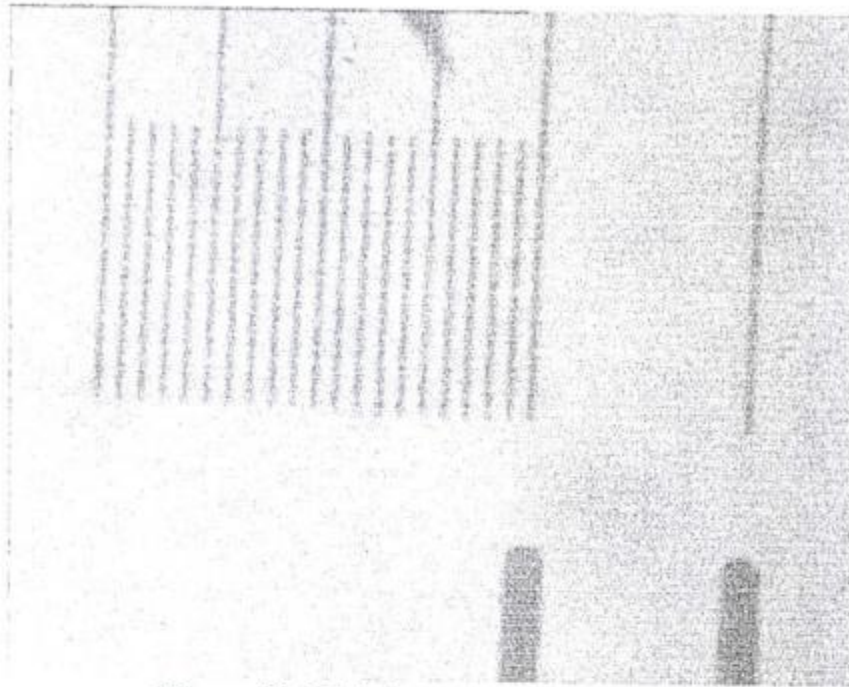
Teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo, para la evaluación de los filtros construidos se optó por la realización de los siguientes procedimientos: efectividad en el filtrado de suspensiones de aceite en agua y eficiencia del filtrado en dichos procedimientos.

3.B.1 Efectividad en el filtrado de suspensiones de aceite en agua: Entendida como la capacidad de un filtro de impedir el paso de las microgotas que conforman la suspensión. Para el caso particular de este trabajo se utilizaron suspensiones acuosas de dodecano. Este hidrocarburo alifático es a temperatura ambiente un aceite que puede ser emulsionado en agua mediante agitación o por otros métodos tal como la aplicación de ultrasonido. Las suspensiones obtenidas pueden tener gotas de diferente tamaño medio en función del tiempo y tipo de acción mecánica ejercida y tienen una tendencia a incrementar dicho tamaño medio debido a la coalescencia de las microgotas, o sea, el fenómeno por el cual las gotas van uniéndose unas a otras. El dodecano fue elegido fundamentalmente por ser el que figura en la gran mayoría de los trabajos sobre contaminación oleosa de los cursos de agua y efluentes industriales. En la bibliografía [3.1] los autores utilizan dodecano para realizar las experiencias ya que este compuesto presenta un comportamiento similar a los aceites de lubricación y forma emulsiones relativamente estables en el tiempo.

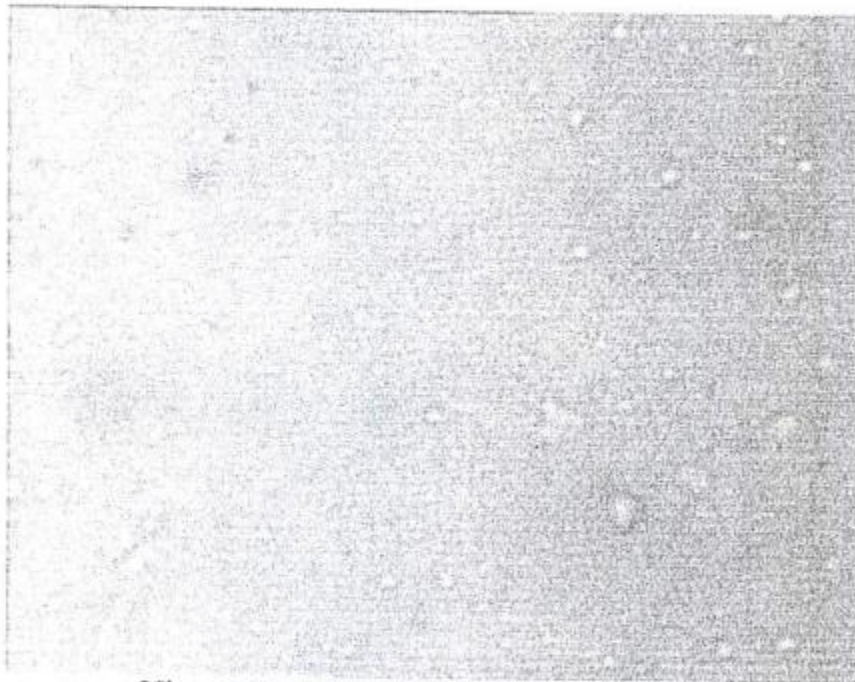
3.B.1.1 Medición de la concentración de dodecano: En este trabajo, la estimación de la concentración del dodecano en las suspensiones filtradas se realizó según de dos maneras. La primera fue agregándoles ácido acético a manera de trazador para luego pasarlas por una columna de resinas IRA67. A lo largo de la experiencia se midió la conductividad del líquido obtenido y se comparó los resultados con trabajos anteriores de la U.A. Química con suspensiones de dodecano de diversas concentraciones. La segunda manera fue filtrando las suspensiones a filtrar y filtradas con membranas Millipore de 0.2 μm , para luego comparar los resultados en cuanto a la evolución del caudal filtrado en el tiempo.

Si bien se trata de mediciones indirectas, se valoró la ventaja de su sencillez y de que permiten evaluar la utilidad de las membranas para su uso en sistemas de tratamiento de aguas como los de las centrales nucleares, tema que dio origen a este trabajo de tesis.

3.B.1.2 Caracterización de las suspensiones de dodecano: A través de microscopía óptica, se midió el diámetro aproximado de las microgotas logradas a través de la acción mecánica ejercida. Dichas mediciones arrojaron valores situados entre 2 y 5 μm para las suspensiones agitadas 20 min. y luego sonicadas 20 min. Este valor se midió alrededor de 30 min. luego de terminada la aplicación de ultrasonido. Las siguientes son algunas de las imágenes obtenidas:



Micrografía 32X de la escala utilizada.



Micrografía 32X de 500ppm de dodecano.

3.B.2 Eficiencia en procedimientos de filtración de suspensiones de aceite en agua: Durante los ensayos de filtración se midió la evolución del caudal de permeado a través del tiempo, incluidas las maniobras de lavados por contracorriente (back pulse).

4. CONSTRUCCIÓN DE LOS FILTROS

Introducción

Durante la etapa experimental de esta tesis se construyeron aproximadamente 90 tubos cerámicos, con distintos materiales tales como alúminas, zirconia y porcelana. Se experimentó además el agregado de otros óxidos tales como CuO , CuO_2 y TiO_2 , con el propósito de bajar las temperaturas de sinterización (véase A.5. Sinterización en fase líquida), y el agregado de vidrios como aglutinantes con el mismo propósito.

Para el conformado de los tubos se trabajaron diferentes técnicas fundamentalmente las de slip-casting y extrusión. En mucha menor medida se experimentó con gel-casting y compactación isostática. Estas últimas técnicas no fueron finalmente utilizadas.

Para el depósito de capas activas sobre tubos soporte se trabajó con dip-coating en base acuosa, utilizando en algunos casos la capilaridad del material soporte y en otros mediante la aplicación de presión transmembrana con suspensiones diluidas. Sobre el final de los trabajos se depositaron capas de partículas de $0.5\mu\text{m}$ dispersadas en una base orgánica también con buenos resultados.

También es importante mencionar la utilización de suspensiones coloidales de sílica y de alúmina para incrementar la resistencia mecánica de los tubos soporte y, en algunos casos, modificar dentro de ciertos límites la distribución de tamaño de poros (DTP) de las capas filtrantes.

En todos los casos se examinó la distribución de tamaño de poros, el máximo tamaño de poro y la permeabilidad con agua (véase caracterización). La resistencia mecánica no fue evaluada. Solamente se exigió que las piezas resistiesen el manipuleo y las experiencias sin romperse o deteriorarse.

De la puesta en práctica, la caracterización y el ensayo de las diferentes combinaciones de técnicas y procedimientos resultó la elección de un procedimiento general mediante el cual se construyeron los últimos tubos filtrantes, los cuales fueron sometidos a una mayor cantidad de experiencias.

En los capítulos siguientes, se desarrollarán separadamente las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos en cada una.

4.1 Tubos simples por slip-casting

Introducción

Mediante esta técnica, se construyeron tubos porosos de alúmina A2-G. Para esto se preparó en cada caso una suspensión del polvo cerámico con agua desmineralizada con una concentración de sólidos del 45% en volumen (barbotina). Se agregó como dispersante poliacrilato de sodio y como aglomerante (binder) hidroximetilcelulosa. Para dispersar el polvo se aplicó acción mecánica en forma manual con una varilla de vidrio. En algunos casos se dispersó el polvo cerámico mediante un molino de bolas de laboratorio durante varias horas.

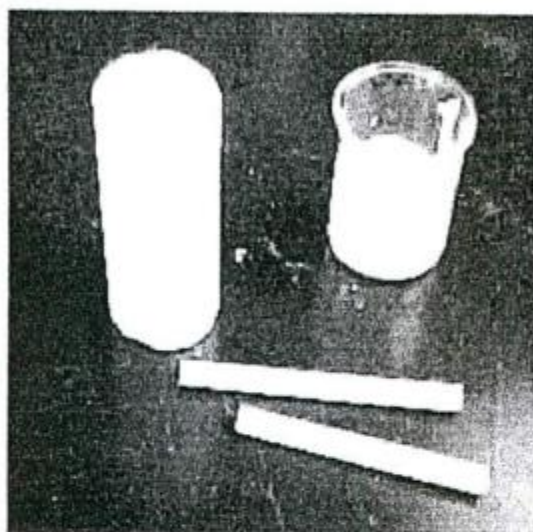
Se construyeron moldes de yeso cilíndricos de 40 mm de diámetro y 90 mm de largo con un hueco central cilíndrico pasante de 0.9 mm de diámetro. A este último se le dio una conicidad del 1% para facilitar el desmoldado de la pieza.

Para obtener cada tubo se tapa el extremo inferior del molde y, luego de agitar la barbotina para evitar que precipite el polvo, se la vierte dentro del orificio del molde. Durante el tiempo que la barbotina permanece dentro del molde se va formando la pared del tubo y de ese modo es posible controlar el espesor de la pared.

La velocidad de formación de la pared depende de factores tales como la humedad del molde, la concentración de sólidos de la barbotina y del polvo cerámico de que se trate.

Trabajos realizados

Esta técnica de conformado se utilizó para la fabricación de los primeros tubos monocapa, entendiendo por monocapa a la condición de ser de un solo material con idéntica morfología y características en todo su volumen, en contraposición con aquellos cuya pared es en ese sentido asimétrica por presentar capas de diferentes características (bicapa, tricapa, etc.).



Por el primer método, se ensayó básicamente con los siguientes materiales:

- Alúmina A2-G.
- Alúmina A2-G + CuO_2 + TiO_2 (ver Cap. A.5. Sinterización en Fase Líquida)
- Alúmina A2-G + CuO_2 + TiO_2 + Avicel (celulosa microcristalina)
- Porcelana comercial.

Los tubos que se obtuvieron tienen las siguientes dimensiones:

Largo = 85 ± 10 mm.

Diámetro externo = 9 ± 0.2 mm.

Diámetro interno = 6 ± 1 mm.

Se presentarán a continuación los resultados obtenidos que se consideran mas ilustrativos. Los métodos de caracterización utilizados fueron:

- Permeabilidad con N_2 .
- Permeabilidad con agua desmineralizada.
- Máximo tamaño de poro (MTP) por aplicación de la norma ASTM 316/86.

Los ensayos siempre fueron realizados cerrando uno de los extremos del tubo y provocando una presión interna mayor que la presión atmosférica de modo de generar un flujo de adentro hacia fuera del tubo que será función de la presión diferencial, la permeabilidad del material, el espesor de la pared del tubo y sus dimensiones.

Resultados obtenidos

Permeabilidad con N₂

Se midió la relación entre la presión interna y el caudal pasante generado utilizando nitrógeno gaseoso.

Para la experiencia se construyeron cuatro tubos. Tres de ellos, denominados con los números 1, 4 y 2 fueron fabricados con alúmina A2-G y sinterizados a 1400°C, 1450°C y 1500°C respectivamente.

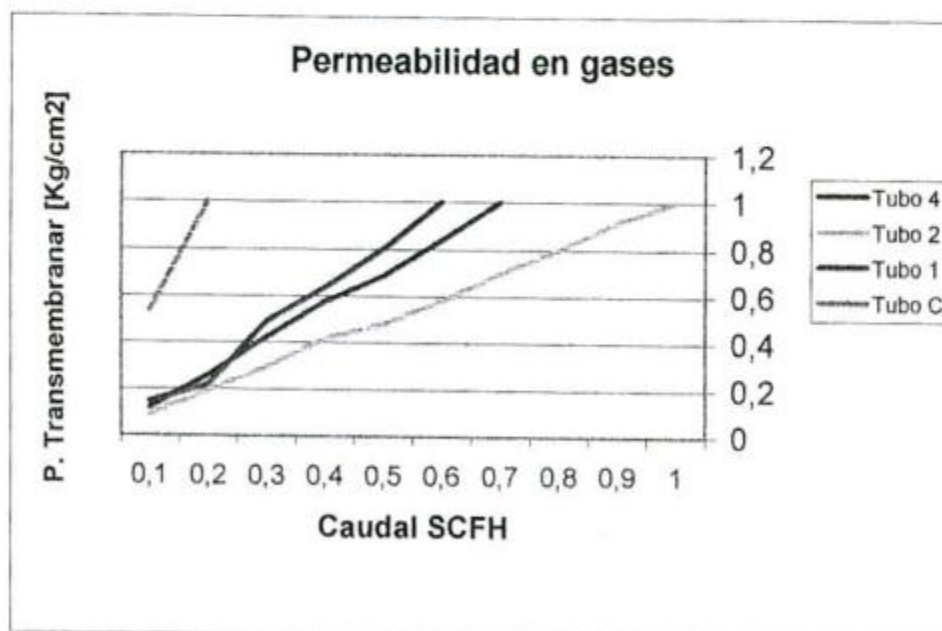
El programa de cocción fue el siguiente:

1. Una rampa hasta 600 °C a 60 °C/h .
2. Una rampa desde 600°C hasta la temperatura máxima fijada a 300 °C/h.
3. Una meseta de 120 min. en la temperatura máxima.
4. Una rampa descendente hasta 30°C a 30°C/h.

El tubo restante (tubo C) fue fabricado por slip casting con un slip cerámico comercial de caolín patagónico. La temperatura máxima de cocción fue de 950°C y el programa fue:

1. Una rampa hasta 600 °C a 60° C/h .
2. Una rampa desde 600°C hasta la temperatura máxima fijada a 300 °C/h.
3. Una meseta de 120 min. en la temperatura máxima.
4. Una rampa descendente hasta 30°C a 30°C/h.

A continuación se representan los resultados obtenidos:



Como puede observarse, se verifica una relación lineal entre ambas variables (Ley de Darcy para medios porosos). Además, a mayor temperatura de sinterización en los tubos de alúmina menor permeabilidad gaseosa y el tubo de caolín (tubo C) un mucho menos permeable que los de alúmina. Esto puede atribuirse a la existencia de una fase vítrea que se funde durante la cocción y rellena los espacios entre partículas.

Las siguientes experiencias de fabricación de tubos simples se realizaron únicamente con alúmina del tipo A2-G. Eventualmente se agregó para bajar la temperatura de sinterización y celulosa microcristalina o almidón de maíz con el objeto de crear porosidad. A continuación se presentan en forma tabular los resultados obtenidos en el resto de los tubos simples fabricados y el resultado de su caracterización y de su evaluación mediante los procedimientos detallados en el capítulo 3.

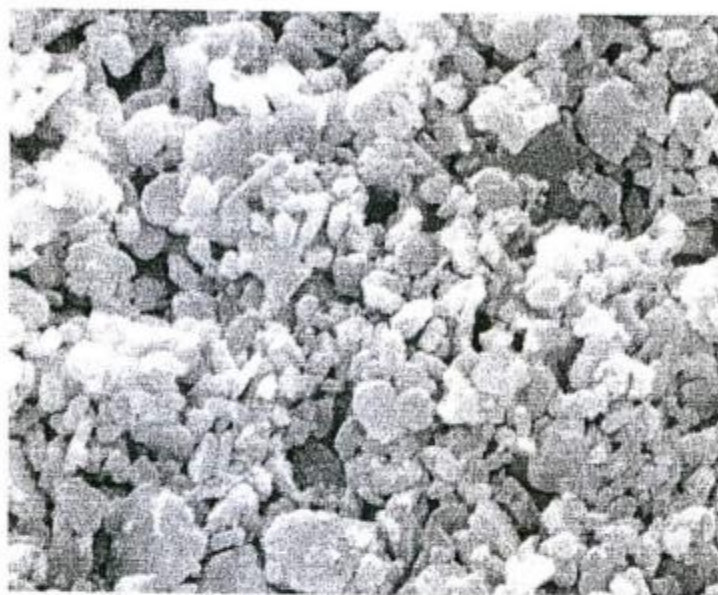
Exp. N°	Material	Temperatura de horneado [°C]	MTP [μm]	Permeabilidad específica [$\text{l x mm. / (bar. x m}^2 \text{ x h.)}$]	Ref./Obs.
1	A2-G	1500	0.71	1752	⁸
2	A2-G	1350	0.71	2628	⁹ Poca resistencia mecánica.
3	Barbotina comercial (porcelana).	950	0.97	274	¹²
4	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2	1000	0.53	1559	¹³ / La suspensión se dispersó en un molino de bolas durante 12 hs.
5	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2	1000	0.79	1533	¹³ / Material anterior sin dispersar
6	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2 + 7.5% en vol. de celulosa microcristalina.	1050	0.98	1916	²²
7	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2 + 11.35 % en vol. de celulosa microcristalina.	1050	1.28	2666	²³ / Poca resistencia mecánica.
8	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2 + 14.25 % en vol. de celulosa microcristalina	1050	1.77	2666	²⁴ / Poca resistencia mecánica.
9	A2-G + 1.5 % CuO_2 + 1.5% TiO_2 + 18.81 % en vol. de celulosa microcristalina	1050°C	6.3 (aprox.)		²⁵ / Muy débil.

Conclusiones

1. Alúmina A2-G no debe sinterizarse a menos de 1500°C ya que los tubos se rompen fácilmente (exp. 1 y 2).
2. La barbotina comercial, si bien arroja un MTP similar a la alúmina A2-G, tiene una permeabilidad mucho menor, lo que la hace inapropiada para los fines de este trabajo (exp. 3).
3. El agregado de CuO_2 y TiO_2 (ver Cap. 1.A.5 Sinterización en fase líquida) permite la obtención de estructuras resistentes y permeables a temperaturas de sinterización

relativamente bajas, lo cual tiene una gran importancia tecnológica. (exp. 4, 5, 6, 7, 8 y 9).

4. A mayores porcentajes de celulosa microcristalina como consumible se incrementa la permeabilidad, se baja el MTP y disminuye la resistencia mecánica hasta un punto en que los tubos se desmoronan dentro del horno (exp. 4, 5, 6, 7, 8 y 9). Las muestras muestran micrografías de dichos materiales.
5. La permeabilidad específica de los tubos simples en general es baja comparada con la de los filtros cerámicos comerciales bicapa debido al gran espesor de la capa filtrante que en los tubos simples es la pared misma de los tubos.



Micrografía 4020X. Exp. n° 6 de la tabla.



Micrografía 4020X. Exp. n° 7 de la tabla.



Micrografía 4020X. Exp. nº 8 de la tabla.



Micrografía 4020X. Exp. nº 9 de la tabla.

Esta técnica presentó para este trabajo las siguientes limitaciones:

- Se dificulta la utilización de partículas de alúmina mayores a $20\ \mu\text{m}$ (aproximadamente) por tener estas una gran velocidad de decantación dentro de la barbotina.
- No facilita la obtención de tubos con mas de un orificio (multicanal).

4.2 Tubos simples macroporosos por extrusión

Introducción

La extrusión, como método de conformación es ampliamente utilizado en la industria y por ello muy conocido en sus variables principales. Existe equipamiento estándar y es sumamente aplicable a una producción en serie.

En este trabajo la necesidad de fabricar los tubos por extrusión surge principalmente por la geometría de las membranas multicanal y es el método de conformación que resulta más apropiado.

Otra razón para elegir la extrusión, aún para la obtención de tubos simples, es el requerimiento de un material macroporoso de gran permeabilidad que exige la utilización de un importante porcentaje de partículas grandes (del orden de 100 μm). El método de slip-casting, es muy dificultoso ya que es prácticamente imposible lograr una suspensión lo suficientemente homogénea durante la formación de la pared por la gran velocidad de sedimentación de las partículas dentro de la barbotina.

En la metodología de extrusión de tubos es de vital importancia la masa a obtener la cual debe cumplir con:

- Tener suficiente plasticidad: Por plasticidad se entiende la capacidad de la masa de deformarse plásticamente sin presentar grietas o discontinuidades en las zonas sometidas a esfuerzos de tracción durante el conformado. Una idea aproximada de esta propiedad surge de comprimir una esfera de masa entre dos puntos diametralmente opuestos y observar hasta que punto es posible deformarla sin que aparezcan grietas.
- Tener la propiedad de fluir dentro del cilindro de extrusión y más aún a través de la boquilla o matriz, que es la que determina la geometría de la sección final del tubo. Esta propiedad fue crítica durante las experiencias por la necesidad de utilizar dispositivos de extrusión manuales y no poder ejercer grandes presiones.
- Luego de extrusada la pieza, la masa aún húmeda debe conservar la forma obtenida, sin presentar una tendencia al ovalamiento de los tubos.
- Una vez seca la pieza ("en verde"), esta debe tener una resistencia suficiente como para manipularla.
- Una vez horneada la pieza, debe tener una combinación apropiada entre resistencia mecánica y permeabilidad.

Materiales utilizados y su efecto sobre las propiedades de la masa y el material terminado

El desarrollo de las distintas composiciones utilizadas en este trabajo se realizó sobre la base de la experiencia de la Unidad de Actividad Combustibles Nucleares (CNEA) en el tema.

Se ensayaron distintas combinaciones de los materiales disponibles y los resultados permitieron evaluar los efectos de cada componente en las propiedades de la masa para extrudar y del material terminado.

Los resultados y conclusiones de estos ensayos fueron las siguientes:

- Alúmina tabular: Las partículas de este material tienen un tamaño de entre 30 y 150 μm . Aproximadamente un 80% de las partículas está entre 50 y 100 μm . Las partículas tienen forma de "tabletas" y no sinterizan, es decir, no aportan a la cohesión necesaria entre unas y otras. El tamaño, la forma de tabletas y la disposición desordenada de las partículas en el material tiene un efecto positivo sobre la porosidad y la permeabilidad. Por las mismas razones, su efecto sobre la plasticidad de la masa es negativa y no fue

posible obtener una masa plástica sin recurrir a los otros polvos de alúmina de menor tamaño de partícula que, además de aportar plasticidad a la masa, aportan por ser sinterizables cohesión entre las partículas en el material terminado. La alúmina tabular fue en muchos casos tamizada con el objeto de ensayar la influencia del tamaño de estas partículas sobre las distintas propiedades. Así, se denominó a estos cortes agregando a la denominación abreviada (Tab) el número mesh de los tamices entre los cuales quedó el polvo en el proceso de tamizado. Por ejemplo Tab30/52 indica la fracción de alúmina tabular que pasó a través del tamiz 52 mesh y fue detenida por el tamiz 30 mesh.

- Alúmina A1 y A2 de ALCOA Corp. (unground): Cumple funciones similares a la alúmina tabular, aunque la forma de sus partículas es diferente.
- Alúmina APA 0.5: Este material no aporta macroporosidad por su tamaño de partícula promedio de 0.3 μm . Por el contrario y por la misma razón, contribuye en gran medida sobre la plasticidad de la masa y sobre la resistencia del material terminado, ya que es posible alcanzar altas densidades a temperaturas del orden de lo 1540°C.
- Alúmina A2-G (ALCOA Corp.): Este material tiene un efecto similar al anterior y fue utilizado fundamentalmente por tener un costo muy inferior y por disponer de mayor cantidad. El tamaño medio de partícula es 5 μm .
- Dextrina: Este material orgánico se utilizó disuelto al 20% en peso en agua desmineralizada y cocido. Tiene fundamentalmente tres efectos: Aporta plasticidad y fluidez a la masa, aporta resistencia en verde y, por ser un consumible en el horno, aporta porosidad al material terminado.
- Vaselina industrial: Su aporte tiene que ver fundamentalmente con la fluidez de la masa dentro del dispositivo de extrusión. Por otra parte, facilita la operación de amasado por contribuir a que la masa no se pegue a las paredes del recipiente.
- Óxidos auxiliares: En algunos casos, el agregado en pequeñas proporciones (2%+2%) de TiO_2 y CuO_2 , posibilita la sinterización del material a temperatura inferiores a 1200°C, lo cual puede ofrecer grandes ventajas tecnológicas (ver I.A.5. Sinterización en Fase Líquida).
- Celulosa microcristalina: Se utilizó el producto Avicel ph 105 (FMC Corporation) cuyo tamaño medio de partícula es de 20 μm Este material orgánico aporta plasticidad a la masa y porosidad al material luego de horneada la pieza.
- Alcohol polivinílico: Cumple dos funciones, fundamentalmente aporta resistencia mecánica a la pieza en verde. También aporta plasticidad a la masa, la cual es necesaria para la extrusión. Si bien no es su función principal, debe tenerse en cuenta que aporta porosidad al material terminado, como todos los aditivos que se descomponen o se queman durante el horneado.
- Almidón de maíz: Se lo utilizó en algunos casos como reemplazo del Avicel. El tamaño de partícula es del orden de los 30 μm .
- Esmalte para 1020 °C: Se trata de un polvo comercial utilizado para esmaltar piezas cerámicas. Este material no fue caracterizado químicamente y se lo utilizó en algunos casos como ligante entre las partículas de alúmina horneando las piezas a baja temperatura (1100 °C) (ver I.A.5. Sinterización en Fase Líquida).

Estructura resultante

El objetivo de obtener un material macroporoso se consiguió mediante la utilización mayoritaria de partículas grandes (50-150 μm), partículas consumibles como la celulosa para generar porosidad y alúminas sinterizables como la A2-G y la APA-05 como elementos de cohesión. La siguiente figura ilustra el tipo de estructura que se obtuvo por combinación de dichos materiales.

10 μm

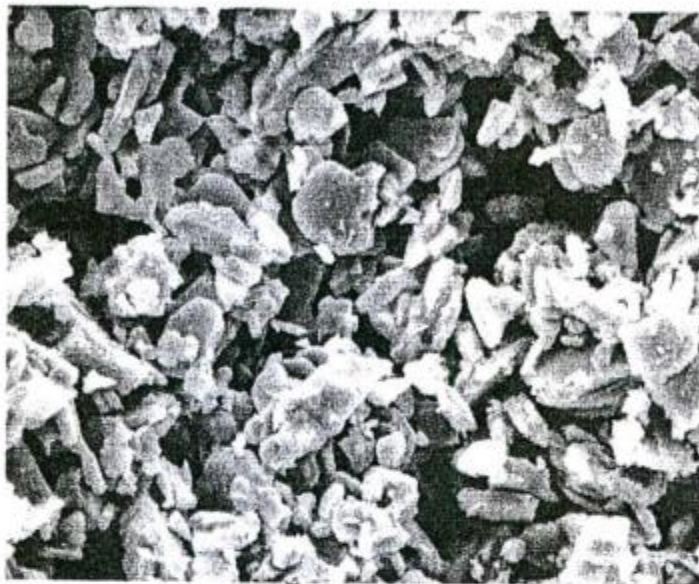
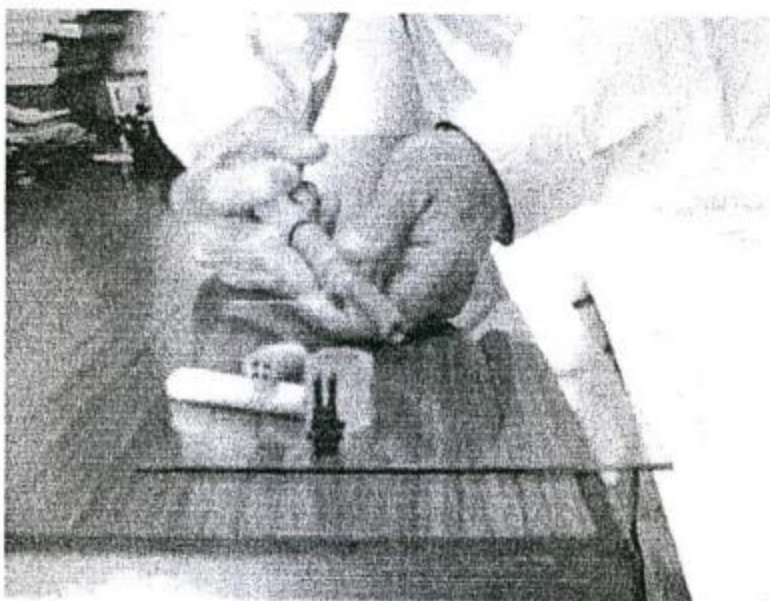


Figura 4.2.1 Micrografía SEM 1000X

Fabricación de los tubos

Se mezclaron los componentes de la masa en un recipiente y se procedió a la mezcla primero y luego al amasado manual de la masa.

En esta etapa, el contenido de humedad de la masa, teniendo en cuenta que se utilizó un dispositivo manual, resultó crítico ya que en el caso de excesiva cantidad de agua la masa es mas extrudable pero los tubos se deforman por su propio peso antes de empezar a secarse. En el caso de ser insuficiente la humedad de la masa empeora la plasticidad y es posible que la fuerza de extrusión disponible sea insuficiente para extrusar la pieza. Se humedeció la masa mediante agregados de agua desmineralizada y se corrigieron los excesos mediante la deshidratación que se produce durante el amasado.



A través del proceso de extrusión se fabricaron aproximadamente 70 tubos simples. Las dimensiones aproximadas de los mismos fue:

Largo = 90 ± 10 mm.

Diámetro externo = 11 ± 0.2 mm.

Diámetro interno = 5.5 ± 1 mm.

La sinterización se realizó según el siguiente programa:

1. Una rampa hasta 600 °C a 60 °C/h.
2. Una rampa desde 600°C hasta la temperatura máxima fijada a 300 °C/h.
3. Una meseta de 120 min. en la temperatura máxima.
4. Una rampa descendente hasta 30°C a 30°C/

Los métodos de caracterización utilizados según el caso fueron:

- Permeabilidad específica con agua desmineralizada a temperatura ambiente.
- Máximo tamaño de poro (MTP) por aplicación de la norma ASTM 316/86.
- Distribución de tamaño de poro según la misma norma.

Los ensayos siempre fueron realizados cerrando uno de los extremos del tubo y provocando una presión interna mayor que la presión atmosférica de modo de generar un flujo de adentro hacia fuera del tubo que será función de la presión diferencial, la permeabilidad del material, el espesor de la pared del tubo y sus dimensiones.

En algunos casos se trabajó con segmentos de estos tubos con el propósito de que los valores de los caudales a medir estuviesen dentro del rango de los equipos de medición disponibles. Siempre los valores de permeabilidad específica tuvieron en cuenta el cambio en la superficie de filtrado a los efectos de comparar resultados.

El siguiente gráfico representa una distribución parcial de tamaño de poro (DTP) de unos de estos tubos. Puede observarse que el máximo tamaño de poro (MTP) es de 13 μm .

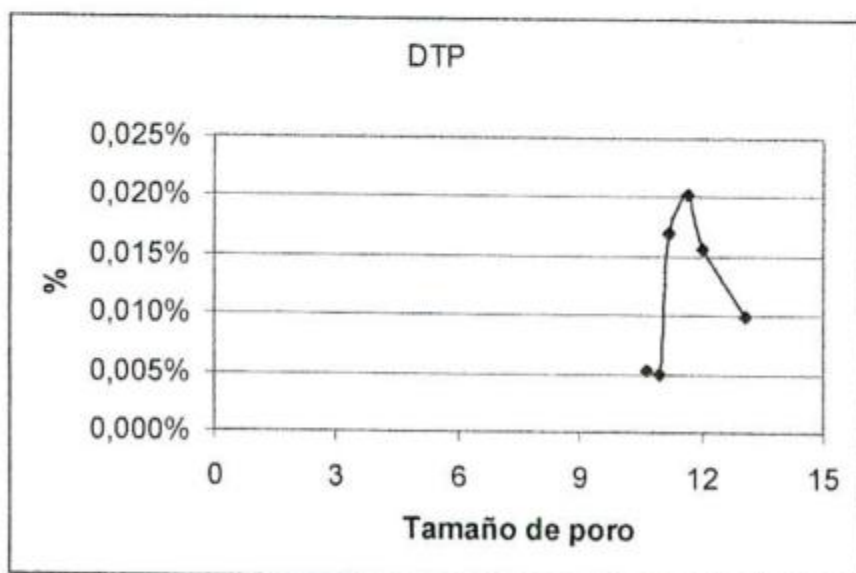


Gráfico 4.2.1 DTP parcial de un tubo soporte característico (ref.53)

Resultados

Los resultados obtenidos que se consideran mas ilustrativos se presentan en la tabla de la siguiente página.

La siguiente figura muestra micrografia de un material soporte (referencia 51 de la tabla) donde puede verse el modo en que una fase vítrea une entre sí las partículas de alúmina.

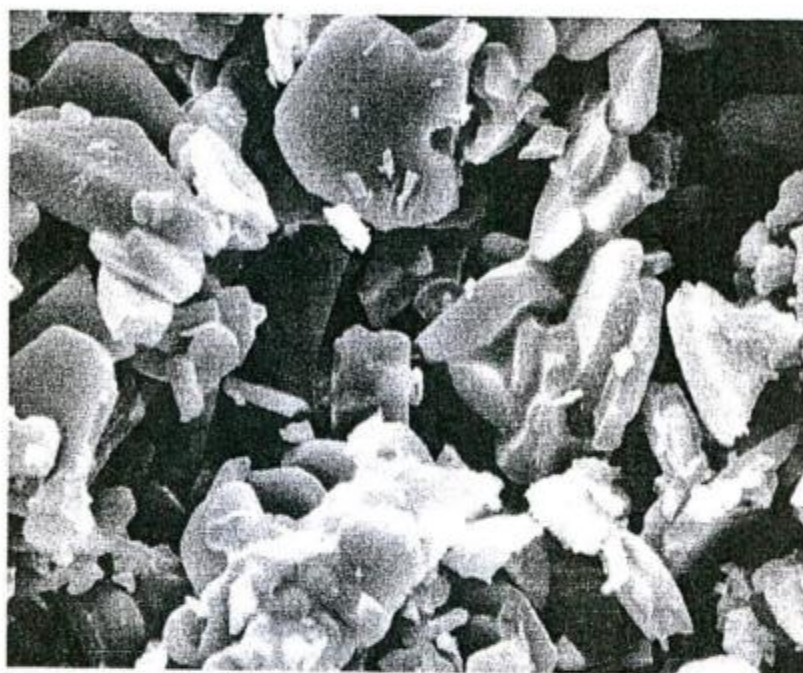


Figura 4.2.2: Micrografía 200X del material al que corresponde la ref.51 de la tabla

Conclusiones

De los datos obtenidos puede rescatarse lo siguiente:

1. La permeabilidad específica del material obtenido es en algunos casos comparable a la de los materiales obtenidos por slip casting pero en otros en entre 100 y 200 veces mas grande.
2. El máximo tamaño de poro ($13\ \mu\text{m}$) (ver fig. 4.2.1) hace que pueda pensarse en depositar sobre la superficie de los tubos una capa activa de partículas cuyo tamaño medio es del orden de $5\ \mu\text{m}$.
3. Es posible obtener tubos que combinen alta permeabilidad con una buena resistencia mecánica para los fines perseguidos.
4. La morfología de la alúmina tabular permite obtener buenos valores de permeabilidad. Incluso cuando es molida no requiere otros polvos de menor tamaño de partícula (si se agregan aditivos cerámicos que ligen las partículas) y se obtienen materiales de muy buenas propiedades.
5. Es posible la utilización de esmaltes o vidrios para ligar a baja temperatura partícula a las partículas de alúmina. Esto puede tener grandes ventajas tecnológicas, aunque para la construcción de estos filtros debería evaluarse la resistencia química de estos materiales a los lavados ácidos y cáusticos y a los solventes.

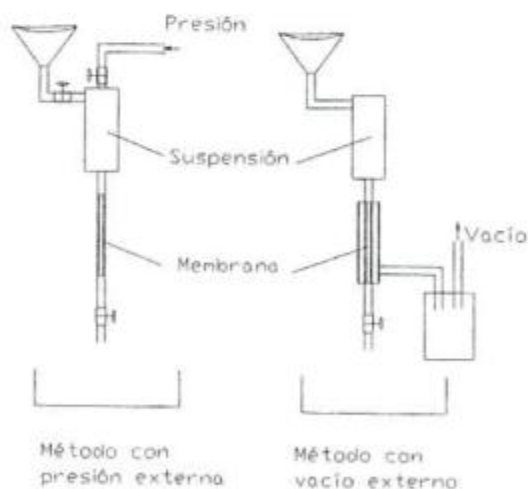
4.3 Obtención de tubos multicanal

La obtención de estas geometrías surge de la necesidad de obtener la mayor superficie de contacto posible entre el líquido a filtrar y la capa filtrante. Se fabricaron durante este trabajo los dispositivos de extrusión (cilindro y pistón) y las matrices necesarias para la obtención de filtros de 7 canales de 6 mm y otros de 19 canales de 4 mm. Se extrusaron los tubos soporte y se depositó sobre las superficies interiores capas filtrantes. Para los ensayos de este trabajo estos filtros no fueron utilizados.

4.4 Depósito de las capas activas sobre el material soporte

Una vez obtenidos los tubos de material macroporoso, se depositaron capas de alúmina A2-G y de alúmina APA-05. La metodología general fue la de preparar una suspensión del polvo cerámico, en general en concentraciones del 10% al 30% en peso y, del mismo modo en que en el proceso de slip-casting se aprovecha la porosidad del yeso para formar una capa sobre la pared del molde, se utilizó la porosidad del tubo soporte para formar una capa sobre el mismo. Este método es conocido como dip-coating y consiste básicamente en sumergir el tubo en la suspensión durante un tiempo determinado permitiendo que durante la absorción el líquido el polvo cerámico suspendido forme una capa mas o menos compacta. El espesor de dicha capa debe controlarse con el tiempo de inmersión, la concentración del polvo cerámico en la misma y con el agregado de otros elementos que puedan demorar el proceso para hacerlo mas controlable y eventualmente cumplir la función de binder de baja temperatura.

En cuanto al proceso de formación de la capa se logró un mayor control del crecimiento de la misma utilizando suspensiones diluidas y forzando el proceso manteniendo una diferencia de presión entre ambos lados del tubo soporte, aplicando presión positiva o en su defecto vacío de uno de los lados. Cuando se optó por esta variante del proceso debió tenerse la precaución de mantener una presión transmembrana durante el vaciado del interior del tubo, ya que una vez que el material soporte está colmado de agua la capa formada pierde cohesión y tiende a lavarse cuando se retira el líquido. El siguiente dibujo ilustra el método en sus dos variantes.



Cabe destacar que la aplicación de capas de APA-05 se realizó depositando previamente una capa de A2-G como capa soporte sobre el material macroporoso.

La siguiente ilustración es una micrografía de un recubrimiento de alúmina A2G (vista superior).

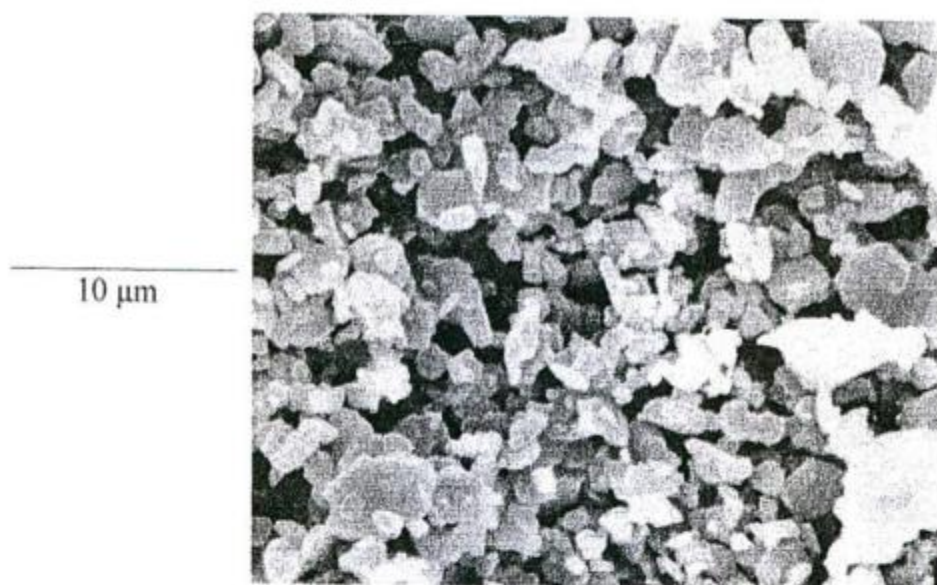


Figura 4.4.1 Vista superior de un recubrimiento de alúmina (SEM 4020X)

Las capas pueden ser aplicadas sobre la superficie interior de los tubos o sobre la exterior. La siguiente ilustración es una micrografía de una capa externa de alúmina A2G de 60 μm de espesor aproximadamente.

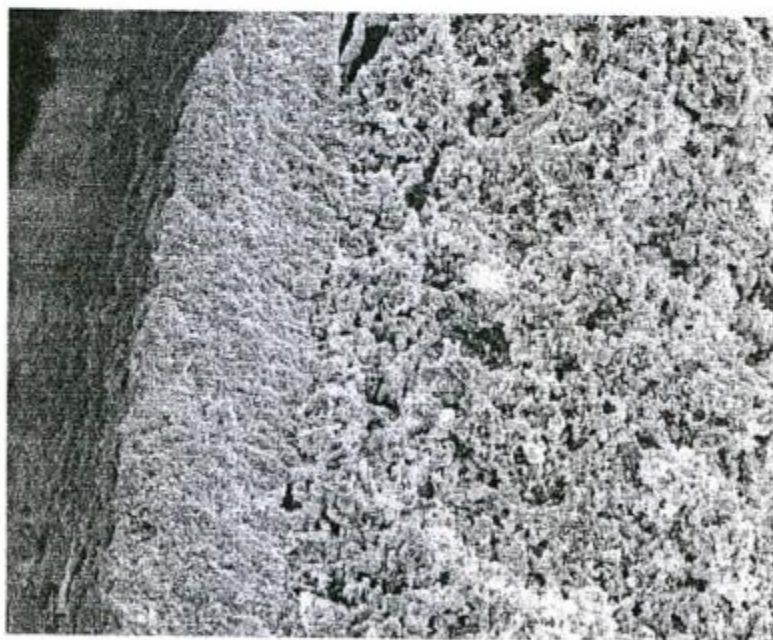


Figura 4.4.2 Corte de un recubrimiento externo de aproximadamente 60 μm

La figura 4.4.3 muestra una capa interna depositada sobre un tubo macroporoso.



Figura 4.4.3 Capa depositada sobre la cara interna del tubo macroporoso

La figura 4.4.4 muestra un recubrimiento de alúmina APA 0.5 hecho sobre un recubrimiento del material soporte con alúmina A2-G.



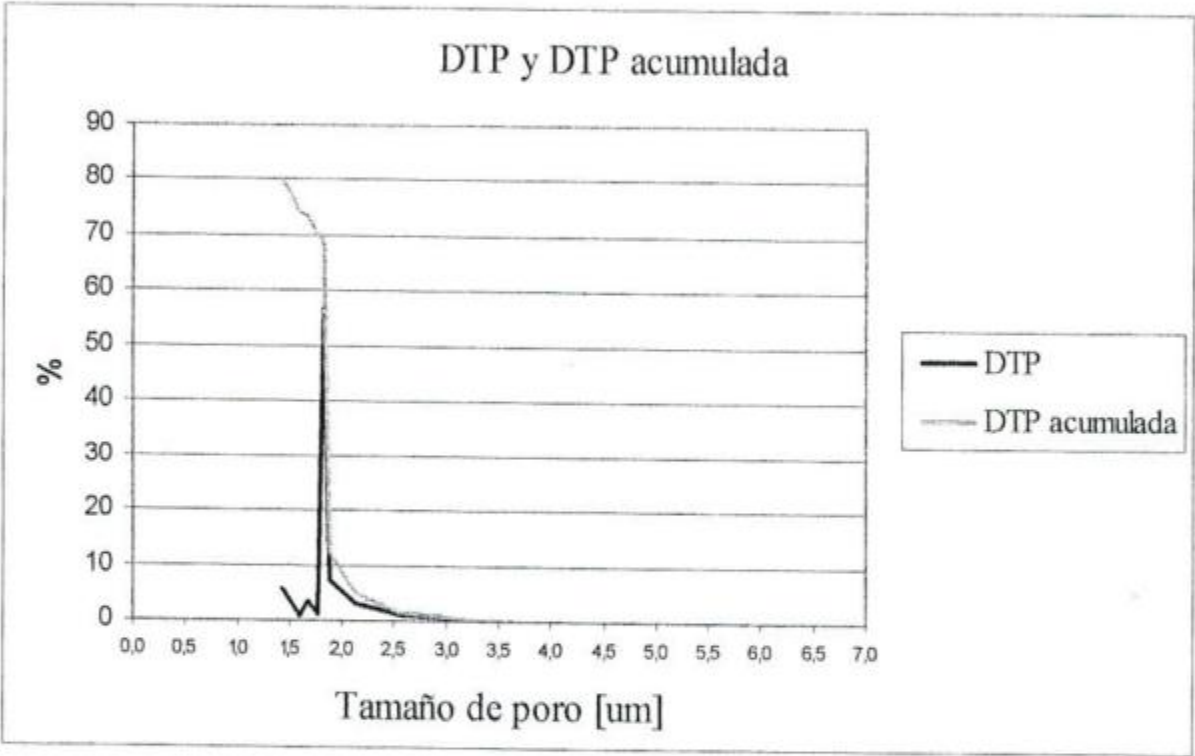
Fig. 4.4.4 Micrografía 10.000 X de un recubrimiento de APA 0.5 sinterizado a 1400°C.

Recubrimientos realizados y resultados

Se presentan a continuación las composiciones y las temperaturas de sinterización de algunos recubrimientos realizados. En cada caso se detalla el tubo soporte sobre el que fue depositado según el cuadro del punto anterior. El espesor de las capas fue controlado a través del tiempo de aplicación pero fue afectado en cada caso por la permeabilidad y la porosidad del material soporte. Las capas obtenidas fueron observadas por microscopía óptica y puede adoptarse un espesor medio de 100 μm aproximadamente.

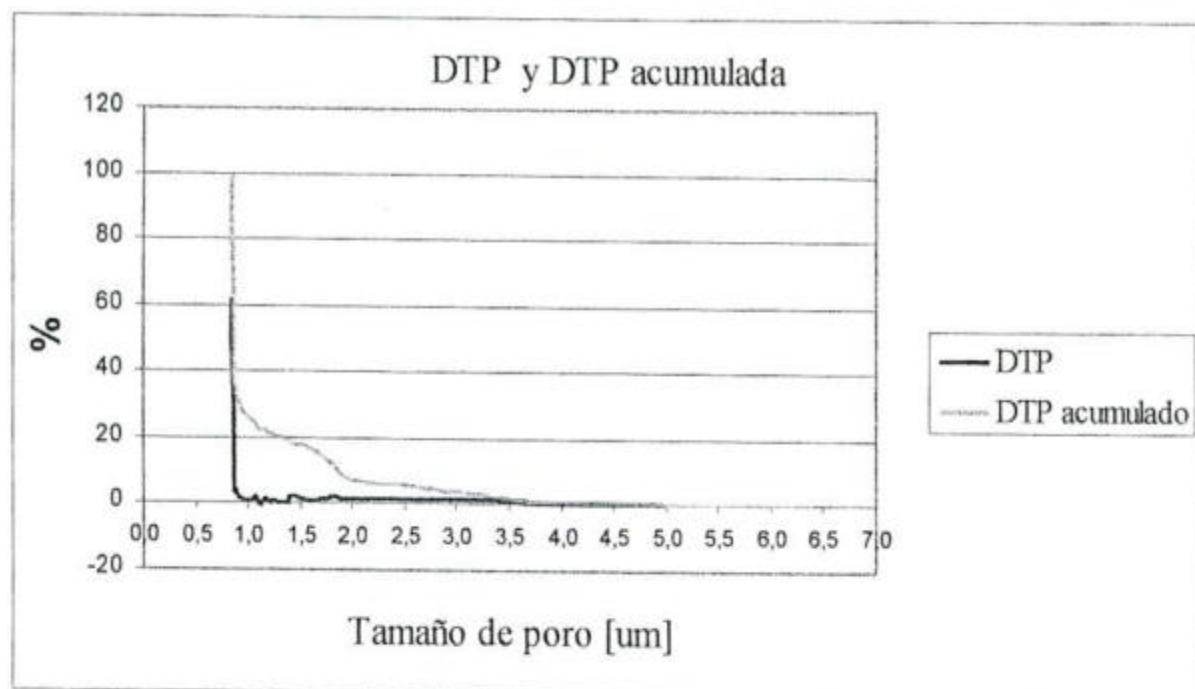
A.

	Peso	Composición
	[gr]	porcentual
A2-G	6,5	80,7%
Esmalte 1020°C	1,55	19,3%
Agua	32,2	
Temp. Sinterización	1100°C	
Tubo soporte	Ref. s51	
Perm específica [l.mm/h.m2.bar]	11827	



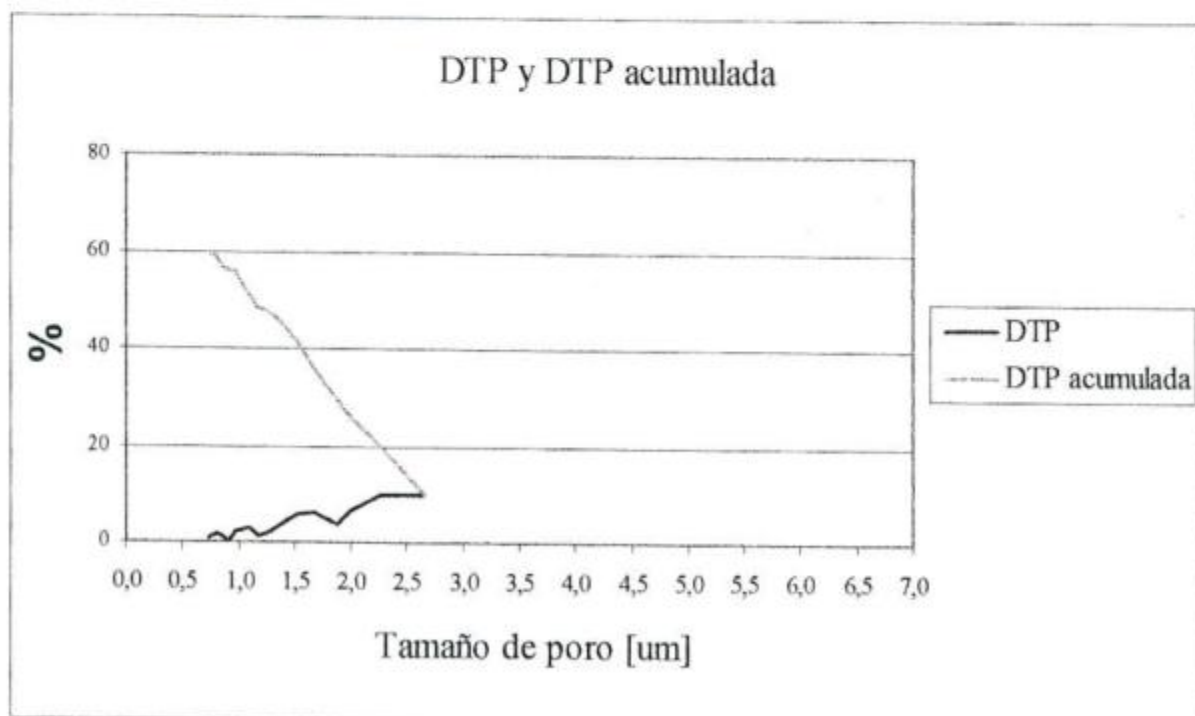
B.

	Peso	Composición
	[gr]	porcentual
A2-G	6,5	90,9%
Esmalte 1020°C	0,65	9,1%
Agua	28,6	
Temp. Sinterización	1100°C	
Tubo soporte	Ref. s51	
Perm específica [l.mm/h.m2.bar]	7860	



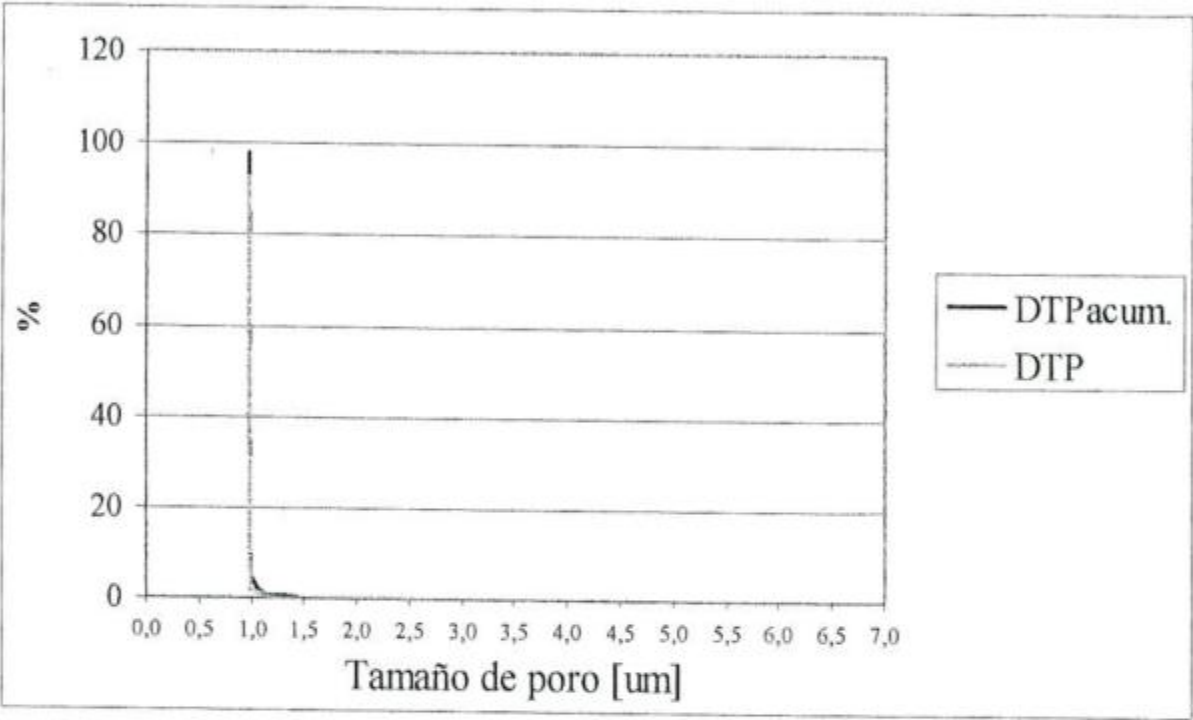
C.

	Peso	Composición
	[gr]	porcentual
A2-G	6,50	100,0%
Agua	26,00	
Temp. Sinterización	1450°C	
Tubo soporte	Ref. s47	



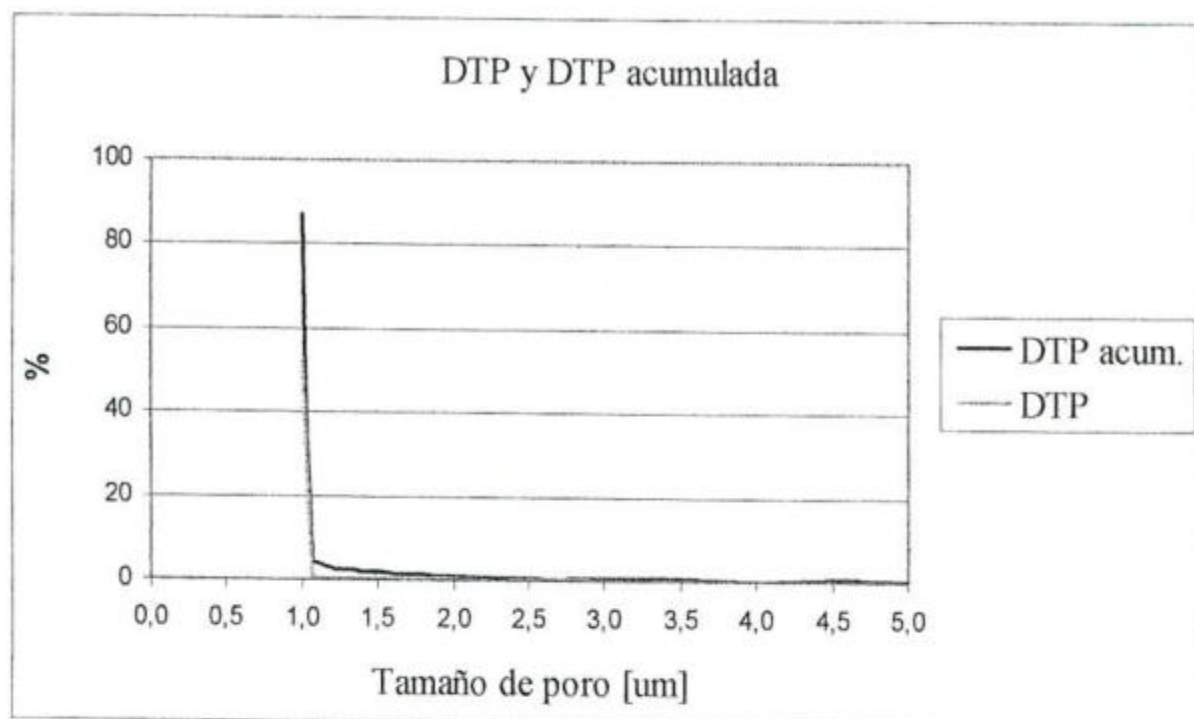
D.

	Peso	Composición
	[gr]	porcentual
A2-G	6,5	100%
Agua	26	
Temp. Sinterización	1500°C	
Tubo soporte	Ref. s54	
Perm específica		
[l.mm/h.m2.bar]	8230	



E.

	Peso	Composición
	[gr]	porcentual
A2-G	6,5	97%
CuO2	0,0975	2%
TiO2	0,0975	2%
Agua	26,78	
Temp. Sinterización	1100°C	
Tubo soporte	Ref. s53	
Perm específica		
[l.mm/h.m2.bar]	9065	



Conclusiones

1. En muchos casos se obtienen distribuciones de tamaño de poro (DTP) bastante monodispersas alrededor de un valor medio que para la alúmina A2-G es del orden de 1 μm .
2. Algunos de los recubrimientos presentan pequeñas fracciones de sus poros cuyo tamaño puede triplicar ese número. Esto último podría considerarse una característica no deseable.
3. La granulometría de los polvos que se agregan al polvo principal (A2-G) puede afectar la DTP de la capa filtrante (casos A. y B.).

5. ENSAYOS DE FILTRACIÓN

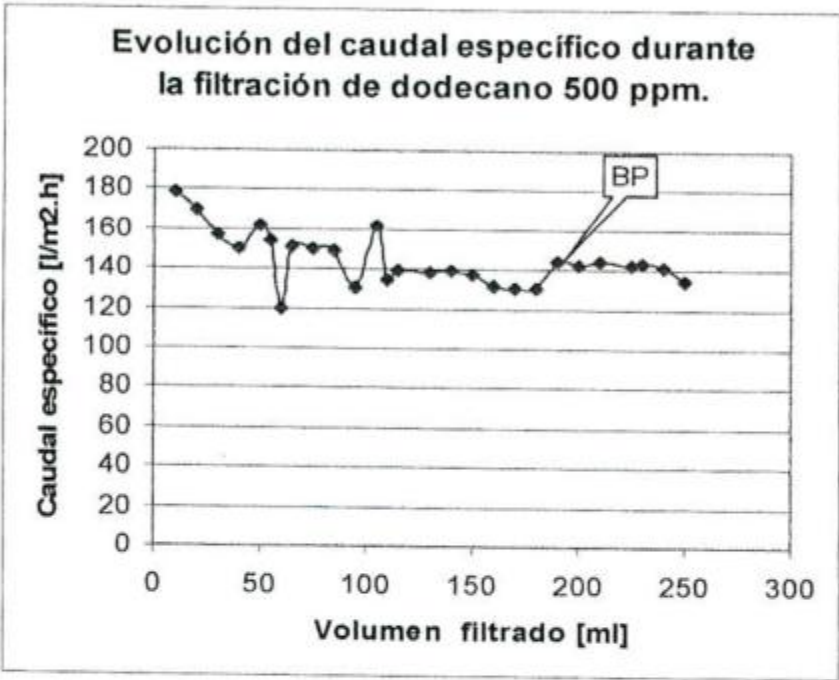
5.1. Introducción

A lo largo de este trabajo se hicieron sucesivos ensayos de filtración. Para cada tipo de tubo que en cada etapa se construyó, se realizó un ensayo para evaluar si sus prestaciones estaban acordes al objetivo de esta tesis y si los avances pretendidos, se validaban experimentalmente.

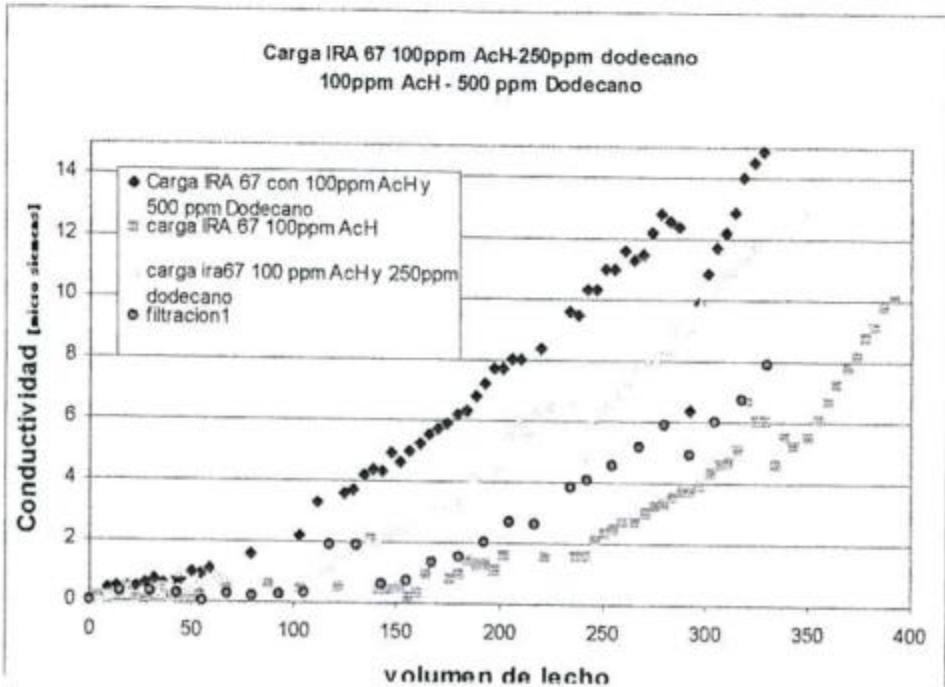
5.2. Condiciones y resultados de los ensayos

Ensayo n°1

Filtro: Tubo de alúmina hecho por slip casting (4.1, ref.8).
MTP: 0.7 μm .
 $\Delta p = 0.2 \text{ Kg/cm}^2$
Velocidad lineal del fluido dentro de la membrana = 0.23 m/s
Back pulse: 3 Kg/cm^2 durante 5 s.
Emulsión: 500 ppm de dodecano (2 litros) agitado 30 min. a alta velocidad.
Agitador Decalab.



La concentración de dodecano en el filtrado se evaluó agregándole ácido acético como trazador y pasándolo luego por una resina IRA 67 midiendo la evolución de la conductividad eléctrica (ver 3. Métodos de Caracterización y Evaluación). Para esto la curva obtenida se graficó junto a otras de concentraciones conocidas con el objeto de estimar dicha concentración.



Ensayo n°2

Filtro: 4 tubos en serie de alúmina hecho por slip casting (4.1, ref.13).

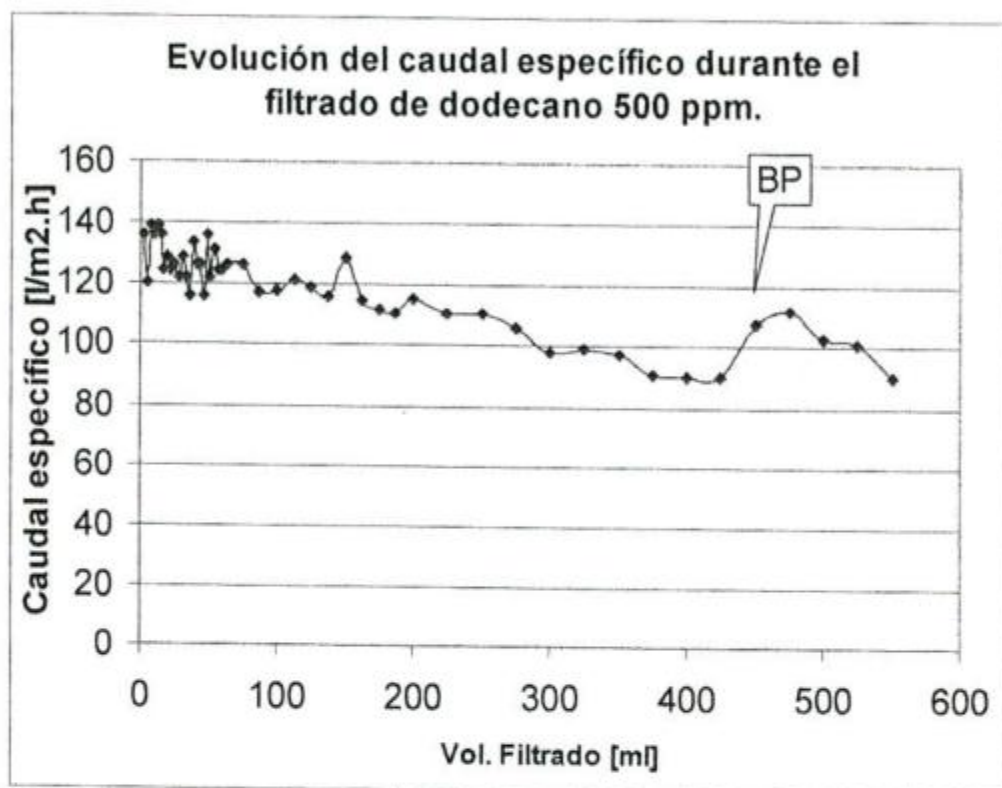
$\Delta p = 0.2 \text{ Kg/cm}^2$

Velocidad lineal del fluido dentro de la membrana = 0.23 m/s

Back pulse: 3 Kg/cm^2 durante 5 s.

Emulsión: 500 ppm de dodecano (2 litros) agitado 30 min. a alta velocidad.

Agitador Decalab.



Ensayo nº3

Filtro: Un tubo de alúmina hecho por slip casting (4.1, ref.22).

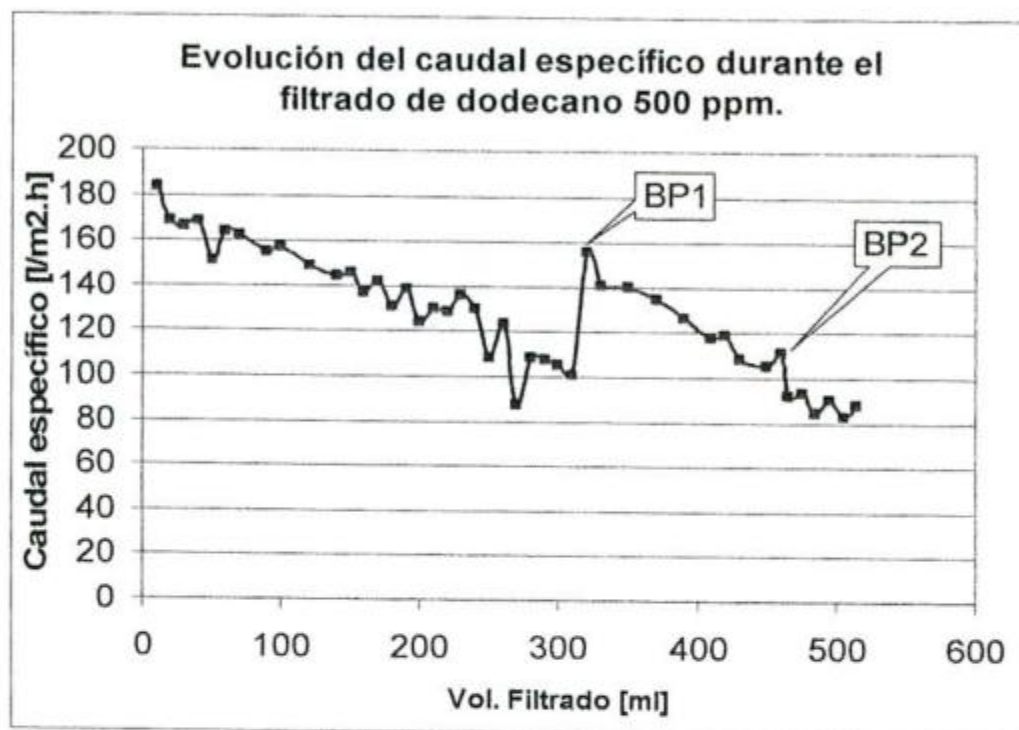
$\Delta p = 0.2 \text{ Kg/cm}^2$

Velocidad lineal del fluido dentro de la membrana = 0.23 m/s

Back pulse: 3 Kg/cm^2 durante 5 s.

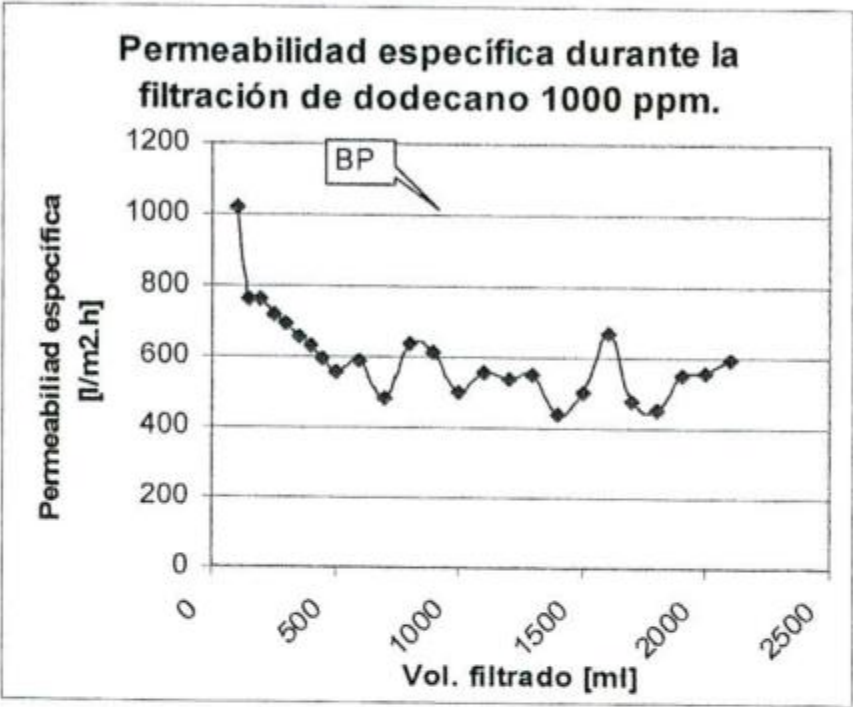
Emulsión: 500 ppm de dodecano (2 litros) agitado 30 min. a alta velocidad.

Agitador Decalab.

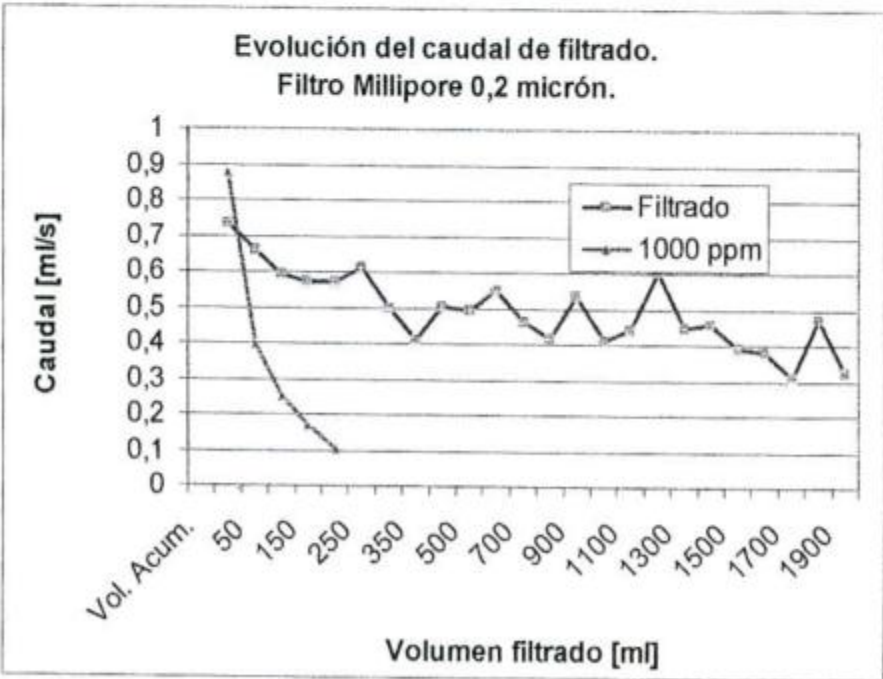


Ensayo nº4

Filtro: Un tubo de alúmina bicapa hecho por extrusión (4.4 caso A).
 $\Delta p = 0.2 \text{ Kg/cm}^2$
Velocidad lineal del fluido dentro de la membrana = 0.23 m/s.
Back pulse: 3 Kg/cm² durante 5 s.
Emulsión: 500 ppm de dodecano (2 litros) agitado 30 min. a alta velocidad.
Agitador Decalab y sonicado 20 min.



El método utilizado en este ensayo para evaluar la efectividad del filtrado fue el de comparar el comportamiento del filtrado y de la suspensión original en una operación de filtrado a través de un filtro Millipore de 0.2 µm.



Ensayo de filtración nº4. Evaluación de la efectividad.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a la experiencia recogida durante el desarrollo de los filtros y a los resultados obtenidos en los ensayos de filtración pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- 1) **Respecto de los resultados de los ensayos de filtración:** Es posible el tratamiento de aguas contaminadas con aceites por medio del filtrado con materiales cerámicos porosos. Los ensayos demuestran que el comportamiento de los líquidos antes y después del filtrado con las membranas construidas varía sustancialmente. En el Ensayo nº4 del Cap. 5 puede verse de que modo un pretratamiento de microfiltrado alargaría la vida útil de los filtros de menor tamaño de poro dispuestos aguas abajo. En el Ensayo nº1 del mismo capítulo pueden observarse también las ventajas cuando aguas abajo se tratara a los líquidos con resinas de intercambio iónico. Del ensayo nº1 de la pag. 68 puede estimarse que en el filtrado final la concentración de dodecano es del orden de los 100 ppm. Incluso a través de la inspección visual de la turbidez de la muestras del permeado y su comparación con suspensiones tituladas, puede estimarse la concentración de dodecano en menos de 50 ppm (ensayo nº4, pag. 71). Dicho método comparativo permite apreciar diferencias de concentración de 25 ppm.
- 2) **Respecto de la forma de las membranas:** La geometría cilíndrica presenta ventajas sobre la geometría plana ya que
 - i) Pueden obtenerse tubos por los métodos de slip-casting y extrusión. Incluso por este último método pueden obtenerse filtros con varios canales de modo de aumentar la superficie de contacto con el líquido a filtrar.
 - ii) Las técnicas de sujeción de las membranas se ven facilitadas por permitir el uso de mangueras, abrazaderas, o rings, tubos, etc., de amplia disponibilidad en el mercado.
 - iii) Pueden aplicarse grandes diferencias de presión (de afuera hacia adentro del tubo) sin que se generen esfuerzos circunferenciales de tracción sobre el material cerámico. Esto es particularmente importante cuando se realizan limpiezas de la membrana por medio de retrolavados o back-pulse.
 - iv) Facilitan el empleo de la filtración cross-flow ya que es relativamente sencilla la creación de un flujo líquido por dentro o por fuera de las membranas tubulares que demore el taponamiento de los poros.
- 3) **Respecto de los materiales empleados:** La mejor combinación entre resistencia mecánica (del material soporte y de la capa filtrante) y cualidades como filtro se obtuvo con alúmina sinterizada a temperaturas mayores de 1500°C. Aún así pudo obtenerse membranas bicapa mediante la sinterización en fase líquida de la misma alúmina (ver Cap.1.A.5) o el agregado de esmaltes a temperaturas inferiores a 1200°C. Si bien la resistencia mecánica de las capas filtrantes obtenidas es inferior a las de alúmina pura, durante los ensayos de filtrado se comportaron en forma satisfactoria (no se deterioraron).
- 4) **Respecto de los métodos de caracterización:** La norma ASTM 316/86 resultó de gran utilidad para determinar el máximo tamaño de poro (MTP) y la distribución de tamaño de poros (DTP). Las mediciones resultaron consistentes con las micrografías de los materiales y con los resultados de los posteriores ensayos de filtración. Hay que resaltar que además de sus aplicaciones de laboratorio, la norma es de gran utilidad en los procedimientos de control de calidad y en la detección de averías o desgaste de las membranas en los sistemas ya instalados.

- 5) **Respecto de los métodos de conformación empleados:** La extrusión resultó ser la única que permitió el empleo en los materiales de partículas cerámicas de tamaños mayores que $30\mu\text{m}$ (de gran velocidad de sedimentación). Además es la única (de las ensayadas en este trabajo) que permite la obtención de membranas multicanal.
- 6) **Respecto del método de deposición de la capa filtrante:** El método empleado (en sus diferentes variantes) permitió la obtención de capas continuas. Aún así, el espesor de la capa depende de variables tales como el tiempo de formación de la capa, la presión aplicada, la permeabilidad del material soporte, la concentración de la suspensión, etc., por lo que todas estas variables deben ser controladas si se quiere obtener un espesor determinado. En este trabajo esto no se logró debido fundamentalmente a que no se utilizó un material soporte en forma sistemática sino que se probaron diferentes materiales para los tubos soporte (macroporosos) con diferentes permeabilidades.

7. BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 1

1. Kirk-Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, 1991
2. Jeffrey Mueller, Yanwei Cen, Robert H. Davis, "Crossflow microfiltration of oily water", Journal of Membrane Science, vol 127, 1997.
3. Neena Pradhan tirmizi, Bhavani Raghuraman, and John Wiencek, "Demulsification of water-oil-solid emulsions by hollow-fiber membranes, AIChE JOURNAL, vol 42, May 1996.
4. Ley de Darcy para dispersiones acuosas
6. Millipore Corporation. Purificación de agua. Principios básicos. Francia: Millipore Corporation. 1996.
7. W. F Smith. Fundamentos de la Ciencia y Tecnología de Materiales. 2da. Edición. Madrid. McGraw-Hill; 1996.
8. Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra. Sinterización. www.tecnum.es 2005.

Capítulo 3

1. A. B. Koltuniewicz; R.W. Field; T.C. Arnot. Cross Flow and dead end microfiltration oily water emulsions Part I: Experimental study and analysis of flux decline. Journal of Membrane Science 102, 1995, 193-207.